



Serviço Público Federal Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE NANOTUBOS DE Ti/TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM FOTOELECTROCATÁLISE

Ana Paula Pereira da Rosa

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Jr

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marly Eiko Osugi

Campo Grande – 2012



Serviço Público Federal Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE NANOTUBOS DE Ti/TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM FOTOELECTROCATÁLISE

Ana Paula Pereira da Rosa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - Nível de Mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Jr
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Marly Eiko Osugi

Campo Grande - 2012

“Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Ana Luíza, que com todo amor e carinho moldaram meu caráter e me ajudaram a chegar até aqui. Às minhas irmãs, Cristiane e Andréa, pelo amor, apoio e incentivo em todos os momentos. Ao meu marido, Guaracy, por todo amor, dedicação e compreensão nas horas difíceis, e aos meus sobrinhos, Paulo Henrique, Laura e Anthonia, de onde tiro forças para seguir em frente quando tudo parece difícil e escuro. Amo muito vocês”.

Agradecimentos

Ao professor Dr. Amilcar Machulek Junior e a professora Dra. Marly Eiko Osugi, pela paciência, orientação e esclarecimentos durante o período de mestrado.

Ao professor Dr. Samuel Leite de Oliveira, do Departamento de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, pela viabilização de algumas medidas.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, que com seus ensinamentos contribuíram para minha formação.

Aos colegas de grupo de pesquisa Ana Paula Floriano Santos, Genilson Reinaldo da Silva, Dayana Doffinger Ramos e Fábio Gozzi, pelo apoio e amizade durante este período, especialmente ao colega Rodrigo Pereira Cavalcante, que esteve ao meu lado desde os primeiros momentos da pesquisa.

Aos companheiros de jornada do laboratório de pesquisa 6, que estiveram sempre presentes e, de uma forma ou outra, auxiliaram o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Epígrafe

“Pedras no meu caminho? Guardo todas... um dia construirei um castelo...”

Fernando Pessoa

Resumo

Este estudo teve por objetivo a síntese e caracterização de eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, com área superficial de 11,2 cm², visando aplicação em fotoeletrocatalise. Foram sintetizados eletrodos por meio anodização eletroquímica, em NH₄F 0,15 mol L⁻¹ em glicerol/H₂O 90/10%, variando-se tempo e potencial aplicados no sistema. Estruturas nanotubulares de Ti/TiO₂ foram preparadas aplicando-se potencial de 20 V, em tempos de 50, 75, 100, 150 e 200 h de anodização, resultando em nanotubos com diâmetros entre 68-80 nm. Todos os eletrodos sintetizados apresentaram boa fotoatividade em meio de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, sendo que o eletrodo que apresentou a estrutura mais organizada foi preparado com 150 h de anodização. Análises de DRX e EDS confirmaram, respectivamente, a presença de fase cristalina anatase e O e Ti na superfície dos eletrodos. Testes de degradação do corante 2,4-xilidina, em NaCl 0,05 mol L⁻¹, apresentaram taxas de degradação entre 85-94 %, sendo que o processo de oxidação por fotoeletrocatalise aplicando-se potencial de 0,6 V, utilizando como eletrodo de trabalho, eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂ submetido a 75 h de anodização, mostrou-se como o mais eficiente, atingindo percentual de mineralização da 2,4-xilidina de 39%. Os eletrodos sintetizados apresentaram-se promissores para aplicação no processo fotoeletrocatalítico.

Palavras-chave: TiO₂, nanotubos, fotoeletrocatalise.

Abstract

The present study had as aim the synthesis and characterization of Ti/TiO₂ nanotube electrodes with 11.2 cm² surface area for application in photoelectrocatalysis. The electrodes were synthesized by electrochemical anodization using 0.15 mol/L NH₄F in glycerol/water 90/10(v/v), ranging time and potential applied in the system. Ti/TiO₂ tubular structures were prepared applying 20 V potential, in stabilized times of 50, 75, 100, 150 and 200 h of anodization, resulting in nanotubes of 68-80 nm of diameter. All synthesized electrodes presented satisfactory photoactivity in 0.1 mol/L Na₂SO₄ environment, and that the 150 h electrode presented the most organized structure. XRD and EDS analysis confirmed that, respectively, the presence of anatase phase with Ti and O on the surface. 2,4-xylidine dye degradation experiments in 0.05 mol/L NaCl environment presented degradation ratios ranging 85-94%, while the oxidation process by photoelectrocatalysis using a 0.6 V potential, the 75 h synthesized electrode as working electrode showed itself as the most efficient, reaching the 2,4-xylidine mineralization percentual of 39%. The synthesized electrodes were presented as promising for application in the photoelectrocatalytical process.

Key words: TiO₂, nanotubes, photoelectrocatalysis

Lista de Figuras

Figura 1 - Níveis energéticos de um semicondutor.....	19
Figura 2 - Fotoativação de uma partícula de semicondutor e mecanismo de degradação por fotocatalise heterogênea.....	22
Figura 3 - Diagrama do processo fotoeletrocatalítico sobre eletrodo de Ti/TiO ₂ e redução simultânea no contra eletrodo de Pt.....	23
Figura 4 – Estrutura molecular da 2,4-xilidina.....	28
Figura 5 - Placas de Ti prontas para polimento.....	32
Figura 6 – Sistema de anodização eletroquímica. (A) Fonte de alimentação de bancada, (B) célula eletroquímica composta por (C) placas de titânio, como eletrodo de trabalho e (D) rede de platina, como cátodo, em meio de NH ₄ F 0,15 mol L ⁻¹ em glicerol/H ₂ O 90/10%.....	33
Figura 7 - Media do ângulo θ junto à borda da gota do líquido.....	37
Figura 8 - Reator fotoeletroquímico para caracterização através de técnica de voltametria linear: (A) capilar de luggin contendo eletrodo de referência de Ag/AgCl, (B) contra eletrodo de Pt, (C) eletrodo de trabalho de Ti/TiO ₂ , (D) tudo de quartzo contendo fonte de radiação, (E) entrada de água, (F) saída de água.....	38

Figura 9 - Reator para oxidação fotoeletrocatalítica.....	38
Figura 10 - Processo de formação anódica dos nanotubos de TiO ₂ . (a) formação de uma fina camada de óxido, (b) formação dos poros na camada de óxido, (c) crescimento dos poros, (d) formação de poros nos espaços vazios entre os nanotubos, (e) vista superior dos nanotubos totalmente desenvolvidos.....	44
Figura 11 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO ₂ preparado pela anodização em 10 V por 15 horas.....	45
Figura 12 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO ₂ preparado pela anodização em 20 V por 15 horas.....	46
Figura 13 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO ₂ preparado pela anodização em 30 V por 15 horas.....	46
Figura 14 – Superfície corroída do eletrodo de Ti/TiO ₂ , submetido a anodização em 30 V durante 15 h.....	47
Figura 15 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO ₂ preparado pela anodização em 10 V por 50 horas.....	48
Figura 16 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO ₂ preparado pela anodização em 20 V por 50 horas.....	48
Figura 17 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO ₂ preparado pela anodização em 20 V por 75 horas.....	49

Figura 18 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO ₂ preparado pela anodização em 20 V por 100 horas.....	50
Figura 19 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO ₂ preparado pela anodização em 20 V por 150 horas.....	50
Figura 20 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO ₂ preparado pela anodização em 20 V por 200 horas.....	51
Figura 21 – Difratoograma dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂ , submetidos a 20 V por 100 h de anodização.....	53
Figura 22 – Medida de ângulo de contato para as superfícies dos eletrodos de Ti/TiO ₂ , com diferentes tempos de anodização.....	56
Figura 23 - Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para eletrodos Ti/TiO ₂ , sob irradiação, em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , preparados em 20 V por ____ 50 h, ____ 75 h, ____ 100 h, ____ 150 h, ____ 200 h e ____ sem irradiação.....	57
Figura 24 - Curva de calibração para soluções de 2,4-xilidina, em H ₂ O, obtida a partir de CLAE.....	59
Figura 25 - Curva de acompanhamento da concentração da 2,4-xilidina, por meio de CLAE, durante os experimentos de degradação. —■— Fotólise direta; —●— Fotoeletrocatalise eletrodo 50 h – 0,6 V; —▲— Fotoeletrocatalise eletrodo 75 h – 0,6 V; —▼— Fotoeletrocatalise eletrodo 50 h – 1,0 V; —◆— Fotocatalise eletrodo 50 h; —◀— Fotocatalise eletrodo 75 h.....	60

Figura 26 – Curva de carbono orgânico total para os diferentes experimentos. —■—
Fotólise direta; —◆— Fotocatálise eletrodo 75 h; —▲— Fotocatálise eletrodo 50 h;
—●— Fotoeletrocatalise eletrodo 50 h – 0,6 V; —▼— Fotoeletrocatalise eletrodo
50 h – 1,0 V; —▲— Fotoeletrocatalise eletrodo 75 h – 0,6
V.....62

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Diâmetro médio dos nanotubos dos eletrodos de Ti/TiO ₂	51
Tabela 2 - Percentual atômico dos elementos nos eletrodos de Ti/TiO ₂ submetidos a 20 V durante os diferentes tempos de anodização.....	52
Tabela 3 - Diagramas de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e valores correspondentes de ângulos de contato.....	54
Tabela 4 - Medidas de ângulos de contato e desvios padrões para as superfícies dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂ , nos diferentes tempos de anodização.....	55
Tabela 5 - Média das fotocorrentes obtidas para os eletrodos submetidos a diferentes tempos de anodização.....	58
Tabela 6 - Taxa de degradação da 2,4-xilidina nos diferentes experimentos realizados.....	61
Tabela 7 - Percentual de mineralização do composto 2,4-xilidina, nos diferentes experimentos realizados.....	63

Lista de abreviaturas e siglas

POA's: Processos oxidativos avançados.

BV: Banda de valência.

BC: Banda de condução.

Eg: Energia de band gap.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

DRX: Difração de Raio-X

COT : Carbono Orgânico Total

CI: Carbono inorgânico

CT: Carbono total

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Sumário

1 Introdução	17
1.1 A água.....	17
1.2 Processos Oxidativos Avançados.....	18
1.2.1 Semicondutores / Dióxido de titânio (TiO ₂).....	19
1.2.2 Fotocatálise Heterogênea.....	20
1.2.3 Fotoeletrocatalise heterogênea.....	23
1.3 Nanotubos de TiO ₂	24
1.4 Xilidinas.....	28
1.5 Objetivo.....	29
1.5.1 Objetivos específicos.....	29
2 Desenvolvimento	29
2.1 Materiais e Equipamentos.....	29
2.1.1 Materiais.....	29
2.1.2 Equipamentos.....	30
2.2 Parte experimental.....	31
2.2.1. Preparação dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂	31
2. 2.2 Caracterização dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂	33
2.2.2.1 Morfologia.....	33
2.2.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	33
2.2.2.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	34
2.2.2.1.3 Difração de Raio-X.....	35

2.2.2.1.4 Técnica de angulo de contato.....	36
2. 2. 2. 2 Comportamento eletroquímico.....	37
2.2.3 Testes de degradação de poluente orgânico modelo.....	39
2.2.3.1 Degradação 2,4-xilidina.....	39
2.2.3.1.1 Oxidação fotoeletrocatalítica da 2,4-xilidina.....	39
2.2.3.1.2 Degradação da 2,4-xilidina por fotólise direta e oxidação fotocatalítica.....	40
2.2.3.2 Acompanhamento da degradação da 2,4-xilidina.....	41
2.2.3.2.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT).....	41
2.2.3.2.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	42
2.3 Resultados e Discussão.....	43
2.3.1 Síntese dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂	43
2.3.2 Caracterização dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂	45
2.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
2.3.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	52
2.3.2.3 Difração de Raio-X (DRX).....	52
2.3.2.4 Análise de ângulo de contato.....	54
2.3.3 Comportamento eletroquímico.....	56
2.3.4 Acompanhamento da degradação da 2,4-xilidina.....	58

2.3.4.1	Quantificação da 2,4-xilidina por CLAE	58
2.3.4.2	Determinação de carbono orgânico total para 2,4-xilidina.....	61
3	Conclusões.....	64
4	Referências.....	65

1 Introdução

1.1 A água

A água é uma substância imprescindível para sobrevivência e saúde do ser humano e seres vivos em geral, bem como, um recurso essencial na agricultura e indústrias como um todo. Devido à sua extrema importância e vasta utilização, existe uma grande preocupação em relação ao volume de água potável presente na crosta terrestre. Com o rápido desenvolvimento industrial, o crescimento populacional e os longos períodos de seca, a água se torna, a cada dia que passa um bem mais escasso e valioso. Estima-se que cerca de 4 bilhões de pessoas no mundo passem pela experiência de ter pouco ou nenhum acesso a abastecimento de água potável, e que milhões de pessoas morram de graves doenças transmitidas pela água por ano (MALATO et al., 2009).

O desenvolvimento de novas tecnologias em diversas áreas, a fim de atender as necessidades humanas, trouxe conforto e praticidade à vida cotidiana, entretanto, todo este avanço tecnológico, levou a presença de compostos nos efluentes que, muitas vezes, não são degradados pelos métodos convencionais de tratamento (GOGATE; PANDIT, 2004).

Frequentes ocorrências de vestígios de contaminantes orgânicos, como fármacos, pesticidas e produtos para cuidados pessoais, encontrados em águas residuais e em ambiente aquático, tem levantado preocupações a cerca de seu potencial impacto sobre o meio ambiente. Entre as possíveis consequências desta contaminação estão toxicidade aguda, desenvolvimento de resistência nas bactérias, genotoxicidade e desregulação endócrina (GONZÁLES et al., 2009). Na tentativa de se desfazer destes resíduos de uma forma adequada, tem-se desenvolvido novas tecnologias eficazes no tratamento de águas residuárias, reduzindo suas concentrações aos limites permitidos pelas leis ambientais atuais, com o intuito de combater a deteriorização da água e degradar moléculas poluentes (ADEWUYI, 2001). Entre as tecnologias utilizadas na degradação de compostos orgânicos persistentes, encontram-se os processos oxidativos avançados (POA).

1.2 Processos Oxidativos Avançados

Caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, íons inorgânicos e água. Baseiam-se na geração in situ de espécies transitórias altamente reativas, principalmente radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), para a mineralização de compostos orgânicos refratários, agentes patogênicos de água e desinfecção de subprodutos (ESPLUGAS et al., 2002; PERATITUS et al., 2004). Os radicais hidroxila tem potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V (LEGRINI, et al, 1993), podem ser gerados em processos homogêneos (por exemplo, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/OH H_2O_2 e os processos Fenton) e heterogêneos (por exemplo, $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, eletro-fenton). Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos através da utilização de catalisadores sólidos (semicondutores), que aumentam a velocidade da reação, sem sofrerem alteração química.

Algumas vantagens da utilização dos processos oxidativos avançados:

- geralmente, mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- são muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
- tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante, podendo não formar subproduto;
- geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- em muitos casos, consomem menos energia, o que acarreta menor custo;
- possibilitam tratamento in situ;

Nos últimos anos, observou-se um aumento no número de trabalhos científicos publicados evidenciando os POA como processos promissores e eficazes na destruição de poluentes refratários (MACHULEK et al., 2009; MALATO et al., 1996; MALETZKY et al., 1998; TEIXEIRA et al., 2003; KOSITZIA et al., 2004; SALAH et al., 2004).

1.2.1 Semicondutores / Dióxido de titânio (TiO₂)

Semicondutores são substâncias cuja condutividade aumenta com o aumento da temperatura. Apresentam uma banda de condução (BC) vazia e, uma banda de valência (BV) completa, com energias próximas. Entre estas bandas, existe a zona de band gap, cuja energia (E_g), refere-se à energia mínima necessária para excitar um elétron, promovendo-o de uma banda de menor energia para outra de maior energia. Como resultado, quando o sólido é aquecido, elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução, na qual podem se deslocar pelo sólido (ATKINS; JONES, 2006). A Figura 1 ilustra os níveis energéticos de um semicondutor.

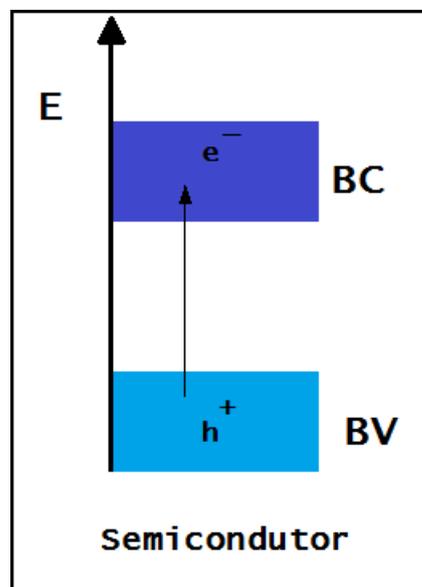


Figura 1 - Níveis energéticos de um semicondutor (ATKINS; JONES, 2006).

Os catalisadores semicondutores TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, GaP e ZnS, tem demonstrado eficiência em degradar uma vasto número de compostos orgânicos refratários, eventualmente, mineralizando-os a dióxido de carbono e água. Entre estes semicondutores, o dióxido de titânio é o mais utilizado, sendo o fotocatalisador mais ativo, mantendo-se estável após repetidos ciclos catalíticos, enquanto que, CdS ou GaP, são degradados ao longo do processo e resultam em produtos tóxicos (MALATO et al., 2009). Além disso, algumas propriedades como: estabilidade

química e térmica, resistência à decomposição química e boas propriedades mecânicas, levaram ao amplo uso do TiO₂ em processos fotocatalíticos (CHONG, et al., 2010).

Uma série de características importantes para a fotocatalise heterogênea têm ampliado as aplicações do TiO₂ no tratamento de água, tais como:

- 1 - temperatura e pressão ambiente;
- 2 - mineralização completa dos compostos iniciais e intermediários, sem geração de poluição secundária;
- 3 - baixos custos operacionais.

Entretanto, até agora, a utilização de tais catalisadores para o tratamento de água ainda apresenta uma série de dificuldades técnicas. A remoção do catalisador após o processo permanece como o principal obstáculo para a aplicação no uso industrial. Partículas muito finas, juntamente com sua grande área superficial e energia de superfície, geram uma forte tendência à aglomeração do TiO₂ durante o ciclo catalítico, interferindo na eficiência de degradação (CHONG, et al., 2010).

1.2.2 Fotocatálise Heterogênea

Quando uma partícula de semicondutor é irradiada com energia maior ou igual a sua energia de band gap, o elétron localizado na banda de valência é transferido para a banda de condução, gerando um par elétron-lacuna (Equação (1)), ativando o catalisador (CHONG, et al., 2010). Após a fotoativação, uma série de reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do material (Equações (1) – (9)).

Formação do par elétron / lacuna (fotoexcitação):



Na ausência de uma espécie receptora de elétrons, o par elétron-lacuna pode sofrer recombinação, onde o elétron da banda de condução volta rapidamente para a banda de valência (nanossegundos) liberando energia na forma de calor (Equação (2)). Evitar este passo é vital para o sucesso do processo fotocatalítico (CHONG, et al., 2010).



A presença de O_2 no sistema inibe a recombinação do par elétron/lacuna, através da formação do íon radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), Equação (3).

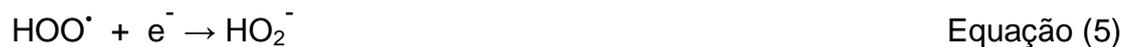


O radical $O_2^{\cdot-}$ pode sofrer protonação, formando o radical HO_2^{\cdot} (Equação (4)), que subsequentemente, leva a formação de H_2O_2 (Equações (5) e (6)).

Protonação do íon superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2):



O radical hidroxila pode ser gerado pela quebra do H_2O_2 e pela reação da lacuna na banda de valência com uma hidroxila (OH^{-}) do meio (Equação (7)).



A fotodegradação dos compostos orgânicos pode ocorrer através do radical hidroxila (Equação (8)) e da lacuna deixada na banda de valência (Equação (9)):



A Figura 2 ilustra o processo de fotoativação de uma partícula de semiconductor e o mecanismo de degradação por fotocatalise heterogênea.

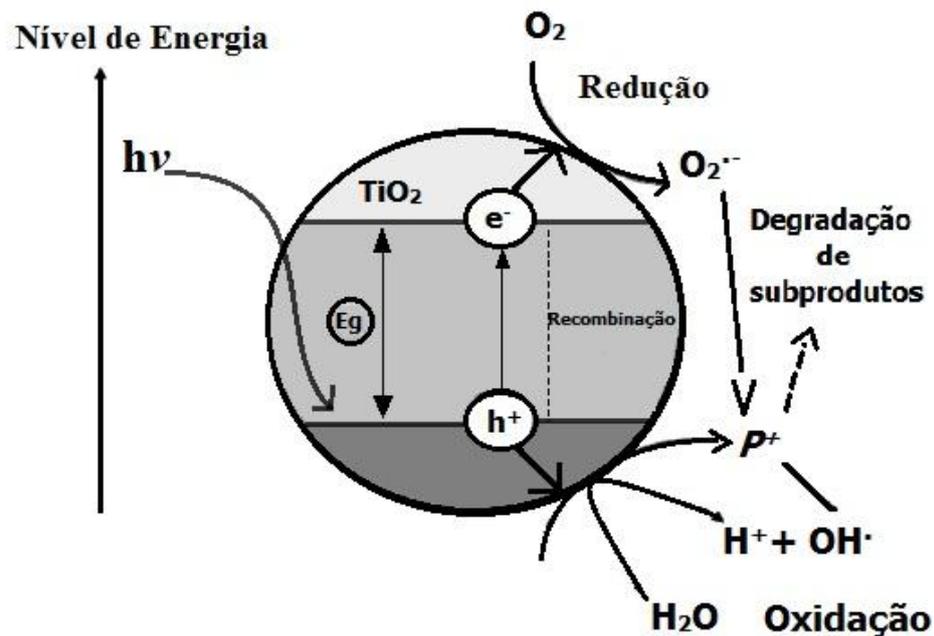


Figura 2 - Fotoativação de uma partícula de semiconductor e mecanismo de degradação por fotocatalise heterogênea (CHONG, et al., 2010).

A fotoeletrocatalise heterogênea surge como uma alternativa para minimizar os problemas encontrados na fotocatalise, como a recombinação do par elétron-lacuna e a remoção do catalisador após o tratamento.

1.2.3 Fotoeletrocatalise Heterogênea.

Conceitualmente a aplicação de um campo elétrico é uma maneira de aumentar a separação espacial dos portadores de carga (lacuna e elétron fotogerados), de forma que os elétrons sejam conduzidos para um circuito externo e a reação de redução ocorra no outro eletrodo (BLESA, 2001).

A imobilização de TiO_2 nanoestruturado sobre materiais condutores resulta em eletrodos de TiO_2 nanoestruturados, o que facilita a aplicação de um potencial de polarização e, a medida dos elétrons transferidos na superfície do eletrodo (QIU; ZHANG; ZHAO, 2012).

No sistema de reação fotoeletrocatalítica, os eletrodos de Ti/TiO_2 são utilizados como eletrodo de trabalho. Com a aplicação de um potencial adequado no eletrodo de trabalho, torna-se mais fácil a transferência do elétron para um circuito externo, do que a captura deste elétron pelo O_2 (QIU; ZHANG; ZHAO, 2012). Os elétrons fotogerados são forçados a passar para o circuito externo sendo levados até o eletrodo auxiliar, onde ocorrem as reações de redução (Figura 3).

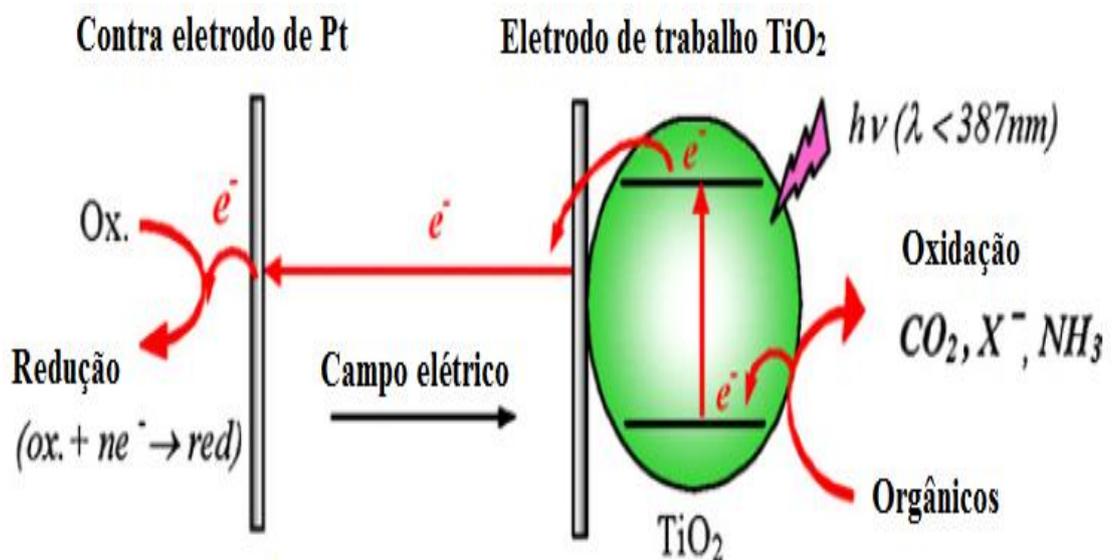


Figura 3 - Diagrama do processo fotoeletrocatalítico sobre eletrodo de Ti/TiO_2 e redução simultânea no contra eletrodo de Pt (QIU; ZHANG; ZHAO, 2012).

1.3 Nanotubos de TiO₂

Nos últimos anos, matrizes bidimensionais de TiO₂, com nanotubos de TiO₂, tem atraído muita atenção para a aplicação (MOR, et al, 2006a; MACAK, et al., 2007b) em células fotovoltaicas (LIU; SUBRAMANIA; MISRA, 2009; SHIM, et al., 2008), purificação ambiental (LAI, et al., 2006; MACAK, et al., 2007a), fotólise de água (MOR, et al., 2005), controle da molhabilidade (LAI, et al., 2008), sensores de gás (VARGHESE, et al., 2003; VARGHESE, et al., 2004) e dispositivos biomédicos (OH, et al., 2005; LAI, et al., 2010), devido à sua estrutura altamente organizada, boa mecânica e estabilidade química, excelente resistência a corrosão e grande área superficial (VARGHESE, et al., 2003; VARGHESE, et al., 2004), por esse fato, muitos grupos se ocupam em melhorar a eficiência da absorção de luz por parte dos nanotubos de TiO₂.

Existe uma correlação direta entre a morfologia dos nanotubos e a qualidade da resposta fotoeletroquímica. Para obtenção de uma superfície com uma larga área recoberta de nanotubos, fatores como tempo de anodização, tipo e concentração do eletrólito, além da faixa de potencial utilizada, devem ser estudados. O efeito do tempo sobre a fotoresposta depende do meio reacional. Eletrodos com superfície homogênea e nanotubos com comprimento de aproximadamente 2,8 µm, foram obtidos em meio de etileno glicol, em uma faixa de potencial de 20-60V (WATCHARENWONG, et al., 2007).

O solvente utilizado na dissolução do eletrólito também influencia na taxa de crescimento dos nanotubos na superfície das placas de titânio. HASSAN, et al., 2010, obtiveram nanotubos em forma de torres altamente organizadas sobre filmes finos e passivos de titânio, em meio a HCl e 2-propanol. Nanotubos com estrutura em forma de favo de mel foram obtidos com potencial de 40 V, através de uma anodização em três estágios, utilizando como eletrólito etileno glicol, contendo 0,38% em peso de NH₄F e 1,79% em massa de água (SULKA, et al., 2010). Também em meio de NH₄F e etileno glicol como eletrólito, nanotubos de Ti/TiO₂ com parede dupla foram sintetizados através da oxidação de folhas de titânio, por um método de tensão variada (JI, et al., 2011).

Filmes contendo nanotubos de 10 nm foram preparados por anodização, utilizando ácido clorídrico como eletrólito e um catodo de cobre. O uso de eletrólitos seguros e de metais não nobres é uma alternativa para a fabricação destas estruturas, visto que a utilização de eletrodos confeccionados com materiais não preciosos e a seleção de eletrólitos ambientalmente benignos facilita a aplicação destes filmes em escala industrial. Tais estruturas podem ser utilizadas, por exemplo, em dispositivos para conversão de energia solar (CHEN, et al., 2007).

A temperatura de calcinação deve ser levada em consideração para obtenção de estruturas com boa atividade fotocatalítica. Um estudo realizado em nanotubos preparados por anodização eletroquímica, submetendo as matrizes a tratamento térmico em 300, 400, 500, 600 e 700 °C, por 2 h, mostrou que os nanotubos antes de passarem por este processo eram amorfos e que a fase anatase poderia ser obtida a partir de 400 °C. Com o aumento da temperatura a transformação de fases anatase-rutilo começou a aparecer em 600 °C. Passando deste ponto o sistema entra em colapso e somente Ti rutilo encontra-se presente. As melhores estruturas foram obtidas em 500 °C (LI, et al., 2009).

Nanotubos de Ti/TiO₂, utilizados como fotocatalisador para tratamento de água, foram obtidos por um processo de anodização rápida utilizando eletrólito contendo íons perclorato e potencial constante de 20 V. As estruturas resultantes apresentaram arquitetura tubular perfeita e superfície lisa, com crescimento ordenado e rápido, atingindo dimensões de 3 µm de comprimento, 15 nm de diâmetro externo e 10 nm de diâmetro interno. Após estudos de temperatura, descobriu-se que a estrutura mista, contendo as fases anatase e rutilo presentes em 550 °C apresentou a melhor atividade fotocatalítica, dentre as estruturas analisadas, para a degradação de solução aquosa de metil-orange (LIAO; QUE, 2010).

A anodização de uma folha de titânio em formamida contendo 0,2 mol L⁻¹ de NH₄F, 1 mol L⁻¹ de H₃PO₄ e 3% de H₂O (volume), com aplicação de 20 V durante 20 h, resultou na formação de uma longa série de filmes amorfos de nanotubos de Ti/TiO₂. Os autores concluíram que até 480 °C houve o crescimento da fase anatase, o que ocorre geralmente até aproximadamente 360 °C e, após esta temperatura surgiram cristais de rutilo. A incorporação de P na estrutura dos nanotubos foi sugerida como explicação para o retardo da transformação de fase

anatase-rutilo. Após 580 °C foi observado um colapso gradual no sistema, perturbando a arquitetura dos nanotubos e até mesmo aniquilando-os (ALLAM, EL-SAYED, 2010).

Um dos métodos utilizados para sintetizar os nanotubos é o método sol-gel utilizando uma membrana de alumina, o que leva a nanotubos altamente ordenados e uniformes, com fase anatase presente. Estes nanotubos podem ser utilizados em fotocatalise como eletrodos em células solares (ALLAM, EL-SAYED, 2010). Nanotubos de Ti/TiO₂ podem ser utilizados para revestir implantes ósseos e dentários à base de titânio, proporcionando uma melhoria na deposição de camadas de hidroxiapatita sobre estes materiais em relação aos implantes não revestidos. A hidroxiapatita melhora muito a biocompatibilidade do implante, tornando-o mais útil e interessante (KODAMA, et al., 2009).

Nanotubos de Ti/TiO₂ sintetizados por anodização eletroquímica aplicando-se 20 V por 1 h, com 0,5 mol L⁻¹ de H₃PO₄ e 0,14 mol L⁻¹ de NaF como eletrólito e tratados termicamente a 500°C por 6h, foram utilizados para adquirir energia por meio de recursos limpos, através da geração fotoeletroquímica de hidrogênio. Os nanotubos, utilizados como fotoanodos, apresentaram uma alta estabilidade em termos de atividade (8 horas/dia), sem alterar a taxa de geração de hidrogênio e sem a ocorrência de degradação do material, tornando-o muito mais interessante, tendo em vista que um dos problemas na geração de hidrogênio é a estabilidade do fotoanodo a longo prazo (MAHAJAN; MOHAPATRA; MISRA, 2008). O estudo de nanotubos sintetizados por anodização eletroquímica em potenciais de 5, 20 e 30V, mostraram que a morfologia da estrutura de titânio resultante depende do potencial aplicado. Houve formação dos nanotubos nos três potenciais, entretanto, nas amostras preparadas em 30 V observou-se que a estrutura formada não era uniforme em relação ao diâmetro e espessura das paredes. Através do tratamento térmico comprovou-se a formação de anatase em 400°C e a formação de rutilo em 700°C, porém, em 600°C iniciou-se a desintegração da matriz e, em 700°C a estrutura desapareceu completamente. A matriz que apresentou melhor atividade fotocatalítica foi preparada em 400°C, contendo somente fase anatase. Sendo assim, diâmetro, espessura da parede, estrutura cristalina e grau de cristalinidade são fatores que influenciam na eficiência da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ (SREEKANTAN; HAZAN. LOCKMAN, 2009).

A atividade fotocatalítica do dióxido de titânio é de grande interesse para aplicações biomédicas, em especial para a degradação de compostos orgânicos e quebra de cadeia para a liberação de medicamentos. Filmes e nanotubos de TiO_2 ativados com raio-X mostraram a viabilidade deste tipo de catálise. A grande vantagem da utilização de raio-X para ativação é a capacidade de penetração no corpo humano possibilitando a realização de tratamentos fotocatalíticos não evasivos (SCHMIDT-STEIN, et al., 2009).

Filtros condutores, compostos de multicamadas de nanotubos de TiO_2 foram preparados através de deposição eletroforética dos nanotubos preparados por método hidrotérmico. Estes nanotubos de TiO_2 foram sintetizados pela decomposição de isopropóxido de titânio em água, através de calcinação a 450°C durante 2 horas, para a formação de nanopartículas de TiO_2 , que foram posteriormente processadas hidrotérmicamente em NaOH 10 M a 130°C durante 24 horas, para a obtenção das multicamadas. As análises revelaram que o diâmetro médio dos nanotubos foi de 10 nm e o comprimento médio de 100 nm. A deposição eletroforética foi realizada aplicando potencial de 65 V durante 10 minutos, com soluções coloidais contendo 1% de nanotubos de TiO_2 previamente preparados, em butanol e trietanolamina (ZAMAN, et al., 2012).

Nanotubos de Ti/TiO_2 foram preparados através de oxidação eletroquímica do Ti em solução de H_3PO_4 e NaF . A oxidação eletroquímica pode ser dividida em 4 etapas. Na primeira, quando o potencial é muito baixo, formação de oxigênio e a dissolução do Ti são as reações principais. Na segunda fase, com o aumento do potencial, porém menor que 2,5 V, ocorre a formação de um filme de TiO_2 . A terceira fase corresponde à dissolução deste filme e a formação das nanoestruturas, já na quarta fase, é onde ocorre a auto-organização da estrutura. Os nanotubos obtidos apresentaram um diâmetro médio de 100 nm e uma espessura de 15 nm. Estudos mostraram que a superfície dos nanotubos pode ser umedecida por óleo e água, evidenciando um caráter anfifílico do capilar dos nanocanais de TiO_2 . A estrutura sintetizada mostrou atividade fotocatalítica para Rodamina B. Devido à propriedade anfifílica e a atividade catalítica, os autores concluíram que os nanotubos de TiO_2 apresentam uma capacidade de auto-limpeza (ZENG, et al., 2011).

Nanotubos sintetizados por anodização eletroquímica foram eficientemente aplicados na geração de hidrogênio, através da quebra fotocatalítica da água com irradiação de luz solar, sem qualquer aplicação de tensão externa. Os gases hidrogênio e oxigênio foram eficientemente separados. Foi registrada uma eficiência de fotoconversão máxima de 4,13%, com velocidade de produção do hidrogênio de $97 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$, quando utilizados nanotubos de TiO_2 submetidos a 60 minutos de anodização (SUN; WANG; YAN, 2011).

1.4 Xilidinas

As xilidinas (dimetil anilinas) são intermediários importantes para a síntese em química fina e farmacêutica, corantes e indústrias de pigmentos. Estes compostos tóxicos são bastante difíceis e caros de serem eliminados de águas residuais por tratamentos convencionais (adsorção em carbono ativado) (OLIVEROS, et al., 1997). Fazem parte das aminas aromáticas perigosas e constam na lista de substâncias cancerígenas da Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer (PINHEIRO; TOURAUD; THOMAS, 2004).

Neste trabalho utilizamos o isômero 2,4-xilidina (2,4-dimetil-anilina), Figura 4, como modelo de composto orgânico das classes dos corantes.

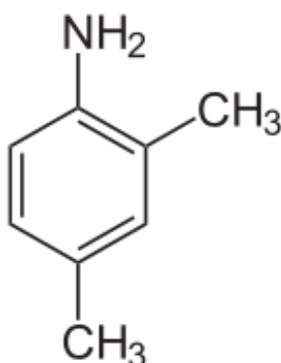


Figura 4 – Estrutura molecular da 2,4-xilidina.

1.5 Objetivo

Síntese de eletrodos de nanotubos de TiO_2 , para aplicação em fotoeletrocatalise.

1.5.1 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização de eletrodos de nanotubos de Ti/TiO_2 com área geométrica de $11,2 \text{ cm}^2$;

- Investigação do melhor tempo de anodização, bem como potencial aplicado, para a formação dos nanotubos de Ti/TiO_2 nos eletrodos sintetizados;

- Investigação da fotoatividade dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO_2 obtidos, por meio de testes de degradação com o composto 2,4-xilidina;

2. Desenvolvimento

2.1 Materiais e Equipamentos

2.1.1 Materiais

- Filtro seringa $0,2 \mu\text{m}$ (Minisart RC/SRP- Sartorius)
- Folhas de Ti (MAS-4902H, 0,5 mm, Allegheny)
- Lixas de SiC (granulometrias: 80, 100, 180, 280, 360, 500, 600, 1200 e 2000)
- Álcool etílico (99,9%, Dinâmica)

- NH₄F (98%, Dinâmica)
- Glicerina (99,5%, Dinâmica)
- 2,4-dietilanilina (99+%, Aldrich),
- NaCl (Dinâmica)
- Hidrogenioftalato de potássio (Dinâmica)
- Hidrogênio carbonato de sódio (Dinâmica)
- Carbonato de sódio (Vetec)
- Rede de platina
- Eletrodo de Ag/AgCl, KCl saturado (Microelectrode Inc.)
- Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HQL-125 W-E27, OSRAM)

2.1.2 Equipamentos

- pHmetro (mPA-210, TecnoPON)
- Lavadora ultrassônica (UNIQUE)
- Fonte de alimentação de bancada, (FA-3030, Instrutherm)
- Forno Mufla (MA 385/3, Marconi)
- Potenciostato VersaStat II (Princeton Applied Research)
- Banho termostático (MA-184, Marconi)
- Agitador magnético (HI180F-2, Hanna Instruments Brasil)
- Microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6830LV)
- EDS Thermo Noran System Six
- Difratômetro Rigaku Miniflex

- Analisador de carbono orgânico total (Multi N/C 2100, Analytik Jena)
- Cromatógrafo líquido de alta eficiência com detectores de massas, arranjo de diodos e fluorescência (Thermo Scientific)

2.2 Parte experimental

2.2.1. Preparação dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂

Eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ foram preparados pela anodização de placas de titânio (XIE et al., 2010). Esse tratamento é feito através da utilização de um ânodo de titânio e um catodo de platina, prata ou aço inoxidável, etc., com o objetivo de produzir uma camada de óxido estável e biocompatível sobre a superfície do substrato. Na anodização do titânio ocorrerá a adsorção dos ânions da solução sobre a camada de óxido em formação. Este fenômeno desencadeará também outras reações que poderão promover o crescimento do óxido de titânio (SANTOS, 2008). Folhas de Ti, foram cortadas (4 cm por 2,8 cm) (Figura 5), manualmente polidas com lixas de carbeto de silício de diferentes granulometrias (80, 100, 180, 280, 360, 500, 600, 1200 e 2000) e lavadas em quatro etapas: primeiramente com detergente em água da torneira, seguida de lavagem em água deionizada e detergente em banho de ultrassom, depois água deionizada e finalmente álcool etílico PA (Dinâmica), cada etapa durante uma hora. As placas foram secas em temperatura ambiente.



Figura 5 - Placas de Ti prontas para polimento.

Para anodização, utilizou-se uma fonte de alimentação de bancada, Modelo FA-3030 (Instrutherm) usada no modo independente ajustada no modo de tensão constante. Foram realizados experimentos aplicando 10, 20 e 30 V, variando-se o tempo entre 15, 50, 75, 100, 150 e 200 h, em uma célula eletroquímica composta de dois eletrodos, usando uma rede de platina como cátodo (Figura 6). Como eletrólito de suporte utilizou-se NH_4F (Dinâmica) $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em glicerol (Dinâmica)/ H_2O 90/10%, mantido em banho de ultrassom durante 20 minutos para completa solubilização. Após anodização, os eletrodos foram imersos em água deionizada e, então secos naturalmente. Posteriormente, realizou-se um tratamento térmico, onde os eletrodos foram mantidos a 450°C por 30 minutos, para promover a mudança de fase cristalina do titânio. Variou-se a duração do experimento entre 50 a 200 h, para otimização do tempo de anodização para as condições experimentais aplicadas neste sistema.

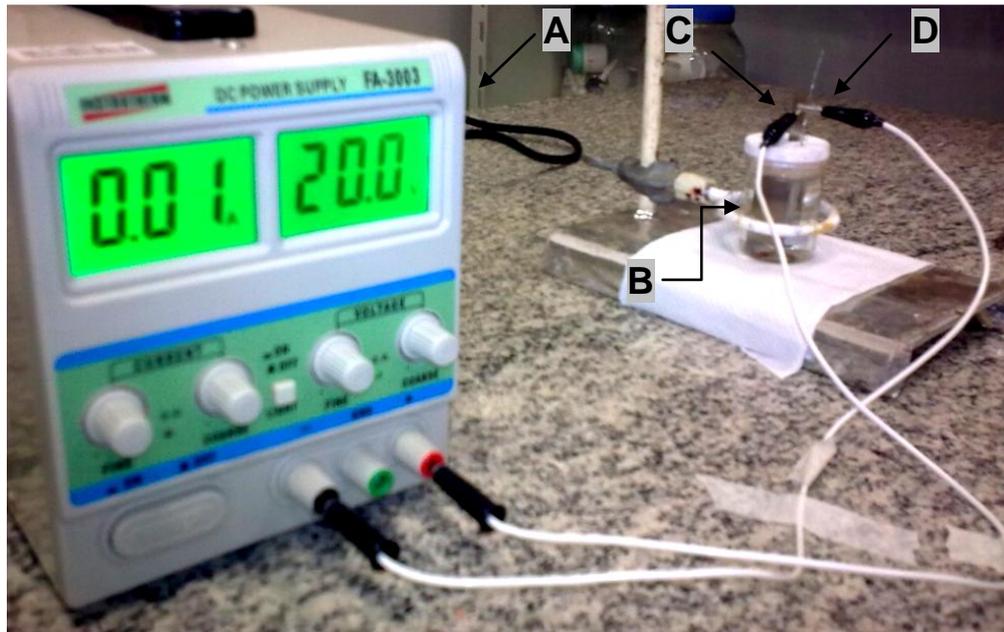


Figura 6 – Sistema de anodização eletroquímica. (A) Fonte de alimentação de bancada, (B) célula eletroquímica composta por (C) placas de titânio, como eletrodo de trabalho e (D) rede de platina, como cátodo, em meio de NH_4F $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em glicero/ H_2O 90/10%.

2. 2. 2 Caracterização dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO_2

2.2.2.1 Morfologia

2.2.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID; GOMES;

MACHADO; 2007). O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (DEDAVID; GOMES; MACHADO; 2007).

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6830LV, com um feixe de elétron de 30 kV, no departamento de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). Para realização das medidas, os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ foram cortados em placas de 1 cm². As amostras são constituídas de material condutor, o que dispensou a necessidade de pré-tratamento das amostras.

2.2.2.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem.

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ρ) pela relação $E = h\rho$, onde "h" é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo (DEDAVID; GOMES; MACHADO; 2007).

Na configuração de um microscópio eletrônico pode-se acoplar os dois detectores de raios-X (EDS E WDS), que permitem coletar fótons produzidos pelo

feixe de elétrons primários. A zona analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem. O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade fica em torno de 2 minutos (DEDAVID; GOMES; MACHADO; 2007).

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raias deste elemento (DEDAVID; GOMES; MACHADO; 2007).

As análises de EDS foram realizadas no departamento de Física da UFMS, em um aparelho EDS Thermo Noran System Six, a fim de verificar a composição elementar da amostra.

2.2.2.1.3 Difração de Raio-X (DRX)

Os raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com alvo metálico (ânodo). Quando esse elétron atinge o alvo, um elétron de uma camada mais interna do átomo do material é liberado na forma de fotoelétron, fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa a camada mais interna, liberando energia na forma de um fóton de raio-x (BLEICHER; SASAKI, 2000). Para cada diferente transição de nível de energia, um comprimento de onda diferente é emitido. Como a energia para cada nível varia com elemento atômico,

cada tipo de elemento produz uma radiação característica em diferentes comprimentos de onda. Partindo deste conceito, analisando o fenômeno de difração de raios-X, os cristais e suas estruturas, obtemos um gráfico chamado difratograma, que exibe um padrão de difração único para cada tipo de cristal. Dessa forma, é possível descobrir a composição do material através da difração de raios-x (BLEICHER; SASAKI, 2000).

A análise de difração de Raio-X (DRX), foi realizada utilizando o método de pó, na central analítica da Universidade de São Paulo, em um difratômetro de raio-X, Rigaku, modelo Miniflex, com tubo de cobre – incidência 1,54 Å, para verificar a fase cristalina formada na superfície dos eletrodos.

2.2.2.1.3 Técnica de ângulo de contato

O aparelho medidor de ângulo de contato é uma ferramenta auxiliar na investigação das propriedades físico-químicas de superfícies (OLIVEIRA, 2011). Nos experimentos de medida de ângulo de contato se obtém a caracterização de hidrofobicidade/hidrofilicidade da superfície que está diretamente relacionada à conformação molecular da interface líquida sobre sólido. O medidor de ângulo de contato utiliza uma câmera para aquisição das imagens e uma fonte de luz para a formação de uma imagem nítida da gota do líquido sobre a superfície estudada.

Para cada amostra foram obtidas 10 fotografias distintas de gotas d'água aplicadas sobre a amostra seca. Uma vez que foram obtidos os ângulos de contato de ambos os lados da fotografia (lado direito e esquerdo da gota d'água), foram obtidas 20 diferentes medidas de ângulo de contato para cada amostra.

Foi utilizado o software de tratamento de imagem GIMP 2.6.8 para aferição do ângulo de contato, que é identificado na tangente à borda da gota, partindo a intersecção dos meios: líquido, sólido e gasoso (Figura 7).

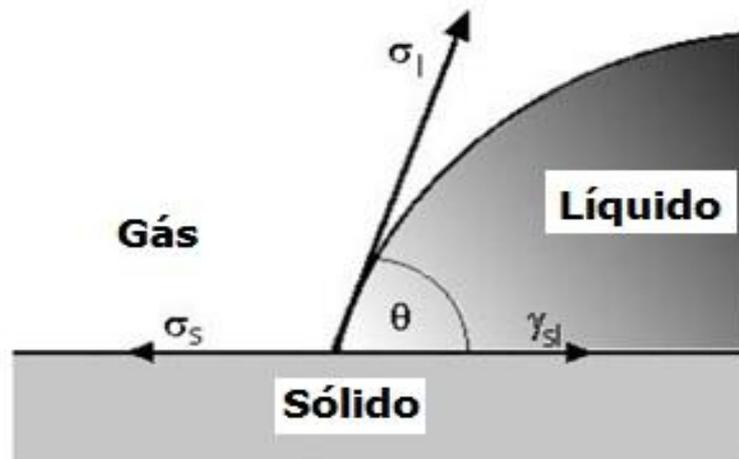


Figura 7 - Medida do ângulo θ junto à borda da gota do líquido.

2. 2. 2. 2 Comportamento eletroquímico

A voltametria baseia-se na medida da corrente em uma célula eletroquímica sob condições de completa polarização de concentração (desvio do potencial de eletrodo de uma célula eletroquímica de seu valor Nernstiano devido à passagem de corrente como resultado do transporte lento de espécies para, ou da, superfície do eletrodo), na qual a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo. Na voltametria, a voltagem no eletrodo de trabalho varia sistematicamente enquanto a resposta de corrente é medida. Quando se tem uma varredura linear, o potencial no eletrodo de trabalho muda linearmente com o tempo (SKOOG, et al., 2006).

A técnica de voltametria linear foi realizada para análise da fotoatividade dos eletrodos, através de um Potenciostato VersaStat II (Princeton Applied Research), equipado com um registrador modelo ECHM. As condições experimentais para os eletrodos submetidos a 50, 75, 100, 150 e 200 h de anodização foram: intervalo de potencial de $-0,5$ a $+3,5$ V (faixa de potencial possivelmente aplicada nos experimentos de fotoeletrocatalise), tempo de equilíbrio de 15 s e velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} . Como eletrólito de suporte utilizou-se 700 mL de uma solução

de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Dinâmica), previamente submetida à borbulhamento de gás N_2 por 20 minutos, para desaeração da solução.

Foram utilizados uma rede de Pt, como eletrodo auxiliar, eletrodo de Ag/AgCl, KCl saturado (Microelectrode Inc.), como eletrodo de referência e, eletrodos de Ti/TiO₂ como eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência foi utilizado dentro de um capilar de Luggin. Como fonte de radiação ultravioleta, utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão 125 W (OSRAM), sem o bulbo protetor, inserida dentro de um tubo de quartzo. O sistema possui volume de 1 L e uma camisa dupla que possibilitou acoplá-lo a um banho termostatizado (Marconi, MA-184) para controle de temperatura ($10 \text{ }^\circ\text{C}$). A Figura 8 ilustra o sistema montado.

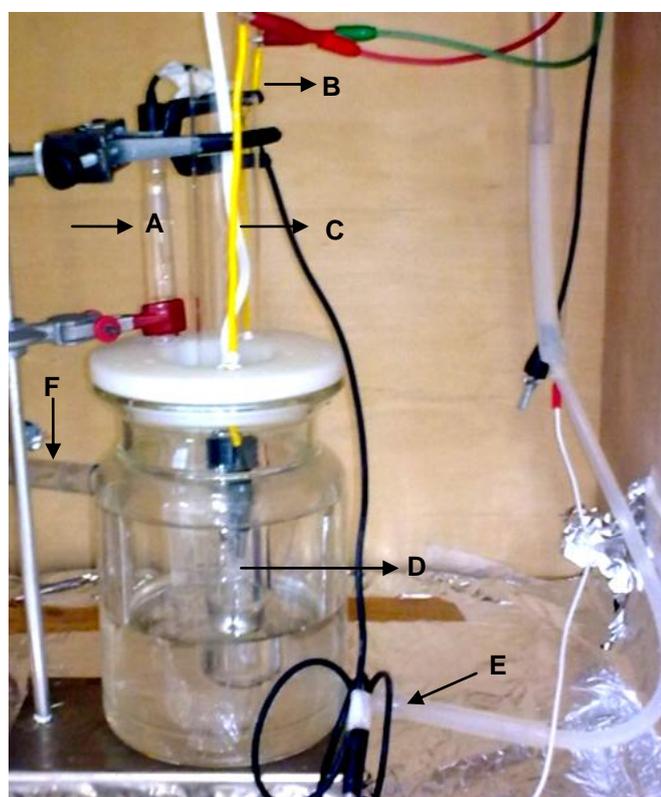


Figura 8 - Reator fotoeletroquímico para caracterização através de técnica de voltametria linear: (A) capilar de luggin contendo eletrodo de referência de Ag/AgCl, (B) contra eletrodo de Pt, (C) eletrodo de trabalho de Ti/TiO₂, (D) tubo de quartzo contendo fonte de radiação, (E) entrada de água, (F) saída de água.

2.2.3 Testes de degradação de poluente orgânico modelo

2.2.3.1 Degradação da 2,4-xilidina

O composto 2,4-dietilanilina 99+% (Aldrich), foi utilizado como modelo de poluente orgânico para avaliação da capacidade oxidativa dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂. Foram degradadas soluções de 0,41 mmol L⁻¹ de 2,4-xilidina, utilizando como eletrólito de suporte NaCl (Dinâmica) 0,05 mol L⁻¹, nos diferentes processos oxidativos aplicados. O pH inicial e final da solução de trabalho foi medido, em cada processo de degradação aplicado, a fim de acompanhar sua variação.

2.2.3.1.1 Oxidação fotoeletrocatalítica da 2,4-xilidina

As degradações foram executadas em um reator fotoeletrocatalítico (Figura 9), composto de três eletrodos: fio de platina como contra eletrodo, eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, submetidos a 20 V por 50 e 75 h, como eletrodo de trabalho e eletrodo de Ag/AgCl, KCl 3 mol L⁻¹, como eletrodo de referência. O sistema foi mantido à 5 °C, para controle da temperatura da solução, sob agitação e irradiação constante durante duas horas. Foram degradadas, por meio da técnica de cronoamperometria, soluções de 0,41 mmol L⁻¹ de 2,4-xilidina em NaCl 0,05 mol L⁻¹, aplicando-se potenciais de 0,6 V, para eletrodos preparados em tempo de anodização de 50 e 75 h e, 1,0 V para eletrodo submetido a 50 h de anodização, através Potenciostato VersaStat II (Princeton Applied Research), equipado com um registrador modelo ECHM. Como fonte de radiação utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta intensidade de 125 W (OSRAN), localizada em um tubo de quartzo, com entrada e saída de água, possibilitando a refrigeração do sistema. Amostras foram coletadas nos tempos 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

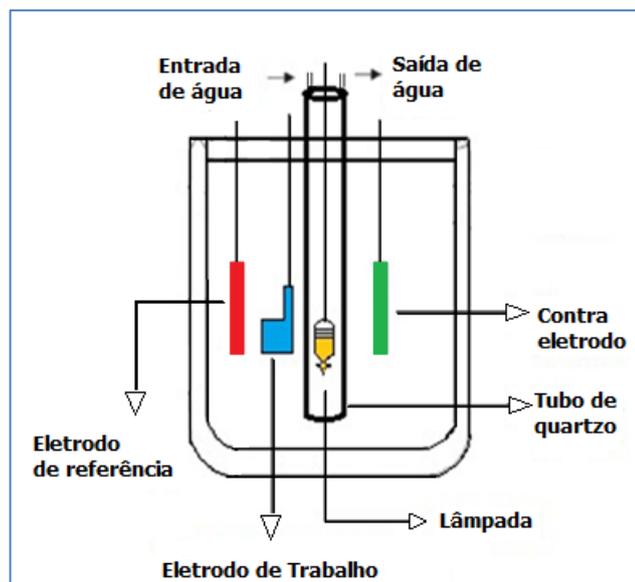


Figura 9 - Reator para oxidação fotoeletrocatalítica.

2.2.3.1.2 Degradação da 2,4-xilidina por fotólise direta e oxidação fotocatalítica

Para degradação por fotólise direta, soluções contendo $0,41 \text{ mmol L}^{-1}$ de 2,4-xilidina, em meio de $\text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, foram mantidas sob irradiação e agitação constantes durante duas horas. Como fonte de radiação, utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W (OSRAM), localizada em um tubo de quartzo, com entrada e saída de água, possibilitando a refrigeração do sistema. O banho termostatizado foi mantido em $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para controle da temperatura da solução (aproximadamente $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Amostras foram coletadas nos tempo de 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

O sistema de degradação fotocatalítica do corante 2,4-xilidina foi mantido praticamente sob as mesmas condições experimentais aplicadas aos ensaios de fotólise direta, diferenciando-se apenas pelo fato de manter os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO_2 , submetidos a 20 V por 50 e 75 h, em contato com a solução de trabalho durante o período de degradação.

2.2.3.2 Acompanhamento da degradação de 2,4-xilidina

2.2.3.2.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

Carbono orgânico total (COT) é considerado a soma de todos os carbonos ligados a espécies orgânicas dissolvidas ou não. Assim, através da conversão dessas moléculas a CO_2 e de suas medidas quantitativas, obtemos informações relativas à mineralização dos compostos orgânicos presentes. As medidas de COT indicam a eficiência da degradação, já que pela diferença: $\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$, onde CT = carbono total e CI = carbono inorgânico (carbonato e bicarbonato), consegue-se estabelecer quanto de matéria orgânica foi transformada em sais de carbonato e bicarbonato, ou seja, foi mineralizada. Para determinação de CI ocorre a mistura da amostra com ácido fosfórico quantificando-se o carbono inorgânico e, a determinação de CT é realizada através da combustão da amostra.

Para a obtenção destas análises foram realizadas curvas de calibração segundo o procedimento descrito no manual do equipamento:

Prepararam-se soluções estoques de COT utilizando hidrogenioftalato potássio na concentração de 1000 mg L^{-1} de carbono e prepararam-se soluções estoques de carbono inorgânico (CI) utilizando carbonato de sódio e hidrogênio carbonato de sódio na concentração de 1000 mg L^{-1} . A partir destas soluções preparou-se uma mistura de solução estoque com 1000 mg L^{-1} de carbono total (CT) e 500 mg L^{-1} de CI. Para isto, misturou-se 50 mL da solução estoque de COT + 50 mL da solução estoque de CI. A partir desta mistura preparou-se padrões nas concentrações de 5, 10, 15, 25, 50, 100, 250 e 500 mg L^{-1} e realizou-se a curva de calibração.

Os valores determinados na curva de calibração realizada previamente no aparelho foram: Área = $257 + 957 \mu\text{g L}^{-1}$ [CI], $R = 0,99867$ e $\text{SD} = 2,2933$ e Área = $524,27 + 2,77 \text{ mg L}^{-1}$ [CT], $R = 0,99975$ e $\text{SD} = 5,3825$.

As amostras coletadas foram injetadas em triplicata ($250,0 \mu\text{L}$) em um analisador de carbono orgânico total – Analytik Jena (modelo: Multi N/C 2100),

fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e na determinação de CO₂ por espectroscopia no infravermelho.

2.2.3.2.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência é o tipo mais versátil e mais amplamente utilizado de cromatografia por eluição. Essa técnica é empregada para separar e determinar espécies em uma grande variedade de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos. Na cromatografia líquida, a fase móvel é um solvente líquido, o qual contém a amostra na forma de uma mistura de solutos. O tipo de cromatografia líquida de alta eficiência é geralmente definido pelo mecanismo de separação ou pelo tipo de fase estacionária. Esses incluem (1) partição ou cromatografia líquido-líquido; (2) adsorção ou cromatografia líquido-sólido; (3) troca iônica ou cromatografia de íons; (4) cromatografia por exclusão; (5) cromatografia por afinidade; e (6) cromatografia quiral (SKOOG, et al., 2010).

A utilização de suportes com partículas diminutas responsáveis pela alta eficiência torna necessário o uso de bombas de alta pressão para a eluição da fase móvel. As fases móveis utilizadas em CLAE devem possuir alto grau de pureza e estar livres de oxigênio ou outros gases dissolvidos, sendo filtradas e degaseificadas antes do uso. A bomba deve proporcionar ao sistema vazão contínua sem pulsos com alta reprodutibilidade, possibilitando a eluição da fase móvel a um fluxo adequado. O detector mais utilizado para separações por CLAE é o detector de ultravioleta, sendo também empregados detectores de fluorescência, de índice de refração, e eletroquímicos, entre outros. O registro de dados pode ser feito através de um registrador, um integrador ou um microcomputador. As separações em CLAE podem se dar por adsorção, partição ou ambos. As colunas utilizadas são geralmente de aço inoxidável, com diâmetro interno de cerca de 0,45 cm para separações analíticas e na faixa de 2,2 cm para preparativas. O comprimento é variável, sendo comuns colunas analíticas de 10-25 cm e preparativas em torno de 25-30 cm. O suporte mais comumente utilizado é a sílica. Separações analíticas são predominantemente realizadas em fase reversa, sendo a

fase C18 (octadecilsilica) a mais usada, ao passo que são preferidas fases que atuem no modo normal para fins preparativos, em vista de que separações no modo reverso utilizam fases móveis aquosas (DEGANI; CASS; VIEIRA; 1998).

A análise quantitativa das amostras coletadas a partir do sistema de reação foi efetuada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência, Thermo Scientific, em uma coluna Zorba Eclipse XDB – C18 (4,6x250 mm – 5 Micron), utilizando-se um detector de arranjo de diodo, com comprimento de onda selecionado para detecção em 285 nm. A fase móvel utilizada foi metanol:H₂O (75:25 v/v), com fluxo de 1 mL min⁻¹. Todas as amostras foram previamente filtradas. Uma curva de calibração foi realizada através da injeção de soluções padrão de 2,4-xilidina dissolvida em água deionizada, em uma faixa de concentração variando de 0,01 a 0,5 mmol L⁻¹. A dependência linear da área dos picos de massa com a concentração foi obtida.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Síntese dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂

O desenvolvimento dos nanotubos de TiO₂ (Figura 10) é baseado na competição entre a formação anódica do óxido e sua dissolução como complexos de fluoreto solúveis. O processo inicia-se com o surgimento de uma camada de óxido (Figura 10 a) decorrente da interação entre os íons Ti⁴⁺ na superfície com o íon O²⁻ no eletrólito (Equações 10 e 11).



No estágio inicial do processo de anodização, a dissolução eletroquímica domina a dissolução química devido ao campo elétrico aplicado na fina camada de

óxido. Pequenos poros são observados (Figura 10 b), decorrentes da dissolução localizada do óxido (em eletrólitos contendo F^-), resultante da formação de complexos de fluoretos solúveis (Equação 12), que com o tempo tornam-se grandes poros localizados por todo o eletrodo, dando origem aos nanotubos (Figura 10 c-e) (MOR et al., 2006).



O aumento na área superficial proveniente da formação dos nanotubos melhora a eficiência de conversão de energia da luz, aumentando o número de pares elétron-lacuna foto gerados (MOR et al., 2006). Estas lacunas deixadas pela saída dos elétrons da superfície dos nanotubos facilitam o processo de fotocatalise heterogênea, resultando em uma maior taxa de degradação de compostos orgânicos.

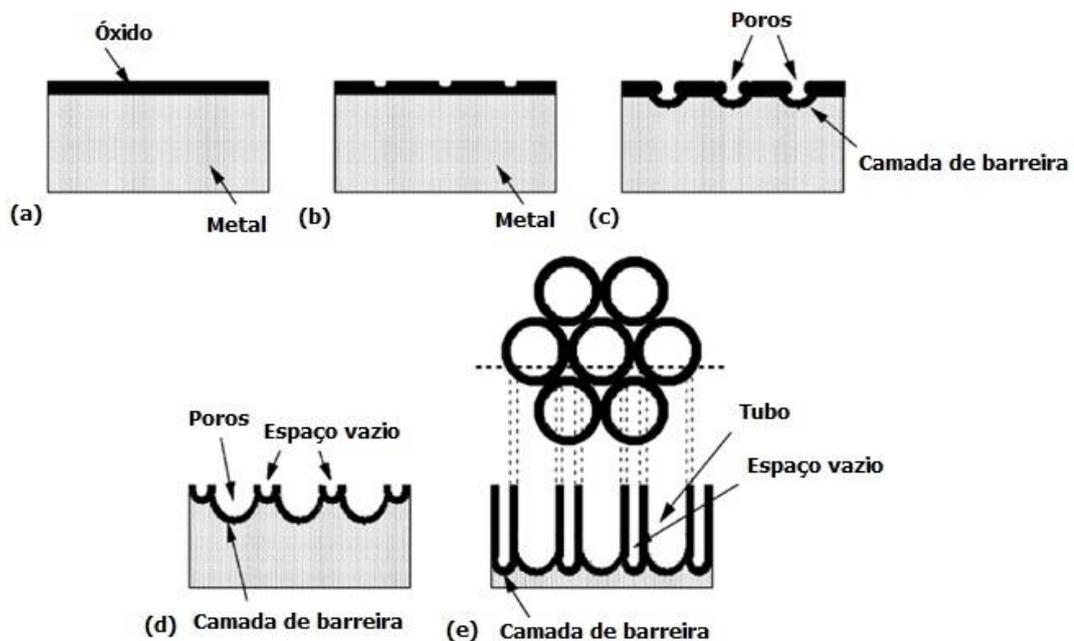


Figura 10 - Processo de formação anódica dos nanotubos de TiO_2 . (a) formação de uma fina camada de óxido, (b) formação dos poros na camada de óxido, (c) crescimento dos poros, (d) formação de poros nos espaços vazios entre os nanotubos, (e) vista superior dos nanotubos totalmente desenvolvidos (MOR et al., 2006).

2.3.2 Caracterização dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂

2.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 11, 12 e 13 mostram, respectivamente, as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os eletrodos submetidos à anodização em potenciais de 10, 20 e 30 V, durante 15 h. Podemos observar, que não houve a formação dos nanotubos de Ti/TiO₂ na superfície dos eletrodos, aplicando-se os referidos potenciais durante 15 h. Porém, comparando-se as imagens dos eletrodos submetidos a 10 (Figura 11) e 20 V (Figura 12), nota-se que com a aplicação de potencial de 20 V, a superfície do eletrodo apresenta um aspecto ligeiramente rugoso em comparação à superfície dos eletrodos submetidos a 10 V durante 15 h, o que pode indicar um possível início do processo de formação dos nanotubos. Este aspecto rugoso, é mais pronunciado na superfície dos eletrodos submetidos a 30 V durante 15 h (Figura 13), entretanto, houve corrosão da superfície deste eletrodo, fato que pôde ser observado a olho nu (Figura 14).

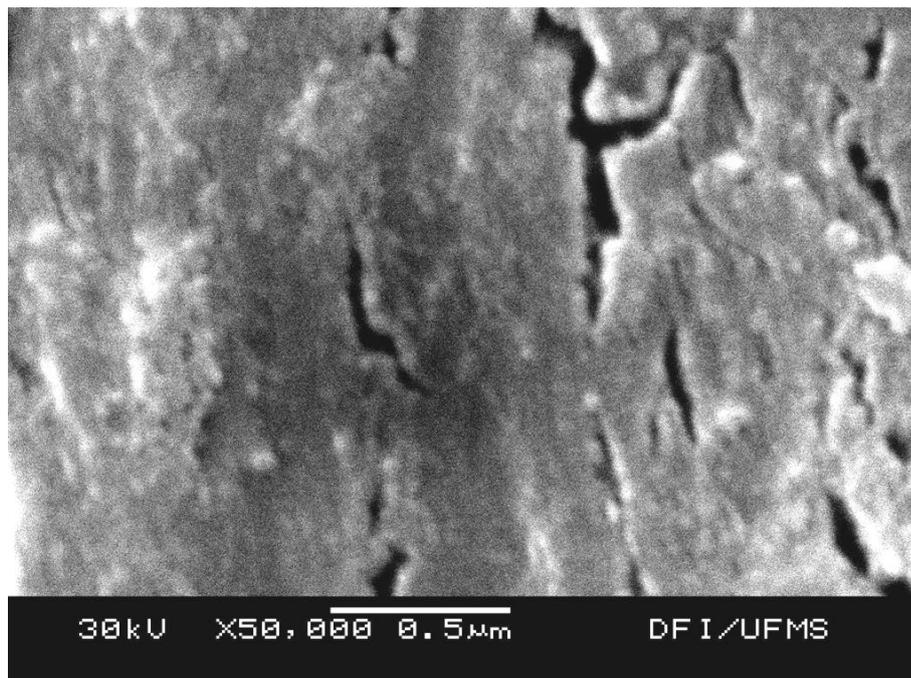


Figura 11 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO₂ preparado pela anodização em 10 V por 15 horas.

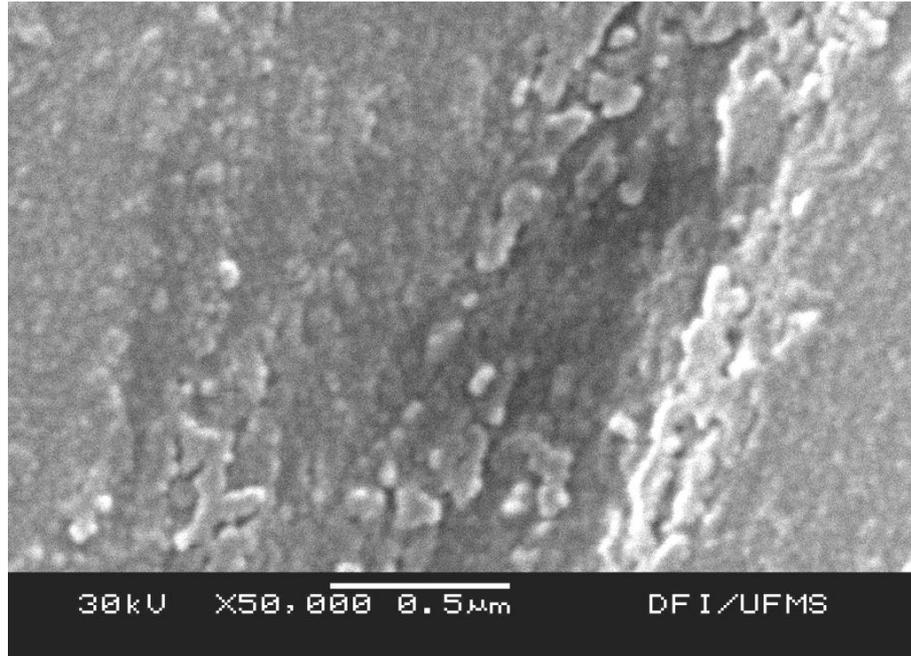


Figura 12 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO₂ preparado pela anodização em 20 V por 15 horas.

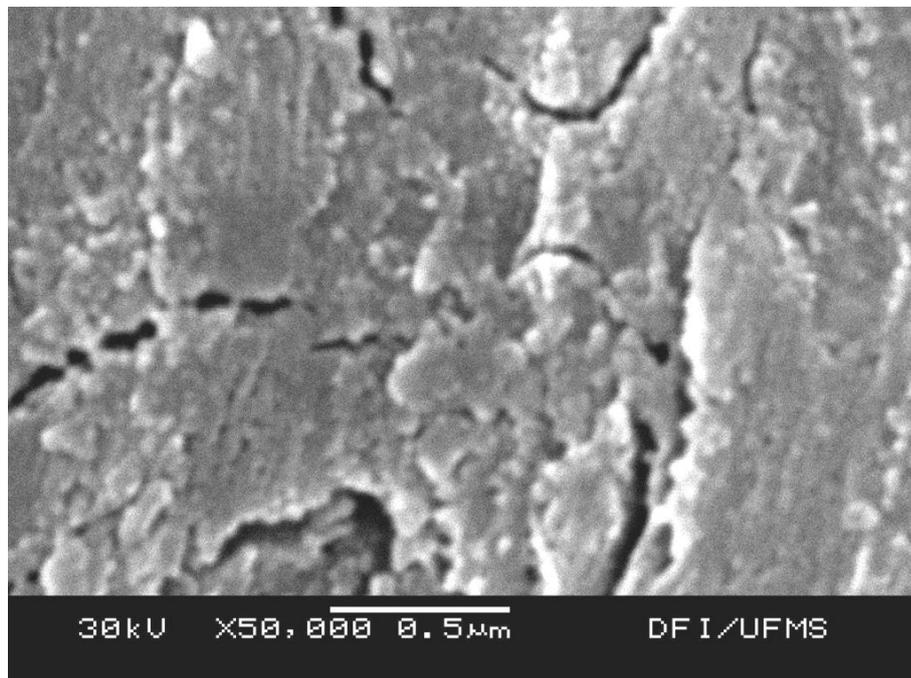


Figura 13 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO₂ preparado pela anodização em 30 V por 15 horas.



Figura 14 – Superfície corroída do eletrodo de Ti/TiO₂, submetido a anodização em 30 V durante 15 h.

Com a nítida corrosão ocorrida na superfície dos eletrodos submetidos a 30 V durante 15 h, podemos constatar, que este potencial não poderia ser aplicado no processo de anodização dos eletrodos de Ti/TiO₂. Sendo assim, um estudo dos melhores tempo e potencial de anodização para a formação dos nanotubos de Ti/TiO₂ foi realizado, iniciando-se com a aplicação de potenciais de 10 e 20 V, durante 50 h.

Observando-se as figuras 15 e 16, nota-se que nos eletrodos submetidos a 10 V durante 50 h de anodização (Figura 15), a superfície apresentou um aspecto mais rugoso, aglomerado, em comparação com a imagem de microscopia eletrônica de varredura para o eletrodo com aplicação do mesmo potencial, porém, com tempo de anodização de 15 h (Figura 11). Esta mudança na superfície dos eletrodos, deve-se à formação de uma camada de óxido de titânio, característica do início do processo de formação dos nanotubos de TiO₂ (Figura 10 a). Ao observarmos as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos que foram submetidos ao processo de anodização aplicando-se 20 V durante 50 h (Figura 16), nota-se que houve a formação dos nanotubos de Ti/TiO₂ na superfície analisada. Mesmo ocorrendo a formação dos nanotubos de Ti/TiO₂ na superfície deste eletrodo, sínteses de novos eletrodos, submetidos a anodização com a aplicação de potencial de 20 V em tempos de 75, 100, 150 e 200 h, foram realizadas, a fim de verificar, em quais tempos de anodização utilizados, seriam obtidas as melhores estruturas de nanotubos de Ti/TiO₂.

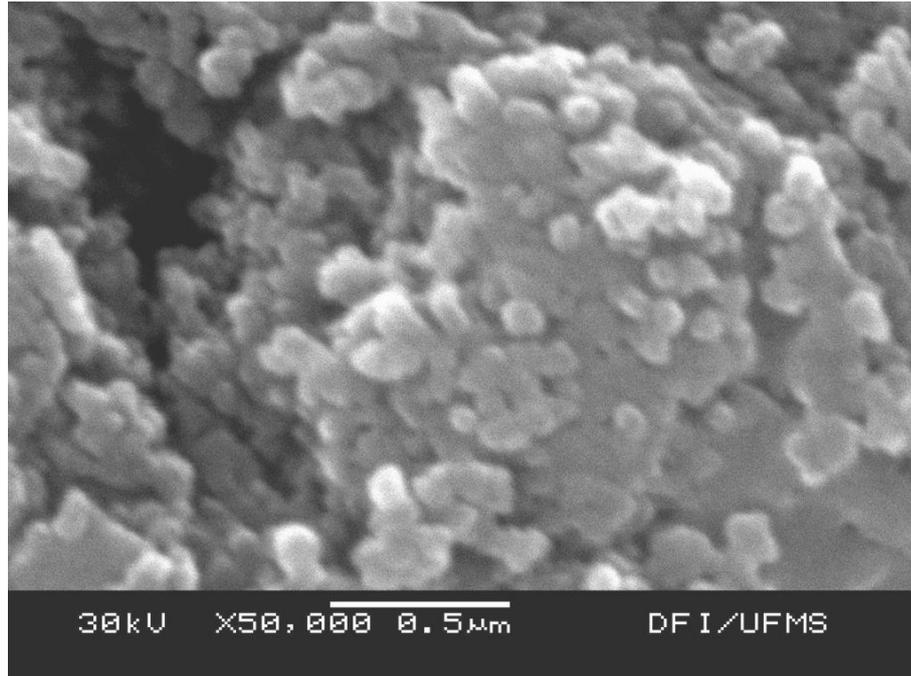


Figura 15 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO₂ preparado pela anodização em 10 V por 50 horas.

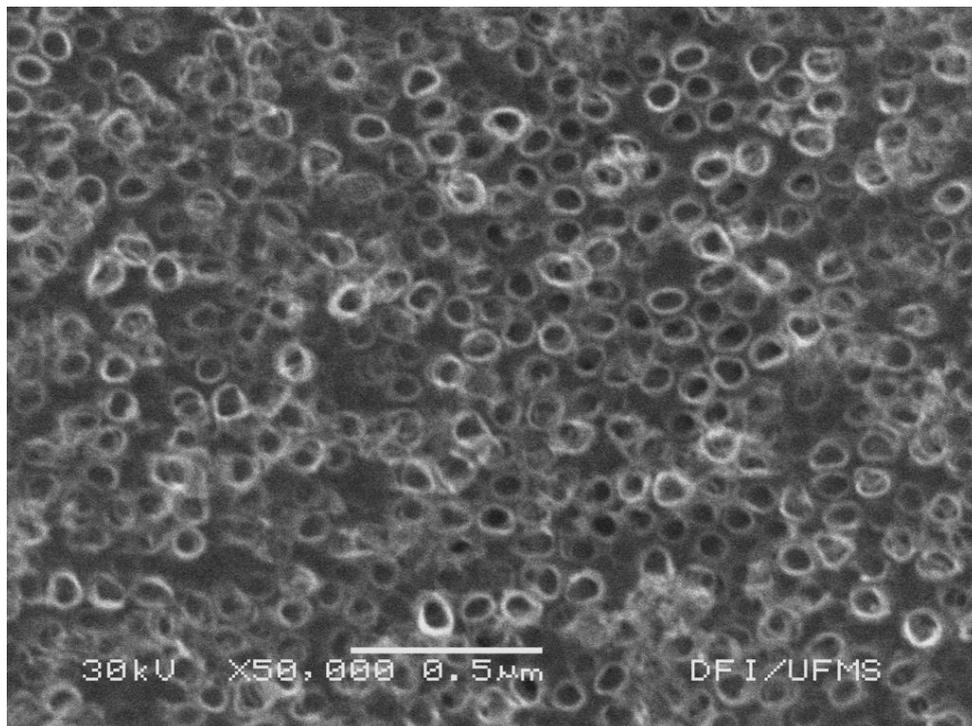


Figura 16 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO₂ preparado pela anodização em 20 V por 50 horas.

As microscopias eletrônicas de varredura realizadas nos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ submetidos a 20 V por 75 (Figura 17), 100 (Figura 18), 150 (Figura 19) e 200 h (Figura 20), confirmaram a formação de nanotubos de Ti/TiO₂ na

superfície de todos os eletrodos. A estrutura de nanotubos de TiO_2 mais organizada foi encontrada com tempo de anodização de 150 h, provavelmente, esta melhora estrutural seja devida ao tempo de experimento mais longo, em comparação com as figuras 16, 17 e 18, que permite formação anódica do dióxido de titânio de forma mais ordenada. Entretanto, nota-se que apesar do aumento do tempo favorecer a formação dos nanotubos na superfície dos eletrodos, submetidos a 150 h de anodização, a estrutura nanotubular obtida nos eletrodos submetidos a 200 h, apresenta-se mais desorganizada em comparação com a estrutura obtida na Figura 19 (150 h). Embora seja conhecido o fato de que os nanotubos possuem comprimento maior com o aumento do tempo de anodização, quando este tempo é muito grande, também ocorre um gradual colapso no sistema, aumentando as rachaduras na estrutura, o que diminui a fotoresposta dos eletrodos (WATCHARENWONG et al., 2007). Sendo assim, podemos concluir que o tempo de anodização passa por um período ótimo e, que ultrapassado este tempo, o sistema começa a sofrer rompimento da camada de nanotubos, por isso, a melhor estrutura foi encontrada no tempo de 150 h de anodização (Figura 19).

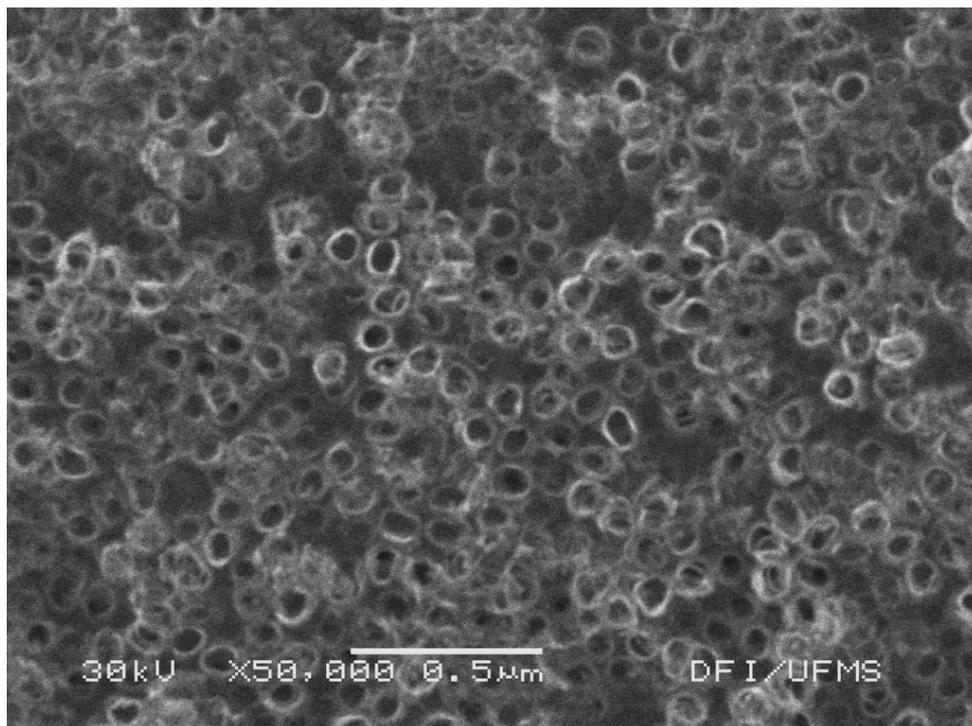


Figura 17 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO_2 preparado pela anodização em 20 V por 75 horas.

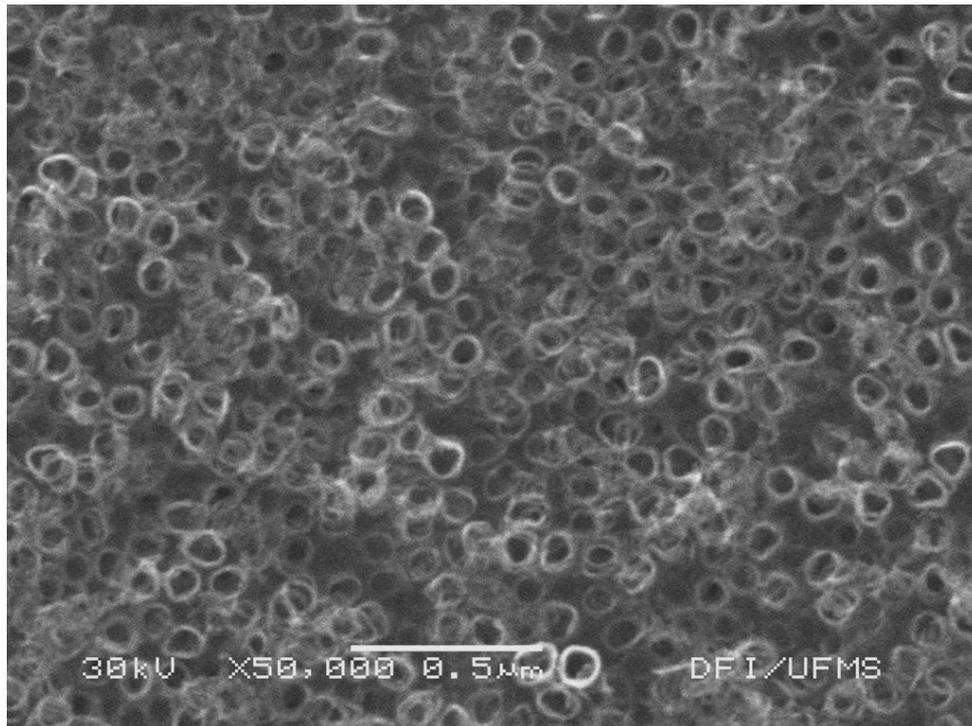


Figura 18 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO₂ preparado pela anodização em 20 V por 100 horas.

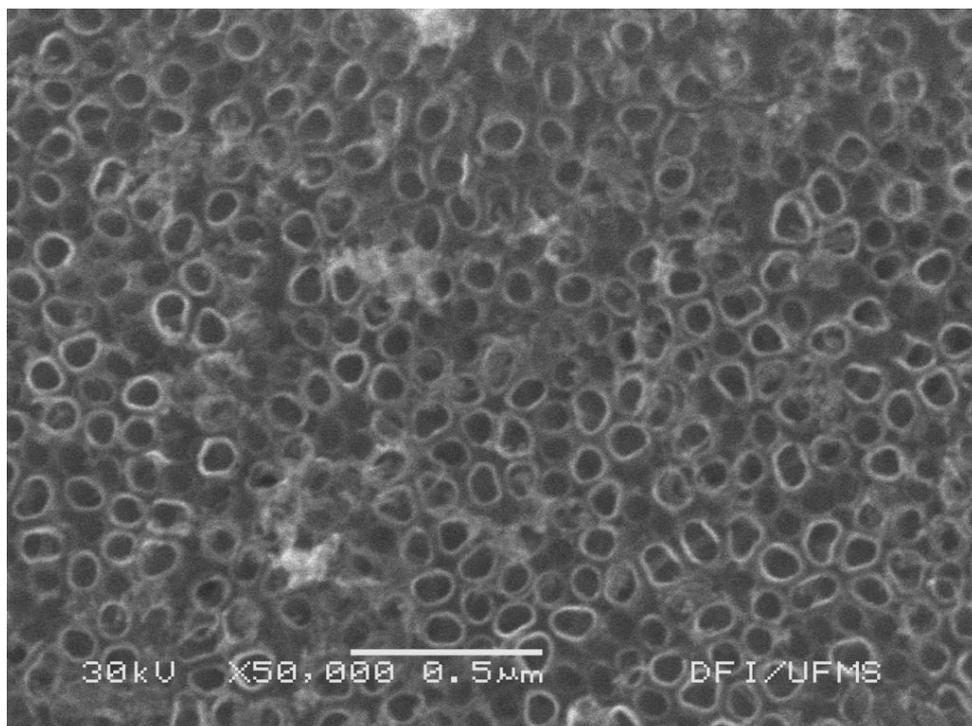


Figura 19 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO₂ preparado pela anodização em 20 V por 150 horas.

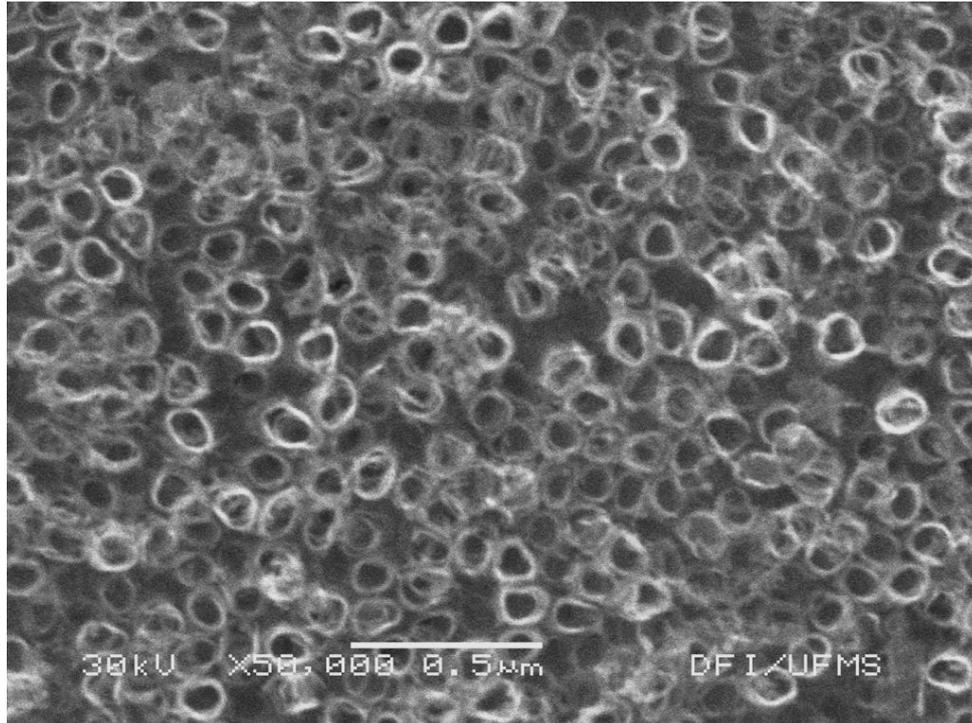


Figura 20 - Imagens de MEV da superfície do eletrodo de Ti/TiO₂ preparado pela anodização em 20 V por 200 horas.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, pode-se calcular o diâmetro médio dos nanotubos de Ti/TiO₂, Tabela 1.

Tabela 1 - Diâmetro médio dos nanotubos dos eletrodos de Ti/TiO₂.

Eletrodo / h	Diâmetro médio / nm
50	68,3
75	69,3
100	68,08
150	80,3
200	74,01

Em análises preliminares de ângulo de contato (Apêndice 5.1), os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, mostraram boa molhabilidade, revelando superfícies hidrofílicas, o que indica que a solução contendo o composto orgânico alvo não encontrará dificuldades em preencher o interior dos nanotubos de Ti/TiO₂, facilitando o processo de degradação e mineralização.

2.3.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises de EDS, realizadas a 15 keV de energia, nos eletrodos submetidos a 20 V durante 50, 75, 100, 150 e 200 h de anodização, mostraram a presença de Ti, O, N e P, na superfície dos eletrodos. Como esperado, O e Ti foram encontrados em maior quantidade, visto que os eletrodos são constituídos de Ti/TiO₂. A presença de P, em percentual muito baixo, provavelmente seja devida a uma pequena contaminação dos eletrodos. A Tabela 2 mostra o percentual atômico dos elementos, obtidos com espectros de EDS realizados com 15 keV, em eletrodos de Ti/TiO₂ submetidos a 20 V nos diferentes tempos de anodização.

Tabela 2 - Percentual atômico dos elementos nos eletrodos de Ti/TiO₂ submetidos a 20 V durante os diferentes tempos de anodização.

Elemento	% atômico				
	Eletrodo 50 h	Eletrodo 75 h	Eletrodo 100 h	Eletrodo 150 h	Eletrodo 200 h
N	10,48	10,27	9,52	9,24	9,16
O	52,41	52,42	53,55	54,60	54,85
P	0,12	0,13	0,15	0,12	0,16
Ti	36,99	37,18	36,78	36,04	35,82
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

2.3.2.3 Difração de Raio-X (DRX)

Analisando-se o difratograma obtido para o eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂, submetidos a 20 V por 100 h de anodização e posterior tratamento térmico a 450 °C durante 30 minutos (Figura 20), observa-se a ocorrência de alguns picos referentes ao Ti e outros, em maior quantidade, referente a anatase, conhecida por ser a fase cristalina mais fotoativa dos nanotubos de Ti/TiO₂ (SREEKANTAN; HAZMAN;

LOKMAN, 2009). Estes resultados estão de acordo com a literatura, onde estudos (LI, et al., 2009; SREEKANTAN; HAZMAN; LOKMAN, 2009; ALLAM; EL-SAYEDA, 2010) mostram que quando o tratamento térmico ocorre em temperaturas inferiores a 400° C, existe somente Ti amorfo na superfície dos eletrodos e que a partir desta temperatura começam a surgir picos característicos de anatase, o que pode ocorrer até aproximadamente 600 °C, quando começam a coexistir as fases anatase e rutilo, sendo a última fase mais abundante a medida que aumenta-se a temperatura a qual são submetidas as estruturas, que começam a sofrer um gradual colapso e deterioração a partir de 700-800 °C.

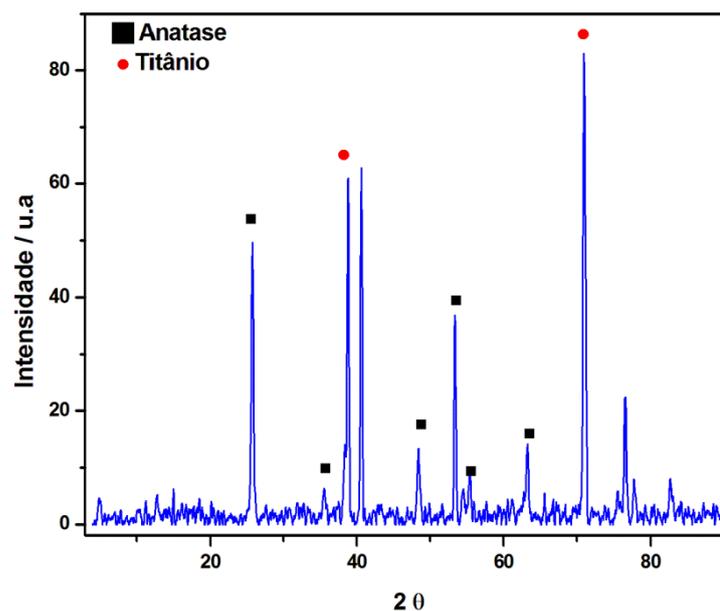


Figura 20 – Difratograma dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, submetidos a 20 V por 100 h de anodização.

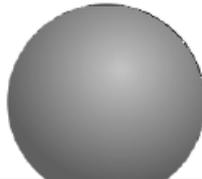
Novas amostras de eletrodos submetidos a 20 V durante 75 h de anodização com e sem tratamento térmico, bem como amostras da placa de titânio sem processo de anodização, foram enviadas para análises de DRX. Os resultados possibilitarão o melhor acompanhamento da evolução da fase cristalina nos eletrodos empregados neste estudo.

2.3.2.4 Análise de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato são centrais na definição do grau de molhabilidade das superfícies. A Tabela 3 mostra os intervalos de valores de ângulos de contato compreendidos entre 0 (zero) e 180 graus acompanhada de diagramas representando os formatos esperados para as gotas d'água sobre superfícies em diferentes regimes de molhabilidade.

No primeiro exemplo da Tabela 3 observamos uma superfície que é completamente molhada pelo líquido, é chamada superfície super-hidrofílica. Tais superfícies são caracterizadas por apresentarem ângulos de contato com a água, menores que 10° (KIM, et al., 2011.). Na sequência, são apresentadas três superfícies, uma com ângulo $\theta < 90^\circ$, chamada de superfície hidrofílica, seguida de uma superfície com ângulo $\theta > 90^\circ$, corresponde a uma superfície hidrofóbica (BICO; MARZOLIN; QUERE, 1999) e, por fim, as superfícies nomeadas de super-hidrofóbicas, que apresentam $\theta > 150^\circ$ (NAKAJIMA; HASHIMOTO; WATANABE, 2001.)

Tabela 3 - Diagramas de gotas sobre superfícies com diferentes graus de molhabilidade e valores correspondentes de ângulos de contato.

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

As medidas de ângulo de contato das amostras de eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ encontram-se na Tabela 4. Nota-se que a amostra de referência (placa de Ti sem tratamento), enunciada como 0 h, apresentou um ângulo de contato de 45,4 graus, indicando que a placa de Ti sem os nanotubos de Ti/TiO₂ é uma superfície hidrofílica. Os ângulos de contato resultantes para os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ (50, 75, 100, 150 e 200 h), apresentaram uma significativa diminuição, evidenciando uma maior molhabilidade destas superfícies em relação a superfície onde não temos a presença de nanotubos.

Tal resultado é favorável em uma aplicação tecnológica em que se busca aumentar a área ativa de um reator, pois, com uma melhor molhabilidade é possível inferir que o líquido está sendo bem sucedido em preencher as reentrâncias das nanoestruturas do material. Tal fenômeno, leva a uma maior área de interação líquido-sólido que resulta na diminuição dos valores de ângulos de contato. Contudo, as medidas de ângulo de contato apresentaram um desvio padrão (erro) elevado, aproximadamente entre 3 e 7 graus, o que aponta para a necessidade de experimentos mais refinados e/ou complementares visando reduzir essa dispersão nos resultados. A Figura 22 evidencia a melhoria das propriedades hidrofílicas das amostras de 50, 75, 100 e 150 h. Por sua vez, os dados da amostra de 200 h apresentaram erros elevados o que impede uma distinção com relação à amostra de referência.

Tabela 4 - Medidas de ângulos de contato e desvios padrões para as superfícies dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, nos diferentes tempos de anodização.

Eeletrodo / tempo de anodização	Ângulo de Contato θ	Desvio Padrão
0 h	45,4	6,7
50 h	22,1	3,1
75 h	22,2	3,8

100 h	14,1	2,6
150 h	18,7	3,7
200 h	33,4	7,0

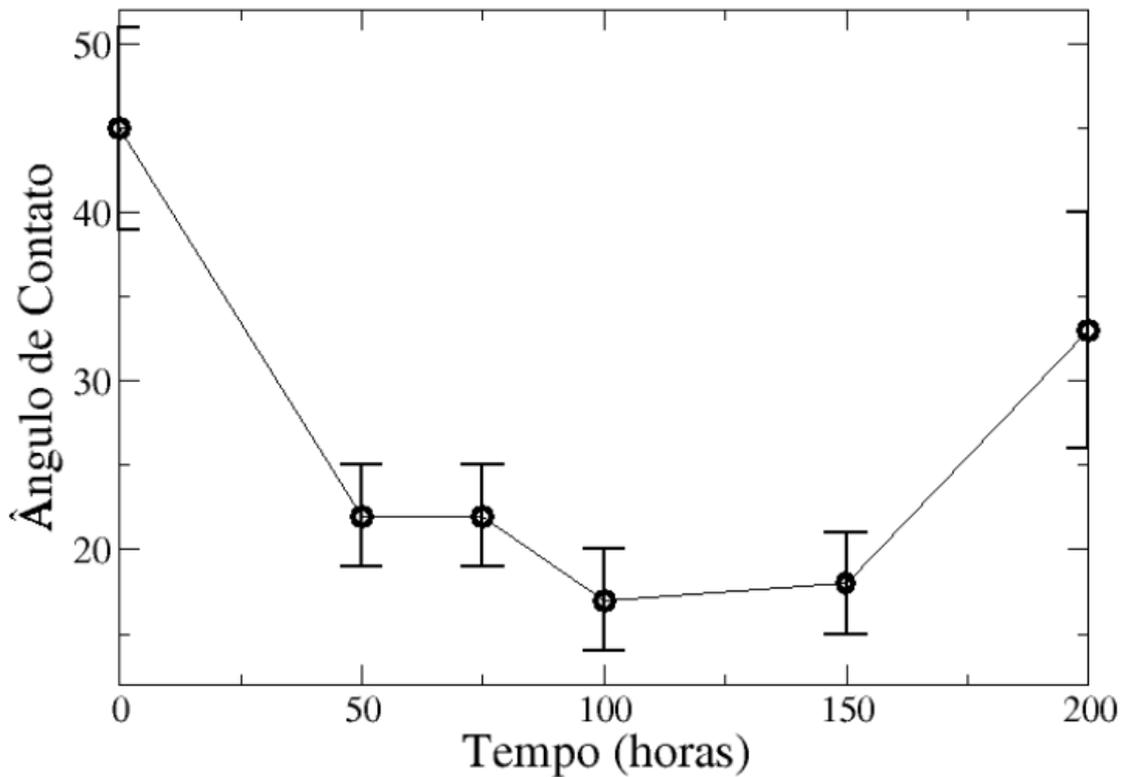


Figura 22 - Medida de ângulo de contato para as superfícies dos eletrodos de Ti/TiO₂, com diferentes tempos de anodização.

2.3.3 Comportamento eletroquímico

O gráfico de fotocorrente obtido com os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ submetidos a 20 V durante 50, 75, 100, 150 e 200 h de anodização, com e sem irradiação (Figura 23), mostra que sem irradiação a corrente resultante é praticamente nula, pois o eletrodo funciona como cátodo e não como anodo na ausência de luz UV. Quando o sistema é irradiado, ocorre um aumento de corrente indicando a presença de fotoatividade nos eletrodos. Ao iluminar o eletrodo gera-se um fluxo adicional de elétrons através do circuito externo, a fotocorrente, devido ao

aumento da concentração de elétrons na banda de condução. Isto porque quando um semicondutor do tipo n (como TiO_2) é irradiado com energia maior ou igual a sua energia de “band gap”, há uma separação entre as cargas fotogeradas, os elétrons dirigem-se para a banda de condução e as lacunas para a banda de valência. Porém, quando um potencial mais positivo que o potencial de banda plana é aplicado no semicondutor, simultaneamente à radiação UV, observa-se um gradiente de potencial que impulsiona as lacunas na direção da superfície e os elétrons para o interior, de onde são levados ao contra eletrodo não fotoativo (BLESA, 2001). Esse processo diminui a recombinação do par elétron/lacuna e gera uma fotocorrente mensurável em potenciais maiores que o potencial de banda plana. A Tabela 5 mostra a média das fotocorrentes obtidas para os eletrodos nos diferentes tempos de anodização.

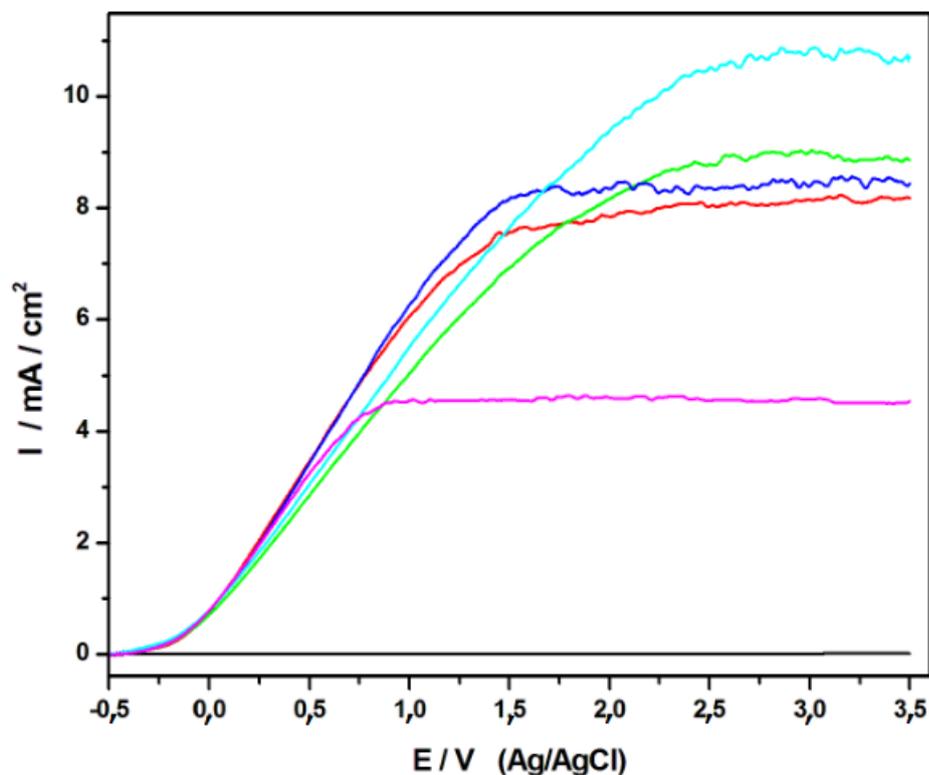


Figura 23 - Curvas de fotocorrente-potencial obtidas para eletrodos Ti/TiO_2 , sob irradiação, em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, preparados em 20 V por — 50 h, — 75 h, — 100 h, — 150 h, — 200 h e — sem irradiação.

Ao analisarmos a Tabela 5, podemos notar que não houve uma grande variação nas fotocorrentes resultantes dos eletrodos submetidos a 50, 75, 100 e 150

h de anodização, mostrando que possivelmente, apesar de as imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 16, 17, 18 e 19), apresentarem uma pequena diferença na estrutura, esta não se mostrou tão significativa a ponto de variar consideravelmente a fotoresposta do eletrodo. A fotocorrente obtida para os eletrodos preparados com 200 h de anodização mostrou-se bem inferior as médias alcançadas com eletrodos preparados a 50, 75, 100 e 150 h. Esta diminuição está ligada ao fato de que estruturas mais desorganizadas diminuem a fotoresposta dos eletrodos (WATCHARENWONG et al., 2007). Levando-se em consideração o tempo gasto para sintetizar cada eletrodo e a média das fotocorrentes obtidas, foram escolhidos para teste de degradação, os eletrodos submetidos a 50 e 75 h de anodização, em 20 V, isto porque, apesar de o eletrodo de 150 h ter apresentado uma estrutura aparentemente mais favorável, o longo tempo gasto para a sua fabricação e a pouca diferença na média de fotocorrente obtida, não justificaria o gasto energético tão alto para a sua síntese.

Tabela 5 - Média das fotocorrentes obtidas para os eletrodos submetidos a diferentes tempos de anodização.

Eletrodo por tempo de anodização (h)	Média fotocorrentes (mA/cm ²)
50	7,77
75	8,97
100	8,77
150	9,25
200	3,99

2.3.4 Acompanhamento da degradação da 2,4-xilidina

2.3.4.1 Quantificação da 2,4-xilidina por CLAE

Através da curva de calibração (Figura 24), realizada com soluções preparadas a partir de uma solução padrão do composto 2,4-xilidina, em um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência, foi possível o acompanhamento da variação da concentração deste corante durante o tempo de experimento.

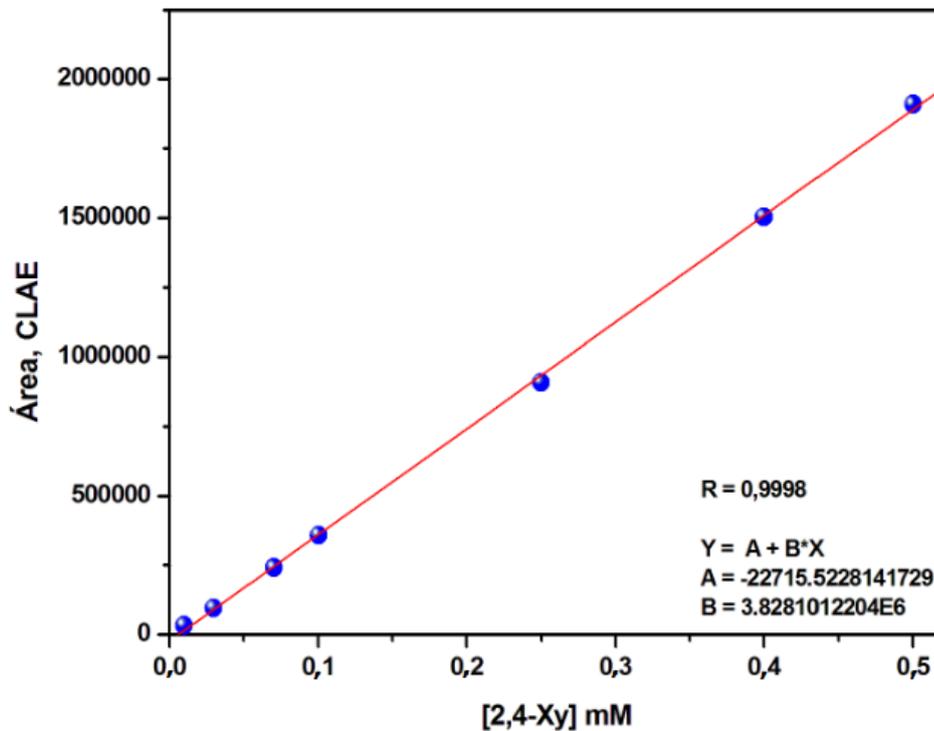


Figura 24 - Curva de calibração para soluções de 2,4-xilidina, em H₂O, obtida a partir de CLAE.

A Figura 25 mostra o decaimento da concentração de 2,4-xilidina durante o tempo de degradação, para os experimentos de fotólise direta, fotocatalise e fotoeletrocatalise, utilizando-se eletrodos sintetizados em tempos de anodização de 50 e 75 h, com aplicação de potencial de 20 V.

Analisando-se a curva de acompanhamento da concentração da 2,4-xilidina durante os experimentos (Figura 25), podemos observar que praticamente não houve diferença entre as taxas de degradação quando realizadas fotólise direta, fotoeletrocatalise aplicando-se 0,6 V, utilizando eletrodo de 75 e de 50 h e a fotocatalise utilizando eletrodo de 75 h. Porém, há uma pequena diminuição na taxa de degradação quando aplicado potencial de 1,0 V. Isto porque o uso de potenciais

mais positivos, não melhora a separação do par elétron/lacuna, podendo dar origem a reações secundárias, puramente eletroquímicas (BLESA, 2001), diminuindo a eficiência de degradação. A pequena diminuição na taxa de degradação em relação à fotocatalise utilizando eletrodo submetido à 50 h de anodização, pode ser explicada pelo fato de que, a estrutura apresentada por este eletrodo, não seja tão organizada quanto à estrutura apresentada pelo eletrodo de 75 h e, o transporte de elétrons em nanotubos bem organizados é mais rápido do que em uma nanoestrutura menos organizada (WATCHARENWONG, et al., 2007), além de que quanto mais organizada a estrutura dos nanotubos de Ti/TiO₂, maior a área superficial, facilitando a adsorção dos reagentes na superfície interna e externa dos tubos, favorecendo a atividade fotocatalítica (SREEKANTAN; HAZAN; LOCKMAN, 2009), facilitando a degradação do composto. A Tabela 6 ilustra as taxas de degradação da 2,4-xilidina após os experimentos realizados.

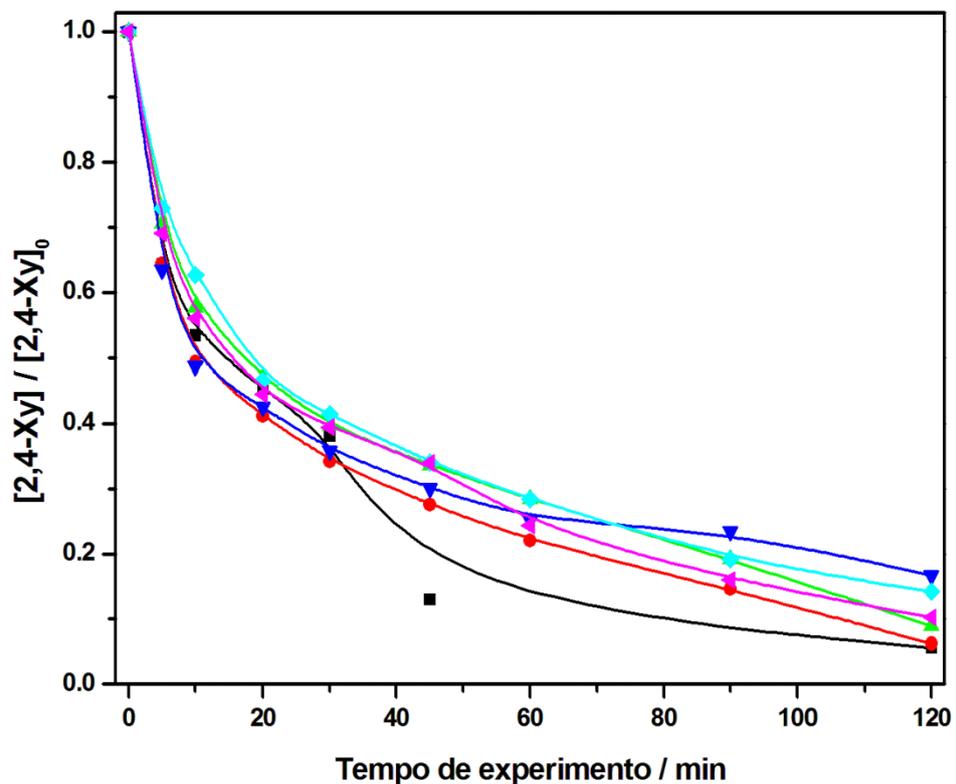


Figura 25 - Curva de acompanhamento da concentração da 2,4-xilidina, por meio de CLAE, durante os experimentos de degradação. —■— Fotólise direta; —●— Fotoeletrocatalise eletrodo 50 h – 0,6 V; —▲— Fotoeletrocatalise eletrodo 75 h – 0,6 V; —▼— Fotoeletrocatalise eletrodo 50 h – 1,0 V; —◆— Fotocatalise eletrodo 50 h; —◄— Fotocatalise eletrodo 75 h.

Tabela 6 - Taxa de degradação da 2,4-xilidina nos diferentes experimentos realizados.

Experimento realizado	Degradação 2,4-xilidina / %
Fotólise direta	94,47
Fotocatálise eletrodo 50 h	85,84
Fotocatálise eletrodo 75 h	89,73
Fotoeletrocatalise – 0,6 V – eletrodo 50 h	93,74
Fotoeletrocatalise – 0,6 V – eletrodo 75 h	91,09
Fotoeletrocatalise – 1,0 V – eletrodo 50 h	83,31

Apesar de os experimentos de fotólise direta, fotocatalises e fotoeletrocatalises, terem apresentado taxas de degradação semelhantes, ao analisarmos as curvas de COT para os experimentos, observou-se que o processo mais eficiente na mineralização do composto 2,4-xilidina, foi a fotoeletrocatalise aplicando-se 0,6 V utilizando-se como eletrodo de trabalho, eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, submetido a 75 h de anodização.

2.3.4.2 Determinação de carbono orgânico total (COT) para 2,4-xilidina

A fim de verificar a mineralização do composto utilizado nos testes de fotoatividade dos eletrodos sintetizados, análises de carbono orgânico total das amostras coletadas durante o tempo de experimento foram efetuadas. A figura 26, apresenta as curvas de carbono orgânico total para fotólise, fotocatalises e fotoeletrocatalises realizadas com soluções de 2,4-xilidina, em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹ e pH em torno de 6,5. Nota-se que o processo que mostrou maior taxa de mineralização da 2,4-xilidina, foi a oxidação fotoeletrocatalítica, quando aplicado potencial de 0,6 V, utilizando-se eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂, submetido a 75 h de anodização, como eletrodo de trabalho. Tal resultado mostrou-se de acordo com a literatura, WATCHARENWONG, et al., 2007, mostraram que eletrodos com um tempo maior de anodização dão origem à uma estrutura nanotubular mais organizada, o que por sua vez, contribui para que o transporte de elétrons nos nanotubos de Ti/TiO₂ seja mais rápido, melhorando a sua eficiência de degradação.

Outro fator que contribuiu com a degradação fotoeletrocatalítica da 2,4-xilidina foi a escolha do eletrólito de suporte utilizado, considerada uma etapa importante para o sucesso da oxidação fotoeletrocatalítica (ZHANG, et al., 2005). Quando o processo fotoeletrocatalítico (Figura 3), é realizado em meio a cloretos, em condições de pH menor que 8,0, a degradação e mineralização do composto orgânico envolvido, não ocorre somente por meio da geração de radicais hidroxila no meio (Equação 7), como também por intermédio de outros fortes agentes oxidantes gerados, como os radicais $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ e Cl^{\cdot} e cloro ativo (Cl_2 , HClO , ClO^{\cdot}). Estas espécies oxidantes se formam, devido à competição existente entre os íons OH^- e Cl^- pelos sítios ativos localizados na superfície do catalisador, provenientes da formação do par elétron/lacuna na banda de valência do semiconductor (CARNEIRO, et al., 2004; SELCUK, ANDERSON, 2005). A geração deste par elétron/lacuna possibilita o processo de degradação dos compostos orgânicos.

A Tabela 7 ilustra a porcentagem de mineralização do composto 2,4-xilidina, nos diferentes experimentos realizados.

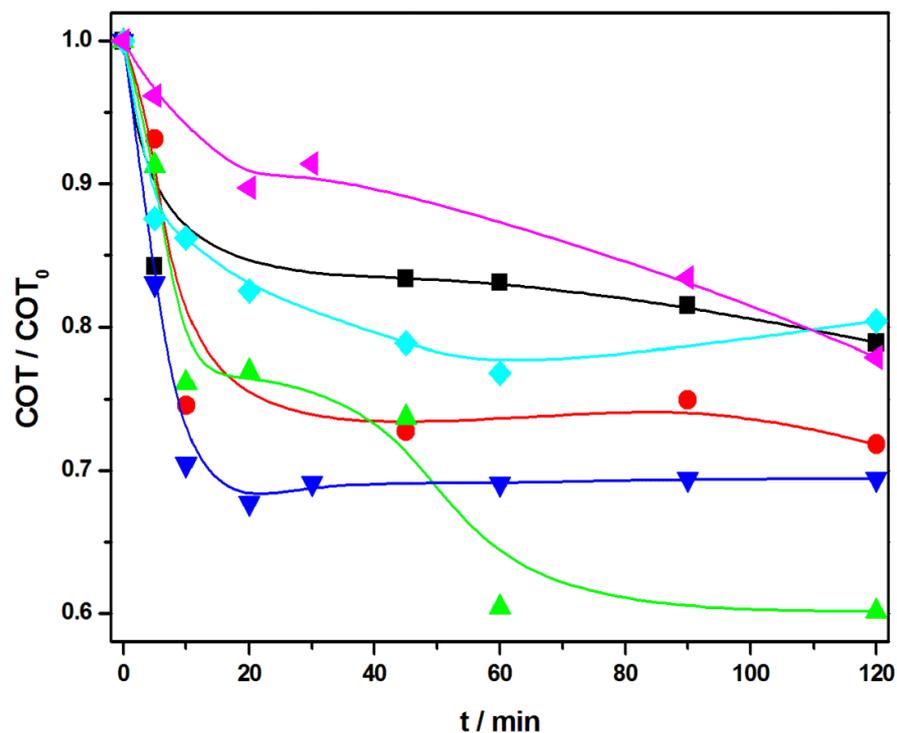


Figura 26 – Curva de carbono orgânico total para os diferentes experimentos.
 ■ Fotólise direta; ▶ Fotocatálise eletrodo 50 h; ◊ Fotocatálise eletrodo 75 h; ● Fotoeletrocatalise eletrodo 50 h – 0,6 V; ▼ Fotoeletrocatalise eletrodo 50 h – 1,0 V; ▲ Fotoeletrocatalise eletrodo 75 h – 0,6 V.

Tabela 7 - Percentual de mineralização do composto 2,4-xilidina, nos diferentes experimentos realizados.

Experimento	% de mineralização da 2,4-xilidina
Fotólise direta	21,1
Fotocatálise eletrodo 50 h	22,12
Fotocatálise eletrodo 75 h	19,58
Fotoeletrocatalise – 0,6 V – eletrodo 50 h	28,16
Fotoeletrocatalise – 1,0 V – eletrodo 50 h	30,6
Fotoeletrocatalise – 0,6 V – eletrodo 75 h	39,87

Sendo assim, eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, com área superficial de 11,2 cm², sintetizados através do processo de anodização eletroquímica, apresentaram um bom resultado (mineralização de 39,87 %) em relação aos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, com áreas superficiais menores. Este estudo nos leva à possibilidade da realização da degradação fotoeletrocatalítica em volumes de solução de trabalho maiores do que os usualmente utilizados (geralmente 150-250 mL), sendo um passo a mais em direção à uma aplicação mais abrangente do processo fotoeletrocatalítico para a remoção de contaminantes orgânicos em efluentes.

3 Conclusões

Houve formação, via anodização eletroquímica, de nanotubos de Ti/TiO₂ na superfície de todos os eletrodos estudados. Os eletrodos submetidos a 150 h de anodização apresentaram a estrutura nanotubular mais organizada, entretanto, não houve diferença significativa na fotoatividade destes em relação aos eletrodos submetidos a 50, 75 e 100 h de anodização. Os eletrodos submetidos a 200 h de anodização, apresentaram fotocorrente resultante significativamente menor em relação às outras estruturas sintetizadas.

Análise de DRX mostrou a presença de fase anatase (relatada na literatura como a mais fotoativa) na superfície nanotubular do eletrodo de Ti/TiO₂ sintetizado a 20 V de potencial e 100 h de anodização.

Uma taxa de mineralização de 39,87% foi alcançada, por meio de fotoeletrocatalise, em meio de NaCl 0,05 mol L⁻¹ e pH de 6,5, aplicando-se potencial de 0,6 V e utilizando eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂, sintetizado após 75 h de anodização e 20 V de potencial, como eletrodo de trabalho, confirmando assim, a capacidade oxidativa das estruturas estudadas e seu potencial para aplicação em processos de degradação de contaminantes orgânicos, utilizando-se volumes de solução de trabalho a partir de 450 mL.

As análises de caracterização reforçaram a tese de que potencial aplicado e tempo de anodização influenciam na estrutura e fotoatividade dos nanotubos de Ti/TiO₂.

4 Referências

ADEWUYI, Y. G. **Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications**. Industrial Engineering Chemistry Research. V 40, p. 4681-4715, 2001.

AHMED, S. **Impact of Operating Conditions and Recent Developments in Heterogeneous Photocatalytic Water Purification Process**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. V 42, p. 601-675, 2012.

ALLAM, N. K.; EL-SAYED, M. A. **Photoelectrochemical Water Oxidation Characteristics of Anodically Fabricated TiO₂ Nanotube Arrays: Structural and Optical Propertie**. Journal of Physical Chemistry C. V 114, P. 12024-12029, 2010.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

BICO, J.; MARZOLIN, C.; QUERE, D. **Pearl drops**. Europhysics Letters, V 47, n 2, p. 220, 1999.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila>>. Acesso em: 24 de junho 2012.

BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea**. La Plata: Digital Grafic, 2001. 316 p.

BOUVET, D.; MICHALOWICZ A.; CRAUSTE-MANCIET, S.; BROSSARD, D.; PROVOST, K. **EXAFS and IR Structural Study of Platinum-Based Anticancer Drugs' Degradation by Diethyl Dithiocarbamate**. Inorganic Chemistry, v. 45, n. 8, p. 3393-3398, 2006.

BYRNE, J.A.; EGGINS, B.R. **Photoelectrochemistry of oxalate on particulate TiO₂ electrodes**. Journal of Eletroanalytical Chemistry. V 457, p. 61-72, 1998.

CHEN, X.; SCHRIVER, M.; SUEN, T.; MAO, S. S. **Fabrication of 10 nm diameter TiO₂ nanotube arrays by titanium anodization.** Thin Solid Films. V 515, p. 8511-8514, 2007.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review.** Water Research. V 44, p. 2997-3027, 2010.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e preparação de amostras, Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: Edipuc, 2007, 60 p.

DEGANI, A. L.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. **Cromatografia, Um breve ensaio.** Química Nova na Escola, Cromatografia. V 7, p. 21-25, 1998.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNES, J.; CONTERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation.** Water Research. V 36, p. 1034-1042, 2002.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. **Titanium dioxide photocatalysis.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. V 1, p. 1-21, 2000.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. V 9, p. 1-12, 2008.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions.** Advances in Environmental Research. V 8, p. 501-551, 2004.

GONZÁLES, O.; SANS C.; ESPLUGAS S.; MALATO S. **Application of solar advanced oxidation processes to the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole.** Photochemical & Photobiological Sciences. V 8, p. 1032-1039, 2009.

HASSAN, F. M. B.; NANJO, H.; VENKATACHALAM, S.; KANAKUBO, M.; EBINA, T. **Effect of the solvent on growth of titania nanotubes prepared by anodization of Ti in HCl.** *Electroquímica Acta.* V 55, p. 3130-3137, 2010.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment.** *Waste Management.* V 13, p. 361-377, 1993.

JI, Y., LIN, K., ZHENG, H., ZHU, J., SAMIA, A. C. S. **Fabrication of double-walled TiO₂ nanotubes with bamboo morphology via one-step alternating voltage anodization.** *Electrochemistry Communications.* V 13, p. 1013-1015, 2011.

JIANG, D.; ZHAO, H.; ZHANG, S.; JOHN, R. **Kinetic study of photocatalytic oxidation of adsorbed carboxylic acids at TiO₂ porous film by photoelectrolysis.** *Journal of Catalysis.* V 223, p. 212-220, 2004.

KIM, B. S., SHIN, S., SHIN, S. J., KIM, K. M., CHO, H. H. **Control of Superhydrophilicity / Superhydrophobicity using Silicon Nanowires via Electroless Etching Method and Fluorine Carbon Coatings.** *Langmuir,* V 27, n 16, p. 10148, 2011.

KODAMA, A.; BAUER, S.; KOMATSU, A.; ASOH, H.; ONO, S.; SCHMUKI, P. **Bioactivation of titanium surfaces using coatings of TiO₂ nanotubes rapidly pre-loaded with synthetic hydroxyapatite.** *Acta Biomaterialia.* V 5, p. 2322-2330, 2009.

LAI, Y. K.; GAO, X. F.; ZHUANG, H. F.; HUANG, J. Y.; LIN, C. J.; JIANG, L. **Designing Superhydrophobic Porous Nanostructures with Tunable Water Adhesion.** *Advanced Materials.* V 21, p. 3799-3803, 2009.

LAI, Y. K., HUANG, Y. X.; WANG, H.; HUANG, J. Y.; CHEN, Z.; LIN, C. J. **Selective formation of ordered arrays of octacalcium phosphate ribbons on TiO₂ nanotube surface by template-assisted electrodeposition.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* V 76, p. 117-122, 2010.

LAI, Y. K.; LIN, C. J.; HUANG, J. Y.; ZHUANG, H. F.; SUN, L.; NGUYEN, T. **Markedly Controllable Adhesion of Superhydrophobic Spongelike Nanostructure TiO₂ Films.** *Langmuir.* V 24, p. 3867-3873, 2008.

LAI, Y. K.; SUN, L.; CHEN, Y. C.; ZHUANG, H. F.; LIN, C. J.; CHIN, J. W. **Effects of the Structure of TiO₂ Nanotube Array on Ti Substrate on Its Photocatalytic Activity.** Journal of Electrochemical Society. V 153, p. 123-127, 2006.

LEGRINI, O.; OLIVEROS E.; BRAUN A. M. **Photochemical processes for water treatment.** Chemical Reviews. V 93, p. 671-698, 1993.

Li, G.; Liu, Z.Q; Lu, J.; Wang, L.; Zhang, Z. **Effect of calcination temperature on the morphology and surface properties of TiO₂ nanotube arrays.** Applied Surface Science. V 255, p. 7323-7328, 2009.

LIAO, Y.; QUE, W. **Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube powders derived by a rapid anodization process.** Journal of Alloys and Compounds. V 505, p. 243-248, 2010.

LIU, Z.; SUBRAMANIA, V.; MISRA, M. **Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays Grown on Ti Meshes for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells.** Journal of Physical Chemistry C. v 113, p. 14038-14033, 2009.

MACAK, J. M.; ZLAMAL, M.; KRYSA, J.; SCHMUKI, P. **Self-Organized TiO₂ Nanotube Layers as Highly Efficient Photocatalysts.** Small. V 3, p. 300-304, 2007a.

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, p. 3-18, 2007b.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAEI, N. Y.; GHARANJIG, K. **Photocatalytic degradation of agricultural N-heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania.** Journal of Hazardous Materials. V. 145, p. 65-71, 2007.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends.** Catalysis Today . v 147, p. 1-59, 2009.

MOR, G. K.; SHANKAR, K.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. **Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays.** Nano Letters. V 5, p.191-195, 2005.

MOR, G. K.; VAEGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; GRIMES, C. A. **A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications.** Solar Energy Materials and Solar Cells. V 90, p. 2011-2075, 2006a.

MOR, G. K.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; GRIMES, C. A. **Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. V 178, p. 8-15, 2006b.

NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. **Recent Studies on Super-Hydrophobic Films.** Monatshefte für Chemie. V. 132, p. 31, 2001.

OH, S. H.; FIÑONES, R. R.; DARAIO, C.; CHEN, L. H.; JIN, S. **Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes.** Biomaterials. V 26, p. 4938- 4943, 2005.

OLIVEIRA, MÁRCIO ROBERTO DA SILVA. **Superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de microestruturas litografadas.** 2011. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.** Applied Catalysis B: Environmental. V 47, p. 219-256, 2004.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. **Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters.** Dyes and Pigments. V 61, p. 121-139, 2004.

QIU, J.; ZHANG, S.; ZHAO, H. **Nanostructured TiO₂ photocatalysts for the determination of organic pollutants.** Journal of Hazardous Materials. V 211-212, p. 381-388, 2012.

SAHOO, C.; GUPTA, A. K.; PAL, A. **Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag⁺ doped TiO₂**. Desalination. V. 181, p. 91-100, 2005.

SANTOS, ALINE RAYBOLT. **Efeito da oxidação anódica de titânio comercialmente puro revestido ou não com fibronectina na interface osteoblastos humanos-superfície de titânio**. 2008. 91 F. Tese (Doutorado em ciências em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SELVAM, K.; MURUGANANDHAM, M.; MUTHUVEL, I.; SWAMINATHAN, M. **The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol**. Chemical Engineering Journal. V. 128, p. 51-57, 2007.

SHIFU, C.; CAO, G. **Study on the photocatalytic reduction of dichromate and photocatalytic oxidation of dichlorvos**. Chemosphere. V. 60, p. 1308-1315, 2005.

SCHMIDT-STEIN, F.; HAHN, R.; GNICHWITZ, JF.; SONG, Y. Y.; SHRESTHA, N. K.; HIRSCH, A.; SCHMUKI, P. **X-ray induced photocatalysis on TiO₂ and TiO₂ nanotubes: Degradation of organics and drug release**. Electrochemistry Communications. V 11, p. 2077-2080, 2009.

SHIM, H. S.; NA, S. I.; NAM, S. H.; AHN, H. J.; KIM, H. J.; KIM, D. Y.; KIM, W. B. **Efficient photovoltaic device fashioned of highly aligned multilayers of electrospun TiO₂ nanowire array with conjugated polymer**. Applied Physics Letters. V 92, p. 183107-183110.

SKOOG, D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson, 2006, 999 p.

SREEKANTAN, S.; HAZAN, R.; LOCKMAN, Z. **Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method**. Thin Solid Films. V 518, p. 16-21, 2009.

SULKA, G. D.; KAPUSTA-KOTODZIEJ, J.; BRZOZKA, A.; JASKUTA, M.
Fabrication of nanoporous TiO₂ by electrochemical anodization. *Electrochimica Acta*. V 55, p. 4359-4367, 2010.

SUN, Y., WANG, G., YAN, K. **TiO₂ nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell.** *International Journal of Hydrogen Energy*. V 36, p. 15502-15508, 2011.

WANG, H.; NIU, J.; LONG, X.; HE, Y. **Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO₂ particles in aqueous solutions.** *Ultrasonics Sonochemistry*. V 15, p. 386-392, 2008.

WATCHARENWONG, A; CHANMANEE, W.; TACCONI, N. R;
CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; KAJITVICHYANUKUL, P.; RAJESHWAR, K. **Self-organized TiO₂ nanotube arrays by anodization of Ti substrate: Effect of anodization time, voltage and medium composition on oxide morphology and photoelectrochemical response.** *Journal of Materials Research - Materials Research Society*. V 22, p. 3186-3195, 2007.

VARGHESE, O. K.; GONG, D. W.; PAULOSE, M.; ONG, K. G.; DICKEY, E. C.; GRIMES, C. A. **Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure.** *Advanced Materials*. V 15, p. 624-627, 2003.

VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; GRIMES, C. A.; PAULOSE, M.; MUKHERJEE, N. **A Titania Nanotube-Array Room-Temperature Sensor for Selective Detection of Hydrogen at Low Concentrations.** *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. V 4, p. 733-737, 2004.

XIE, K.; SUN, L.; WANG, C.; LAI, Y.; WANG, M; CHEN, H.; LIN, C.
Photoelectrocatalytic properties of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays prepared by pulse current deposition. *Electrochimica Acta*, v 55, p. 7211-7218, 2010.

YUE Y.; CHEN X.; QIN J.; YAO X. **Spectroscopic investigation on the binding of antineoplastic drug oxaliplatin to human serum albumin and molecular modeling.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* v. 69 p. 51–57, 2009.

ZAMAN, A. C.; ÜSTÜNDAĞ, CEM B., KAYA, F., KAYA, C. **Synthesis and electrophoretic deposition of hydrothermally synthesized multilayer TiO₂ nanotubes on conductive filters.** Materials Letters. V 66, p. 179-181, 2012.

ZHANG, S.; ZHAO, H.; JIANG, D.; JOHN, R. **Photoelectrochemical determination of chemical oxygen demand based on an exhaustive degradation model in a thinlayer cell.** Analytica Chimica Acta. V 514, p. 89-97, 2004.

ZHAO, H. **Photoelectrochemical determination of chemical oxygen demand.** Griffith University, Australia, Australia Provisional Patent 2003901589, 2003. a.

ZHAO, H. **Photoelectrochemical determination of chemical oxygen demand,** Griffith University, Australia, International Patent WO 2004088305, 2004, 49 pp. b.

ZHAO, H.; JIANG, D.; ZHANG, S.; CATTERALL, K.; JOHN, R. **Development of a direct photoelectrochemical method for determination of chemical oxygen demand.** Analytical Chemistry. V. 76, p. 155-160, 2004.

ZENG, X., GAN, Y. X., CLARK, E., SU, L. **Amphiphilic and photocatalytic behaviors of TiO₂ nanotube arrays on Ti prepared via electrochemical oxidation.** Journal of Alloys and Compounds. V 509, 24, p. 221-227, 2011.