

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE  
TiO<sub>2</sub> PREPARADOS ELETROQUIMICAMENTE”**

**Yeison Núñez de la Rosa\***

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto C. Pereira**

**\* Bolsista CAPES**

**São Carlos - SP**  
**2016**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE  
TiO<sub>2</sub> PREPARADOS ELETROQUIMICAMENTE”**

**Yeison Núñez de la Rosa\***

Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para obtenção  
do título de MESTRE EM  
QUÍMICA, área de concentração:  
FÍSICO-QUÍMICA

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto C. Pereira**

**\* Bolsista CAPES**

**São Carlos - SP  
2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R788s Rosa, Yeison Núñez de la  
Síntese e caracterização de nanotubos de TiO<sub>2</sub>  
preparados eletroquimicamente / Yeison Núñez de la  
Rosa. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
79 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2016.

1. Dióxido de titânio. 2. Célula fotoeletroquímica.  
3. Nanotubos de TiO<sub>2</sub>. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

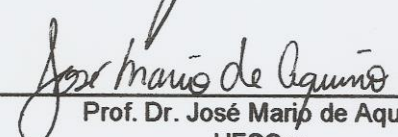
---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Yeison Neder Nuñez de La Rosa, realizada em 20/04/2016:



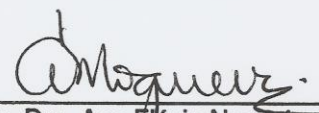
---

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza  
UFSCar



---

Prof. Dr. José Mario de Aquino  
UFSCar



---

Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira  
UNICAMP

*Aos meus pais Boris Núñez e Maria de  
la Rosa e aos meus irmãos Melisa,  
Jonatan, Yamid e Katerine.*

*“Nunca consideres el estudio como una obligación,  
sino como una oportunidad para penetrar en el  
bello y maravilloso mundo del saber”.*

Albert Einstein

## AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre estar ao meu lado o tempo todo.

Aos meus pais e irmãos, por me apoiarem em toda a minha formação e por me mostrarem os verdadeiros valores.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira pela orientação e contribuição na minha formação durante o mestrado.

Ao Murilo e à Gema pela grande ajuda, discussões e sugestões que contribuíram muito neste trabalho.

Aos meus amigos do laboratório de eletroquímica: Aline (a fura bolo), Moises, Dyovani, Wirley, Camila, Rapher, Robert, Lorena, Josi, Suellen, Rodrigo, Kaline, Driele, Paola, Lázaro, Emerson e Eduardo; pelas conversas e o apoio.

Aos professores do grupo de eletroquímica do LIEC, Lucia e Elton.

À minha namorada Victoria, um obrigado muito especial pelo apoio e pelo carinho nos momentos mais atribulados deste trabalho.

Aos meus amigos de infância Aldair (Zorra) e Luchy, por estarem sempre me apoiando incondicionalmente. Aos meus amigos colombianos do GPO e da graduação: Dani, Juan, Danika, Karen, Jorge e Isaac, pela torcida durante este processo.

Aos funcionários do PPGQ-UFSCar e técnicos que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

Às agências CAPES (pela bolsa), CNPq e FAPESP.

A todos muito obrigado. Muchas gracias!

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Reagentes empregados.....	16
TABELA 3.2 - Condições experimentais da segunda anodização.....	18
TABELA 3.3 - Diâmetro interno médio e comprimento dos experimentos A e B.....	25
TABELA 3.4 - Estimativas dos valores de $E_{gap}^{opt}$ para os experimentos A e B.....	26
TABELA 4.1 - Reagentes empregados.....	35
TABELA 4.2 - Planejamento fatorial $2^3$ .....	37
TABELA 4.3 - Variáveis e níveis do planejamento fatorial $2^3$ .....	37
TABELA 4.4- Resultados das análises quantitativas das imagens para $D_i$ , $w$ e $D_p$ .....	44
TABELA 4.5- Valores dos efeitos calculados para o $D_i$ do planejamento fatorial $2^3$ , valores em nm.....	46
TABELA 4.6- Valores dos efeitos calculados para o $w$ do planejamento fatorial $2^3$ , valores em nm.....	48
TABELA 4.7- Valores dos efeitos calculados para o $D_p$ do planejamento fatorial $2^3$ , valores em nm.....	50
TABELA 4.8- Estimativas dos valores de $E_{gap}^{opt}$ dos experimentos .....	52
TABELA 4.9- Tamanho de cristalito e microdeformação de rede calculado através do refinamento de Rietveld dos difratogramas do planejamento fatorial $2^3$ .....	54
TABELA 4.10- Valores dos efeitos calculados para o $t_c$ do planejamento fatorial $2^3$ , valores em nm.....	55



TABELA 4.11- Valores dos efeitos calculados para o $M_R$ do planejamento fatorial $2^3$ , valores em nm.....	55
TABELA 4.12- Valores médios de $N_D$ e $E_{fb}$ dos eletrodos preparados de acordo com o planejamento fatorial $2^3$ .....	59
TABELA 4.13- Valores dos efeitos calculados para o potencial de banda plana do planejamento fatorial $2^3$ , valores em V.....	60
TABELA 4.14- Valores dos efeitos calculados para número de portadores do planejamento fatorial $2^3$ , valores em $\text{cm}^{-3}$ .....	61
TABELA 4.15- Valores de densidade de fotocorrente dos eletrodos preparados de acordo com o planejamento fatorial $2^3$ .....	64
TABELA 4.16- Valores dos efeitos calculados para a densidade de corrente $j$ do planejamento fatorial $2^3$ , valores em $\mu\text{A cm}^{-2}$ .....	65
TABELA 4.17- Resumo dos valores de alguns parâmetros e os valores da $j_{PC}$ na ordem crescente.....	67

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Micrografias mostrando diferentes morfologias superficiais das nanoestruturas estudadas por Mazzarolo <i>et al.</i> .....	4
FIGURA 2.1- Modelo proposto para o crescimento dos Nts-TiO <sub>2</sub> preparados por anodização potencioestática de Ti. a) Formação de uma camada compacta de óxido, b) Geração de pontos de dissolução no óxido, c) Formação de poros, d) Crescimento dos poros, e e) Nanotubos formados e sua vista superior.....	12
FIGURA 2.2 - Regiões característica da curva de anodização de $j$ vs. $t$ .....	12
FIGURA 3.1 - Sistema fotoeletroquímico.....	20
FIGURA 3.2 - Curvas da primeira anodização dos eletrodos A (esquerda) e B (direita) sintetizados a $T = 5^{\circ}\text{C}$ , $E_a = 40\text{ V}$ , $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,09\text{ mol L}^{-1}$ e $t = 1\text{h}$ .....	22
FIGURA 3.3 - Curvas da segunda anodização dos eletrodos preparados a $T = 25^{\circ}\text{C}$ , $E_a = 20\text{ V}$ , A) $0,03\text{ mol L}^{-1}$ , 4h e B) $0,09\text{ mol L}^{-1}$ , 2h.....	23
FIGURA 3.4 - Micrografias dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> sintetizados na condição A, $E_a = 20\text{ V}$ , $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,03\text{ mol L}^{-1}$ , $t = 4\text{ h}$ .....	24
FIGURA 3.5 - Micrografias dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> sintetizados na condição B, $E_a = 20\text{ V}$ , $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,09\text{ mol L}^{-1}$ , $t = 2\text{ h}$ .....	24
FIGURA 3.6 - Gráfico de Tauc dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> sintetizados na condição A, $E_a = 20\text{ V}$ , $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,03\text{ mol L}^{-1}$ , $t = 4\text{ h}$ .....	27
FIGURA 3.7 - Gráfico de Tauc dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> sintetizados na condição B, $E_a = 20\text{ V}$ , $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,09\text{ mol L}^{-1}$ , $t = 2\text{ h}$ .....	27
FIGURA 3.8 - Difratogramas dos Nts-TiO <sub>2</sub> obtidos nas condições A e B.....	28

FIGURA 3.9 - Transitórios de fotocorrente (esquerda) e porcentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo B armazenado em água.....	29
FIGURA 3.10 - Transitórios de fotocorrente (esquerda) e porcentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo B armazenado em HNO <sub>3</sub> .....	30
FIGURA 3.11 - Transitórios de fotocorrente (esquerda) e porcentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo B armazenado no dessecador.....	30
FIGURA 3.12 - Transitórios de fotocorrente (esquerda) e porcentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo A armazenado em HNO <sub>3</sub> .....	31
FIGURA 3.13 - Transitórios de fotocorrente (esquerda) e porcentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo A armazenado no dessecador.....	32
FIGURA 3.14 - Transitórios de fotocorrente (esquerda) e porcentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo A armazenado no dessecador.....	32
FIGURA 3.15 - Transitórios de fotocorrente (esquerda) e porcentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo B armazenado no dessecador.....	33
FIGURA 4.1 - Set Scale.....	39
FIGURA 4.2 - (a) Imagem original, (b) Imagem filtrada, (c) Imagem com contraste ajustado, (d)Contagem de poros.....	41
FIGURA 4.3 - Curvas da anodização do experimento E1 sintetizados a T = 10°C, E <sub>a</sub> = 60 V, %BMIM-BF <sub>4</sub> = 5 %, t = 4h e %Água = 5 %.....	43

FIGURA 4.4 - Micrografias dos Nts-TiO <sub>2</sub> preparados nas condições descritas na Tabela 4.2.....	45
FIGURA 4.5 - Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos no diâmetro interno médio dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	47
FIGURA 4.6 - Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos na espessura das paredes .....	49
FIGURA 4.7 - Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos na distância entre os poros.....	50
FIGURA 4.8 - Gráfico de Tauc dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> sintetizados na condição E1, E <sub>a</sub> = 60 V, T = 10 °C, %Água = 5 %v/v, BMIM-BF <sub>4</sub> = 5 %v/v e t = 4 h.....	51
FIGURA 4.9 - Difratoograma e Refinamento de Rietveld dos Nts-TiO <sub>2</sub> preparados na condição E4.....	53
FIGURA 4.10- Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos no tamanho de cristalito dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	56
FIGURA 4.11- Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos na microdeformação de rede dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	56
FIGURA 4.12 - Gráficos de Mott-Schottky dos eletrodos preparados de acordo com o planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	58
FIGURA 4.13 - Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos no potencial de banda plana dos Nts-TiO <sub>2</sub> .....	60

FIGURA 4.14 -Voltamograma cíclico em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $50 \text{ mVs}^{-1}$ do eletrodo preparado na condição E4.....	62
FIGURA 4.15 – Curvas de polarização em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ molL}^{-1}$ a $20 \text{ mVs}^{-1}$ no escuro e com iluminação ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) de todos os experimentos.....	63
FIGURA 4.16- Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos na densidade de fotocorrente dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ .....	65

## RESUMO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> PREPARADOS ELETROQUIMICAMENTE:** No campo de estudo da nanotecnologia, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), vem sendo amplamente investigado por suas propriedades ópticas e elétricas. Este óxido é um semicondutor do *tipo n* e é encontrado na natureza em diferentes fases cristalinas. Recentemente, este material tem atraído muito interesse como fotocatalisador para a fotólise-eletroquímica da água por apresentar uma alta eficiência, estabilidade química e uma grande área superficial. Além disso, para esta aplicação tendo sido proposto que a síntese de nanotubos de TiO<sub>2</sub> (Nts-TiO<sub>2</sub>), preparados por anodização são promissores. Deste modo, teve como objetivo principal estudar a correlação síntese-propriedades morfológicas e microestruturais com as propriedades ópticas dos Nts-TiO<sub>2</sub> preparados eletroquimicamente, fazendo uso da reação de decomposição fotoeletroquímica da água como reação alvo das propriedades ópticas. Para isso, os Nts-TiO<sub>2</sub> foram preparados através da anodização do substrato de titânio em soluções de Etileno glicol/Água/Líquido iônico (BMIM-BF<sub>4</sub>), seguido de um tratamento térmico a 450 °C. Neste estudo foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para: i) avaliar a significância estatística das variáveis de síntese: potencial aplicado (E<sub>apl</sub>), temperatura do banho (T<sub>banho</sub>) e porcentagem de água no eletrólito (%A); e ii) quantificar a correlação entre síntese, propriedades morfológicas, microestruturais e ópticas dos Nts-TiO<sub>2</sub>. Os eletrodos sintetizados foram caracterizados quanto a sua morfologia e propriedades fotoeletroquímicas. A caracterização por difração de raios-X indicou apenas os picos característicos da fase de interesse anatase. Os *band gaps* determinados através do método de Wood-Tauc tiveram os valores calculados próximo a 3,2 eV. As micrografias eletrônica de varredura mostraram a formação de Nts-TiO<sub>2</sub> em todas as condições de síntese, com diâmetro interno com valores entre 23 e 65 nm, sendo estatisticamente significativos os efeitos principais T<sub>banho</sub> e %A e as interações dos efeitos E<sub>apl</sub> - %A. Para estudar as propriedades fotoeletroquímicas dos eletrodos, foram realizados experimentos de voltametria linear no claro e escuro em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, os valores de densidade de fotocorrente obtidas no claro mostraram valores de até 300 μA cm<sup>-2</sup> em 1,01 V vs Ag/AgCl/KCl sat. (Potencial de oxidação da água para o sistema estudado) quando comparado com a resposta obtida no escuro. Com os resultados obtidos, foi observada a variabilidade na densidade de fotocorrente em função dos parâmetros morfológicos, microestruturais e semicondutores dos Nts-TiO<sub>2</sub>.

Palavras chaves: Dióxido de titânio, célula fotoeletroquímica, nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO<sub>2</sub> NANOTUBES PREPARED ELECTROCHEMICALLY:**

In the field of nanotechnology, the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has been widely studied for its optical and electrical properties. This oxide is an n-Type semiconductor and is found naturally in different crystalline phases. Recently, this material has attracted much attention as photocatalyst for the electrochemical photolysis of water displaying a high efficiency, chemical stability and a large surface area. Furthermore, for this application has been proposed that the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotubes (Nts-TiO<sub>2</sub>) prepared by anodization are promising. Thus, we aimed to study the correlation between the synthesis - morphological and microstructural properties for the optical properties of Nts-TiO<sub>2</sub> prepared electrochemically, using the photoelectrochemical decomposition reaction of water as a reaction target optical properties. For this, the Nts-TiO<sub>2</sub> were prepared by anodizing the titanium substrate in Ethylene glycol solutions /water/ ionic liquid (BMIM-BF<sub>4</sub>), followed by a heat treatment at 450 °C. In this study, we performed a factorial design 2<sup>3</sup> to: i) evaluate the statistical significance of synthesis variables: applied potential (E<sub>apl</sub>), bath temperature (T<sub>banho</sub>) and percentage of water in the electrolyte (%A); and ii) quantify the correlation between synthesis, morphological, microstructural and optical properties of Nts-TiO<sub>2</sub>. The synthesized nanotubes were characterized by their morphology and photoelectrochemical properties. The characterization by X-ray diffraction indicated characteristic peaks only the anatase phase interest. The band gap determined by the Wood-Tauc method were calculated values near 3.2 eV. The scanning electron micrographs showed the formation of Nts-TiO<sub>2</sub> in all conditions of synthesis, with an internal diameter with values between 23 and 65 nm, being statistically significant main effects T<sub>banho</sub> and %A and interactions effects of E<sub>apl</sub> -%A. To study the photoelectrochemical properties of the electrodes, linear voltammetry experiments were carried out in the light and dark in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, the photocurrent density values obtained in the course showed values up to 300 μA cm<sup>-2</sup> at 1.01 V vs Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>. (Water oxidation potential for the system studied) compared with the response obtained in the dark. With the results obtained, is observed the variability in current density in function of morphological, microstructural and semiconducting properties of Nts-TiO<sub>2</sub>.

Key words: Titanium dioxide, photoelectrochemical cell, TiO<sub>2</sub> nanotubes.

## SUMARIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....	7
2.1.	O Dióxido de Titânio .....	7
2.2.	Formação dos nanotubos de dióxido de titânio .....	8
2.3.	Células fotoeletroquímicas para a decomposição fotoeletroquímica da água .....	14
3.	ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE NANOTUBOS DE TiO <sub>2</sub> PREPARADOS ELETROQUIMICAMENTE E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS .....	16
3.1.	OBJETIVOS .....	16
3.2.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	16
3.2.1.	Reagentes e soluções .....	16
3.2.2.	Células eletroquímicas e eletrodos .....	17
3.2.3.	Procedimento experimental e instrumentação .....	17
3.2.3.1.	Síntese dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	17
3.2.3.2.	Técnicas de caracterização dos Nts-TiO <sub>2</sub> .....	19
3.2.3.3.	Estudo do efeito envelhecimento nas propriedades fotocatalíticas dos Nts-TiO <sub>2</sub> .....	20
3.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	22
3.3.1.	Anodização potenciostática .....	22
3.3.2.	Análise morfológica dos filmes por microscopia eletrônica de varredura .....	23
3.3.3.	Determinação do <i>band gap</i> por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis .....	26
3.3.4.	Análise estrutural por difração de raios X .....	28
3.3.5.	Estudo de envelhecimento nas propriedades fotocatalíticas dos Nts-TiO <sub>2</sub> .....	29
3.4.	CONCLUSÕES .....	34
4.	ESTUDO DA CORRELAÇÃO SÍNTESE-PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E MICROESTRUTURAS COM AS PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	35
4.1.	OBJETIVOS .....	35
4.2.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	35



4.2.1.Reagentes e soluções .....	35
4.2.2.Células eletroquímicas .....	36
4.2.3.Procedimento experimental e instrumentação .....	36
4.2.3.1.Síntese dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	36
4.2.3.2.Técnicas de caracterização .....	38
4.2.4.Quantificação das imagens.....	39
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.3.1.Anodização potenciostática.....	43
4.3.2.Análise morfológica dos filmes por microscopia eletrônica de varredura	44
4.3.3.Determinação do <i>band gap</i> por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis .....	51
4.3.4.Análise microestrutural por difração de raios X .....	52
4.3.5.Análise eletroquímica dos Nts-TiO <sub>2</sub> : Caracterização por Medidas de Mott-Schottky, Voltametria cíclica e Voltametria linear.....	57
4.3.5.1.Caracterização por Medidas de Mott-Schottky.....	57
4.3.5.2.Voltametria cíclica e Varredura linear .....	62
4.4 CONCLUSÕES .....	68
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70
APÊNDICE .....	77

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente revolução científica e tecnológica gerada pela nanociência e nanotecnologia, impulsionou um campo ativo de pesquisa devido seu enorme potencial para uma variedade de aplicações. No campo de estudo da nanotecnologia encontram-se as nanoestruturas de óxidos metálicos, que nas últimas décadas vem recebendo bastante atenção particularmente por suas propriedades magnéticas, óticas e catalíticas. Entre os óxidos metálicos, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) também conhecido como titânia, é o mais estudado, isto devido tanto às propriedades elétricas e óticas quanto à grande estabilidade química que possui. Este óxido é encontrado na natureza em diferentes formas cristalinas, onde as mais conhecidas são a brookita (ortorrômbico), rutilo (tetragonal) e anatase (tetragonal)<sup>1</sup>.

A titânia pode ser obtida de diversas maneiras, dentre das quais estão os métodos térmicos<sup>2</sup>, métodos de deposição por vapores químicos<sup>3</sup>, métodos de microemulsão<sup>4</sup> métodos de sol-gel<sup>5</sup> e métodos eletroquímicos<sup>6</sup>. Este último apresenta vantagens em relação aos outros métodos devido ao baixo custo e à facilidade de obtenção do material em forma de filmes, os quais podem ser do tipo nanoestrutural (em condições específicas de síntese). Estes tipos de filmes nanoestruturados gerados eletroquimicamente sobre o substrato metálico de titânio<sup>7</sup>, podem ser formados potenciostaticamente, isto é, pela aplicação de um potencial constante.

Nos últimos anos, os nanotubos de dióxido de titânio (Nts- $\text{TiO}_2$ ), têm atraído muita atenção para a aplicação em dispositivos fotovoltaicos<sup>8</sup>, fotocatalise<sup>9</sup>, dispositivos biomédicos<sup>10</sup> e decomposição fotoeletroquímica da água<sup>11,12</sup>, devido a que apresentam auto-organização, estabilidade química e uma grande área superficial. Atualmente é bem sabido que as propriedades dos nanotubos dependem grandemente da sua morfologia (comprimento, diâmetro dos nanotubos, rugosidade, espessura das paredes, entre outros) e, quando a

síntese destas nanoestruturas é realizada por anodização potenciostática, sua morfologia depende de fatores como o potencial aplicado, temperatura e tempo de anodização, tipo e concentração do eletrólito<sup>13-16</sup>.

Nas últimas décadas houve um progresso significativo na síntese dos Nts-TiO<sub>2</sub> com estruturas bem organizadas, melhorias obtidas principalmente pela modificação da composição do eletrólito de anodização. Estas alterações na solução, têm sido reportadas nas nomeadas quatro gerações de síntese dos Nts-TiO<sub>2</sub>. Os nanotubos de primeira geração, são obtidos em soluções aquosas de ácido fluorídrico, os quais apresentam baixa organização, alta rugosidade nas paredes e comprimento de cerca de 0,5 µm. Os Nts-TiO<sub>2</sub> de segunda geração, são sintetizados em soluções aquosas de sais de fluoreto, neste caso, as nanoestruturas mostram boa organização, comprimentos maior do que 5 µm e alta rugosidade. As nanoestruturas da terceira geração, exibem comprimentos entre 100 e 1000 nm, com aparência lisa e uma alta auto-organização, estas sínteses se realizam com soluções orgânicas contendo sais de fluoreto e uma pequena quantidade de água. Na quarta geração têm sido obtidas nanoestruturas com comprimentos de até 50 µm e com baixo ordenamento, que comparados com os Nts-TiO<sub>2</sub> preparados com soluções orgânicas são muito menores, mas a importância que ressalta nesta última geração é a utilização de soluções livres de fluoreto<sup>17-20</sup>.

Em relação à formação dos nanotubos em soluções contendo fluoreto, este resulta de três processos que ocorrem simultaneamente:

- Oxidação assistida por campo, para a formação de uma camada de óxido de titânio.
- Dissolução assistida por campo dos íons metálicos de Ti no eletrólito.
- Dissolução química do Ti e do TiO<sub>2</sub> devido ao ataque químico dos íons fluoreto.

Os nanotubos preparados por anodização, inicialmente são amorfos e a cristalinidade é atingida só depois do tratamento térmico dos filmes a altas temperaturas. A fase cristalina anatase é conseguida a temperaturas entre 350 °C e 450 °C, enquanto que a fase rutilo é atingida em temperaturas superiores a 500°C (em temperaturas entre 450 e 500 °C podem ser observadas tanto a fase anatase quanto a fase rutilo, tem que ser considerado também que a cristalinidade depende da velocidade e tempo de aquecimento)<sup>21</sup>.

Diversos estudos são encontrados na literatura sobre a influência de alguns aspectos morfológicos nas propriedades fotocatalíticas dos Nts-TiO<sub>2</sub>. Sun *et al.*<sup>22</sup> estudaram a aplicação de nanotubos obtidos por anodização eletroquímica na geração de hidrogênio, através da reação de decomposição fotoeletroquímica da água com radiação da luz solar, sem a aplicação de voltagem externa. Foi registrada uma eficiência de fotoconversão máxima de 4,13%, com velocidade de produção do hidrogênio de 2,32 mL cm<sup>-2</sup>, quando foram utilizados Nts-TiO<sub>2</sub> submetidos a 60 minutos de anodização.

Por outro lado, Mazzarolo *et al.*<sup>23</sup> estudaram o rendimento fotocatalítico de diferentes morfologias de Nts-TiO<sub>2</sub> sintetizadas em quatro condições diferentes de anodização. As morfologias obtidas e estudadas foram: nanotubos de camada de iniciação, gerados em 15 min de anodização (Figura 1.1a), nanotubos abertos (Figura 1.1b), camada nanoporosa obtida com dupla anodização (Figura 1.1c) e nanotubos com superfície em forma de gramíneas (Figura 1.1d).

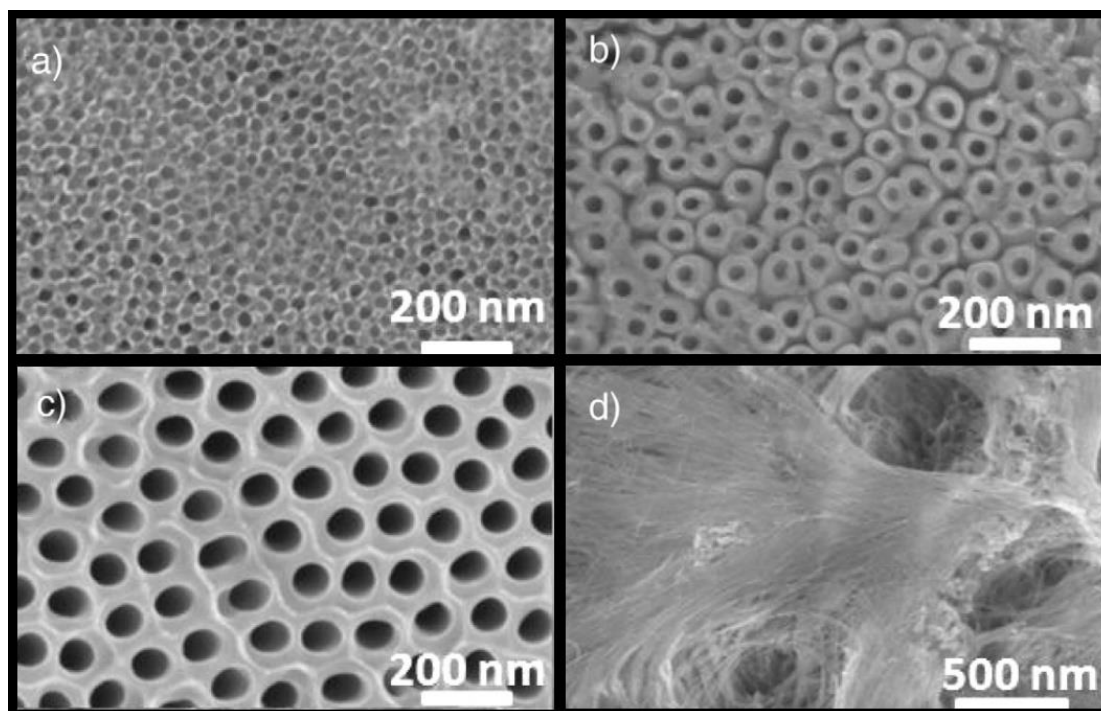


FIGURA 1.1 – Micrografias mostrando diferentes morfologias superficiais das nanoestruturas estudadas por Mazzarolo *et al.*<sup>23</sup>

A pesquisa de Mazzarolo *et al.* mostrou que o rendimento fotocatalítico dos Nts-TiO<sub>2</sub> não depende só dos parâmetros geométricos clássicos como comprimento e diâmetro dos poros, mas também depende em grande medida da morfologia da parte superior dos nanotubos, encontrando que a presença de gramíneos na superfície dos nanotubos diminui a eficiência na reação fotoeletroquímica de separação da água com a luz solar. Xu *et al.*<sup>12</sup> pesquisaram o comportamento de nanotubos de óxido de titânio e de Nts-TiO<sub>2</sub> modificados (hidrogenados), como fotoanodos para a dissociação fotoeletroquímica da água. A modificação dos nanotubos foi realizada por hidrogenação eletroquímica, esta alteração mudou as propriedades eletrônicas dos nanotubos, melhorando significativamente a eficiência da reação. Munirathinam *et al.*<sup>24</sup> estudaram o efeito do tamanho de cristalito e a morfologia superficial dos Nts-TiO<sub>2</sub> sobre sua molhabilidade e propriedades eletroquímicas. Nessa pesquisa foram preparados Nts-TiO<sub>2</sub> com características diferentes, as medidas eletroquímicas e de

molhabilidade mostraram que os parâmetros morfológicos (comprimento e diâmetro dos nanotubos) e o tamanho de cristalito afetam significativamente o comportamento hidrofílico e as propriedades eletroquímicas das nanoestruturas.

Todo o referido anteriormente mostra que apesar de existir um grande número de estudos sobre a atividade fotocatalítica dos Nts-TiO<sub>2</sub>, é necessário aprofundar mais na pesquisa sobre a influência da relação de diferentes propriedades dos nanotubos na resposta fotocatalítica dos mesmos. Neste sentido, um dos objetivos deste trabalho é estudar a correlação síntese-propriedades morfológicas e microestruturais com as propriedades óticas dos Nts-TiO<sub>2</sub> preparados eletroquimicamente, fazendo uso da reação de decomposição fotoeletroquímica da água (*Water Splitting*) como reação alvo das propriedades óticas.

Os próximos capítulos desta dissertação estão assim dispostos: o capítulo 2 está dedicada a uma revisão bibliográfica com os fundamentos teóricos necessários para a elaboração deste trabalho. Este capítulo descreve:

- O dióxido de titânio;
- Formação dos Nts-TiO<sub>2</sub>;
- Decomposição fotoeletroquímica da água.

Durante o desenvolvimento deste trabalho foram realizadas duas pesquisas, portanto este documento está dividido em duas seções:

1. Estudo do envelhecimento de nanotubos de TiO<sub>2</sub> preparados eletroquimicamente e seu efeito nas propriedades fotocatalíticas
2. Estudo da correlação síntese-propriedades morfológicas e microestruturais com as propriedades óticas

Cada uma de essas seções conta com um capítulo que traz de forma sucinta os objetivos do trabalho, um capítulo que descreve os métodos experimentais empregados para a síntese e caracterização das propriedades físicas

e fotoeletroquímicas dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , um capítulo que apresenta os resultados obtidos assim como a análise e discussão dos mesmos e um capítulo que mostra as principais conclusões.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 O Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio é um material estável, de baixa toxicidade e de baixo custo. É encontrado na natureza em três formas cristalinas: brookita, anatase e rutila. Dependendo da fase cristalina, este semicondutor pode possuir *band gap* de 3,0 eV e 3,2 eV para anatase e rutila respectivamente. A anatase e a rutila estão formadas por octaedros de  $\text{TiO}_6$ , no entanto, suas estruturas são diferenciadas na forma em que estão ligadas: na rutila, cada octaedro está compartilhando 2 pares de oxigênio nas arestas e 8 átomos de oxigênio nos vértices (cada octaedro é rodeado de outros 10 em total), enquanto que na anatase, cada octaedro compartilha 4 arestas e 4 vértices (para um total de 8 octaedros nas vizinhanças). Devido a essas diferenças, a densidade e a estrutura de bandas são diferentes. Na sua estrutura podem existir vacâncias de oxigênio, que devem ser compensadas pela existência de íons  $\text{Ti}^{3+}$ , os quais atuam como doadores de elétrons, de modo que este semicondutor é do tipo  $n^{25}$ . No  $\text{TiO}_2$  a banda de condução está formada por orbitais 3d do  $\text{Ti}^{4+}$  e a banda de valência pela superposição de orbitais 2p do oxigênio.

Este material tem demonstrado ser um bom fotocatalisador sob radiação UV para a mineralização de diversos poluentes orgânicos como herbicidas, corantes, compostos fenólicos, entre outros<sup>26</sup>. Por outra parte, Fujishima *et al.*<sup>27</sup> reportaram a primeira publicação na literatura sobre a utilização deste material para aplicação em fotocatalise. Nesse trabalho, os autores mostraram que foi possível a quebra das ligações da molécula da água através do uso de um fotoanodo de dióxido de titânio em uma célula fotoeletroquímica. Apesar deste óxido apresentar boas características, ele absorve apenas uma pequena fração da luz solar (menos do que 5% da energia solar é emitida como radiação UV). Este grande inconveniente limita a aplicação do  $\text{TiO}_2$  em grande escala. No entanto, devido aos bons resultados obtidos na escala de laboratório, o



TiO<sub>2</sub> é ainda utilizado na pesquisa, em particular visando melhorar suas características modificando suas propriedades eletrônicas dopando o óxido<sup>25</sup>, ou aumentando a área superficial desenvolvendo diferentes nanoestruturas desse material, tais como os nanoporos, nanofios, nanopartículas, e os nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

## 2.2 Formação dos nanotubos de dióxido de titânio

Hoje em dia uma variedade de métodos são disponibilizados para a síntese de nanotubos de dióxido de titânio, (entre os quais estão o hidrotermico<sup>28</sup>, eletrodeposição em *Template* de alumina<sup>29</sup>, anodização eletroquímica<sup>30,31</sup>, sonoeletroquímico<sup>32</sup>, entre outros) e um estudo do mecanismo de formação de cada método é essencial para o desenvolvimento de novas estruturas e materiais com propriedades avançadas. Dessa maneira, nesta seção serão descritos só os mecanismos de formação dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> preparados por anodização eletroquímica, método potencioestático, em soluções contendo fluoreto, já que é o tipo de eletrólito utilizado nesta pesquisa.

Atualmente, alguns pesquisadores têm proposto alguns mecanismos de formação dos nanotubos, mas ainda, não existe um consenso sobre o mecanismo pelo qual as nanoestruturas tubulares são crescidas durante a anodização potencioestática em eletrólitos contendo íons fluoreto.

Su & Zhou<sup>33</sup> propuseram que durante o processo de anodização do Ti um filme de óxido de duas camadas é formado, sendo uma externa, ao redor dos poros, constituída de hidróxido de titânio, e uma interna composta de dióxido de titânio. A origem da camada hidratada (externa) está relacionada com a inserção dos íons OH<sup>-</sup> na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>, através de defeitos, como as vacâncias de oxigênio. Por outra parte, a desidratação dessa camada causada pelo tratamento, gera uma variação no volume, provocando a separação dos poros,

causando assim a formação dos nanotubos. Não obstante, Zhou *et al.*<sup>34</sup> retrataram-se do mecanismo proposto anteriormente, pois consideraram que a separação dos poros para a formação dos nanotubos, é gerada pelo rompimento dielétrico localizado nas junções dos poros e não pela desidratação.

Em contrapartida à proposta de Zhou *et al.*<sup>34</sup> outros estudos propuseram diferentes mecanismos considerando a inserção de íons  $F^-$ , um dos mais aceitos, considera que na formação dos nanotubos de titânia têm lugar alguns processos chaves que ocorrem simultaneamente, estes são:

**Processo 1. Oxidação assistida por campo:** ao polarizarmos positivamente o titânio na anodização, os ânions  $O^{2-}$  ou  $OH^-$  que estão na solução são atraídos para o anodo, formando inicialmente uma camada de  $TiO_2$ . Depois da formação inicial da camada de titânia, esses ânions migram através do óxido já formado até a interface metal/óxido, onde reagem com o metal, promovendo o crescimento da camada de  $TiO_2$ . Simultaneamente, ocorre a migração dos íons  $Ti^{4+}$  (gerada pela aplicação do campo elétrico) desde a interface metal/óxido até a interface óxido/eletrólito<sup>35</sup>.

**Processo 2. Dissolução assistida por campo:** devido ao campo elétrico aplicado no anodo, as ligações  $Ti-O$  sofrem uma polarização e são enfraquecidas, promovendo então, a dissolução dos cátions  $Ti^{4+}$  no eletrólito e a liberação de ânions  $O^{2-}$  que migram através do óxido até a interface metal/óxido, (processo 1), para interagir com o metal auxiliando o crescimento do óxido.

**Processo 3. Dissolução química:** a dissolução do  $Ti$  e do  $TiO_2$  devido ao ataque químico dos íons fluoreto da solução. A reação química do  $TiO_2$  com os íons  $F^-$  é fundamental para a formação dos nanotubos em vez de uma estrutura nanoporosa, pois no processo existe um ponto em que a taxa de crescimento do óxido e da dissolução química torna-se a mesma<sup>36-38</sup>.

Estes processos podem ser observados nas reações químicas seguintes<sup>36</sup>:

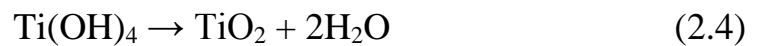
- Oxidação do titânio, o que proporciona íons  $\text{Ti}^{4+}$  e elétrons:



- Reação dos íons  $\text{Ti}^{4+}$  com os ânions  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^{-}$  proporcionados pela água:



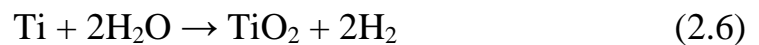
- Reação de condensação do óxido hidratado:



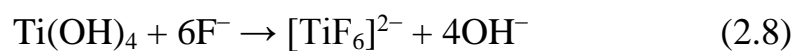
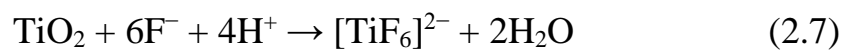
- Geração de hidrogênio no cátodo:



- Pela soma das equações anteriores, obtemos que o processo global da formação do óxido é:



- O ataque dos íons  $\text{F}^{-}$  à camada de óxido e do óxido hidratado, os quais se movimentam na camada anódica pela aplicação do campo elétrico, reagindo com os íons  $\text{Ti}^{4+}$ :



Na etapa inicial da anodização, temos a formação inicial da camada de  $\text{TiO}_2$  (Figura 2.1a), devido à interação do titânio com os ânions  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^{-}$  contidos no eletrólito, conforme foi descrito no processo 1 e pelas reações (2.3) e (2.4). Depois da formação dessa camada de óxido, surgem pequenos pontos de dissolução no mesmo (Figura 2.1b) devido ao campo elétrico que enfraquece as

ligações Ti–O (processo 2) e também pelas reações químicas que ocorrem pela interação do  $\text{TiO}_2$  com o eletrólito (reação 2.7). Nessa etapa do processo de formação, a dissolução do óxido assistida por campo domina sobre a dissolução química, pois esse campo elétrico é relativamente forte, e tem valores ainda maiores nos pontos de dissolução onde a espessura do óxido é menor. Posteriormente, esses pequenos pontos de dissolução gerados no óxido tendem a se aprofundar e tornam-se poros (Figura 2.1c). Enquanto os poros são formados, as taxas de crescimento do óxido e de dissolução do mesmo no eletrólito tornam-se iguais, e desta forma a espessura do óxido não muda, porém ainda existe o consumo de metal nos poros, devido ao óxido ser formado e consumido ao mesmo tempo, o que torna os poros cada vez mais profundos e transformando-se em nanotubos. Entre esses poros continuam surgindo os pontos de dissolução por causa da dissolução do  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , pelo campo elétrico aplicado e pelas reações químicas (Figura 2.1d). É esse o fenômeno que eventualmente causa a separação dos nanotubos. A Figura 2.1e mostra os poros após se transformarem em uma matriz de nanotubos, e como podemos observar na vista superior dos tubos, esses são separados pelos pontos de dissolução, os quais tornam-se cada vez mais profundos no processo<sup>36–39</sup>.

Por outra parte, as etapas de formação dos nanotubos podem ser acompanhadas durante a anodização potencioestática; na curva de densidade de corrente ( $j$ ) versus tempo de anodização ( $t$ ). Em cada fase do crescimento dos nanotubos se encontra um comportamento diferente da  $j$  com o tempo, como pode ser observado na Figura 2.2.

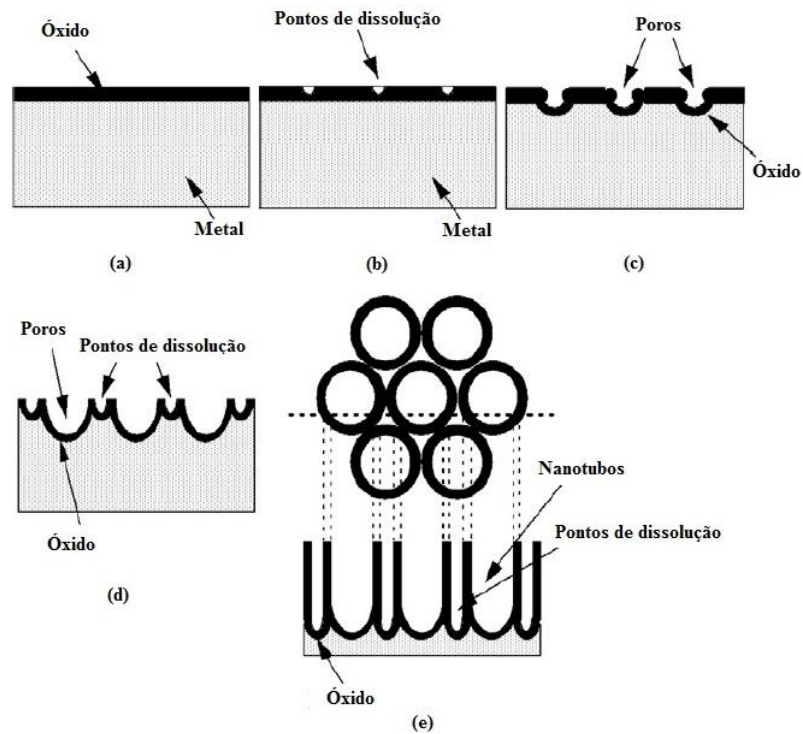


FIGURA 2.1- Modelo proposto para o crescimento dos Nts-TiO<sub>2</sub> preparados por anodização potenciostática de Ti. a) Formação de uma camada compacta de óxido, b) Geração de pontos de dissolução no óxido, c) Formação de poros, d) Crescimento dos poros, e e) Nanotubos formados e sua vista superior<sup>40</sup>

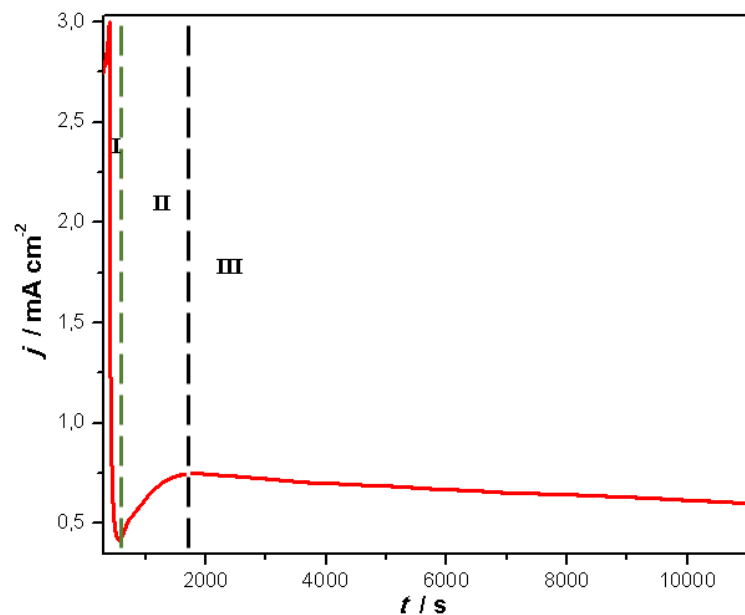


FIGURA 2.2 – Regiões característica da curva de anodização de  $j$  vs.  $t$  (Adaptado de Regonini *et al.*<sup>35</sup>).

A curva  $j$  vs.  $t$ , apresenta três regiões características:

- **Região I:** nesta região a corrente diminui até um valor mínimo, devido à formação inicial de um filme compacto de dióxido de titânio.

- **Região II:** a corrente aumenta até um valor máximo devido à diminuição da resistência gerada pela formação dos pontos de dissolução, que posteriormente vão se tornando uma estrutura porosa interconectada com pontos de dissolução entre os poros. Devido ao crescimento dos poros a área ativa aumenta, incrementando assim a corrente.

- **Região III:** Na etapa final do crescimento dos nanotubos, a corrente diminui lentamente até atingir um valor constante, pois após o crescimento da estrutura porosa interconectada e a taxa de formação da camada de óxido na interface metal/óxido torna-se igual à taxa de dissolução do mesmo na interface óxido/eletrólito, é após essa etapa que os nanotubos estabilizam-se<sup>38</sup>.

Por outra parte, Schmuki *et al.*<sup>17</sup> propuseram um mecanismo de formação baseado na inserção dos íons fluoreto na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  e sua migração através do óxido gerado durante a anodização, levando dessa forma, à formação de uma camada rica em íons  $\text{F}^-$  na interface metal/óxido. De modo que, a dissolução química dessa camada (causada pelo eletrólito) provoca a transição de uma estrutura nanoporosa a uma estrutura nanotubular<sup>18</sup>.

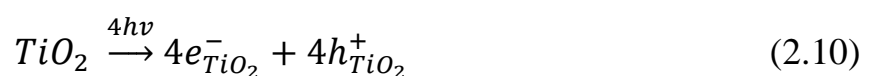
Durante a anodização, são geradas vacâncias de oxigênio, que uma vez na interface óxido/eletrólito reagem com as moléculas de água dissociando-as em prótons e em íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{O}^{2-}$  que são posteriormente inseridos na rede cristalina do óxido. No entanto, também podem ser inseridos íons  $\text{F}^-$  devido seu menor tamanho e maior coeficiente de difusão<sup>43</sup>. A inserção dos íons fluoreto no óxido, além de formar uma camada rica em estes íons na interface metal/óxido, aumenta a mobilidade dos íons ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) dentro do óxido durante o seu crescimento. Isso, junto com a compressão gerada pela variação de volume do óxido, e o campo elétrico localizado na base dos poros, provocam um fluxo viscoso do óxido que exerce uma pressão sobre esse filme ao redor dos poros<sup>44</sup>.

Estes fenômenos fazem com que a camada de óxido seja formada com diferentes composições: uma camada externa enriquecida em íons de baixa mobilidade (oxigênio, hidróxidos, entre outros); uma camada intermediária de composição variável, deficiente em oxigênio e uma considerável quantidade de íons  $F^-$ ; e por fim, uma camada enriquecida em íons fluoretos na interface metal/óxido. No entanto, o fluxo viscoso do óxido faz com que as junções dos poros estejam constituídas de uma camada de óxido rica em íons  $F^-$ , e dependendo da agressividade química do eletrólito serão obtidas estruturas nanotubulares ou nanoporosas.

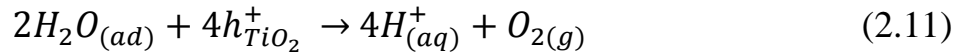
### 2.3 Células fotoeletroquímicas para a decomposição fotoeletroquímica da água

A decomposição fotoeletroquímica da água em oxigênio e hidrogênio, é uma reação de conversão de energia radiante em energia química, sendo realizada esta nas denominadas células fotoeletroquímicas. Estas células geralmente estão constituídas por um contra eletrodo metálico e um eletrodo de trabalho fotoativo, por exemplo, um semicondutor do tipo-n. Fujishima *et al.*<sup>27</sup> foram os primeiros a construir uma célula deste tipo. Utilizando dióxido de titânio como fotoanodo para a oxidação da água em oxigênio e, um contra eletrodo catódico de platina, no qual obtém-se a redução da água a hidrogênio.

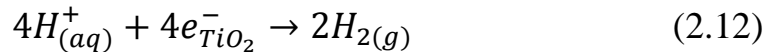
O funcionamento deste tipo de sistema, baseia-se na radiação do semicondutor e, ao mesmo tempo, da aplicação de um potencial mínimo, igual ou superior ao do seu *band gap*, de modo que são fotogerados o par elétron ( $e^-$ ) lacuna ( $h^+$ ) como é apresentado na seguinte equação para o  $TiO_2$ <sup>45</sup>:



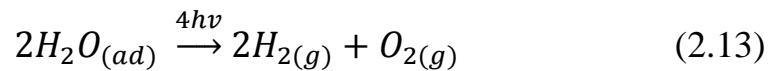
As lacunas aqui fotogeradas, são as responsáveis pela oxidação da água:



No entanto, os elétrons originados no processo descrito pela equação (2.10), são direcionados ao contra eletrodo através do circuito externo e os cátions gerados durante a oxidação da água, deslocam-se em direção ao contra eletrodo, onde são reduzidos a H<sub>2</sub>, como descrito a seguir:



Agora, somando as equações, (2.11) e (2.12), obtemos a equação global do processo<sup>46</sup>:



Levando em conta que o processo de decomposição fotoeletroquímica da água com fotocatalizadores sob radiação UV-vis, são geralmente semicondutores, estes devem satisfazer alguns requerimentos em relação ao *band gap* e às propriedades eletroquímicas: i) Boa capacidade de absorção de luz solar e com a borda de banda em potenciais apropriados para a decomposição da água, isto é, a banda de condução deve estar localizada em um potencial mais negativo que o potencial de redução da água e a banda de valência mais positiva que o potencial de oxidação da água; ii) Diminuição da perda de energia pelo transporte de carga e recombinação do par fotogerado; iii) Estabilidade química à corrosão e fotocorrosão em ambientes aquosos; iv) Rápida cinética de transferência de carga na interface semicondutor/eletrólito<sup>46</sup>.

A titânia é um material que apresenta algumas destas características, além de ser atóxico e de baixo custo. No entanto, obter um material que apresente todas essas propriedades ainda é desafiador. Deste modo, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de aprimorar as propriedades fotoeletrocatalíticas deste e outros materiais.



### 3. ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub> PREPARADOS ELETROQUIMICAMENTE E SEU EFEITO NAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

#### 3.1.OBJETIVOS

O objetivo desta parte do trabalho é estudar o efeito do envelhecimento dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>, avaliando a variação da fotocorrente com o tempo e o tipo de armazenamento.

#### 3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

##### 3.2.1 Reagentes e soluções

A Tabela 3.1 lista os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho juntamente com a sua procedência.

TABELA 3.1 - Reagentes empregados

<b>Reagente</b>	<b>Formula química</b>	<b>Procedência</b>
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Fluka
Ácido perclórico	HClO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Synth
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Synth
Etileno glicol (EG)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich
Fluoreto de amônio	NH <sub>4</sub> F	Sigma-Aldrich
Titânio	Ti	Alfa Aesar

### 3.2.2. Células eletroquímicas e eletrodos

Os eletrodos de Nts-TiO<sub>2</sub> foram sintetizados pelo método de anodização potencioestática. Este processo foi realizado empregando uma célula eletroquímica de vidro com capacidade de 100 cm<sup>3</sup>, dotada de uma tampa de Teflon com 3 orifícios, onde eram introduzidos dois contra-eletrodos e o eletrodo de trabalho. Uma vez que o eletrodo de trabalho utilizado foi do tipo placa, os dois contra eletrodos de Pt foram dispostos simetricamente em relação a este para garantir a homogeneidade do campo elétrico.

Para a caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica dos eletrodos sintetizados, foi utilizada uma célula fotoeletroquímica com capacidade de 40 mL fabricada em vidro de borossilicato, com duas janelas de quartzo, a fim de permitir o passo total da luz incidente de 2 cm de diâmetro e dotada com entrada para três eletrodos. Foi utilizada uma placa de platina como contra-eletrodo, um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>Sat.</sub> e os nanotubos de TiO<sub>2</sub> sintetizados como eletrodo de trabalho.

### 3.2.3. Procedimento experimental e instrumentação

#### 3.2.3.1. Síntese dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Os Nts-TiO<sub>2</sub> foram obtidos através de uma preparação em múltiplas etapas, a saber: i) Pré-tratamento do substrato, ii) Anodização e iii) Tratamento térmico dos filmes. Estas etapas estão descritas a seguir:

##### i. Pré-tratamento do eletrodo de trabalho

O substrato utilizado foi uma placa de titânio metálico com pureza de 99,5% e com área exposta de 0,6 cm<sup>2</sup> (0,3 cm<sup>2</sup> cada face). Com o objetivo de limpar a placa de Ti, a mesma foi sonicada em acetona durante 15 min, posteriormente lavada com água e finalmente seca em um fluxo de gás de N<sub>2</sub>.

Após esta etapa, foi realizado o eletropolimento em uma solução de ácido perclórico e etanol (3:1), utilizando um eletrodo de platina como contra-eletrodo e o substrato de Ti como eletrodo de trabalho aplicando um potencial 33,1 V durante 30 segundos. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água e seco com nitrogênio.

## ii. Anodização

Neste trabalho, foi empregado o método de anodização potencioestática de dupla etapa a partir de uma placa de Ti em soluções de  $\text{NH}_4\text{F}/\text{EG}$  (3% água), aplicando uma rampa de potencial de 0,1 V até o potencial objetivo, utilizando uma fonte de alimentação Keithley 2410 e um termostato marca Ethiktechnology 521DT com o intuito de manter constante a temperatura da solução eletrolítica. A primeira anodização, que foi a mesma para todos os ensaios foi realizada em solução de  $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$  aplicando um potencial  $E_a = 40 \text{ V}$  e com o banho a temperatura  $T_{\text{banho}} = 5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $t_a = 1 \text{ h}$ . O objetivo desta etapa é marcar a superfície do eletrodo o que, segundo a literatura, leva a um crescimento com maior qualidade dos poros durante a segunda anodização. Entre a primeira e segunda etapa é necessário remover os nanotubos já crescidos. Para isso, o eletrodo de trabalho foi lavado com água e, posteriormente, sonificado durante 30 min em água, logo lavado em água e seco em fluxo de gás  $\text{N}_2$ . Finalmente, efetuava-se a segunda anodização, cujas condições experimentais são mostradas na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 – Condições experimentais da segunda anodização

Experimento	$[\text{NH}_4\text{F}]$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$t_a$ (h)	$T_{\text{banho}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$E_a$ (V)
A	0,03	4	25	20
B	0,09	2	25	20

A escolha dessas condições experimentais surgiram a partir da otimização da reprodutibilidade das respostas eletroquímicas dos eletrodos e são resultantes de um planejamento fatorial  $2^{4-1}$  realizado preliminarmente. Nesse planejamento fatorial, só uma metade dos experimentos foram reprodutíveis, sendo que, a outra metade, apresentou mais de 15% de erro nas respostas das réplicas e não foram usadas neste trabalho.

Durante a busca pela reprodutibilidade dos dados, foi observado um comportamento atípico na resposta fotoeletroquímica dos eletrodos. Percebeu-se que a resposta para um mesmo eletrodo mudava quando a medida de cronoamperometria era feita várias horas após da primeira medida, o que se tornou objeto de estudo deste capítulo.

### **iii. Tratamento térmico**

Uma vez finalizada a segunda anodização, o eletrodo foi lavado com água e etanol, com o objetivo de remover qualquer tipo de excesso de reagente e, em seguida foi realizado um tratamento térmico utilizando um forno da marca EDG Equipamentos modelo EDGCON 3P. Este tratamento foi realizado utilizando uma rampa de aquecimento com uma velocidade de  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , desde temperatura ambiente até  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguida de uma rampa de resfriamento com uma taxa de  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até atingir a temperatura ambiente.

#### **3.2.3.2. Técnicas de caracterização dos Nts-TiO<sub>2</sub>**

O processo de fotocatalise nos óxidos estão diretamente relacionados à morfologia e microestrutura destes materiais. Deste modo, foram empregadas as técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio eletrônico FEI modelo Inspect F50; espectroscopia UV-vis utilizando um espectrofotômetro UV-vis-NIR Varian Modelo Cary 5G; e difração

de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro de raios X Siemens AXS Analyticas X-Ray Syemens D 5005 em 30 kV e 30 mA, com radiação do tubo de cobre comprimento de onda 1.54056 Å. A faixa de  $2\theta$  compreendida para obtenção dos difratogramas foi entre 20 a 120°, operando com passo de 0,02 ° e velocidade de 1° min<sup>-1</sup>. O software utilizado para indexação das fases foi o Crystallographic Search-Match versão 2.1.1.1.

### 3.2.3.3. Estudo do efeito envelhecimento nas propriedades fotocatalíticas dos Nts-TiO<sub>2</sub>

Para estudar a influência do envelhecimento na densidade de fotocorrente ( $j_{PC}$ ), foram realizados experimentos de cronoamperometria em solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, aplicando 1,14 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> usando um potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N controlado por um computador com o software GPES versão 4.9. As amostras eram iluminadas com pulsos claro-escuro (On-Off) de frequência  $f = 16$  mHz. Para isso foi empregado um simulador solar da Newport modelo 66902 dotado com uma lâmpada de xenônio de 500 W de potência e filtro AM 1.0 G. A intensidade luminosa que chegava ao eletrodo de trabalho era de  $\approx 100$  mW cm<sup>-2</sup>. A Figura 3.1 mostra uma fotografia do sistema fotoeletroquímico utilizado.

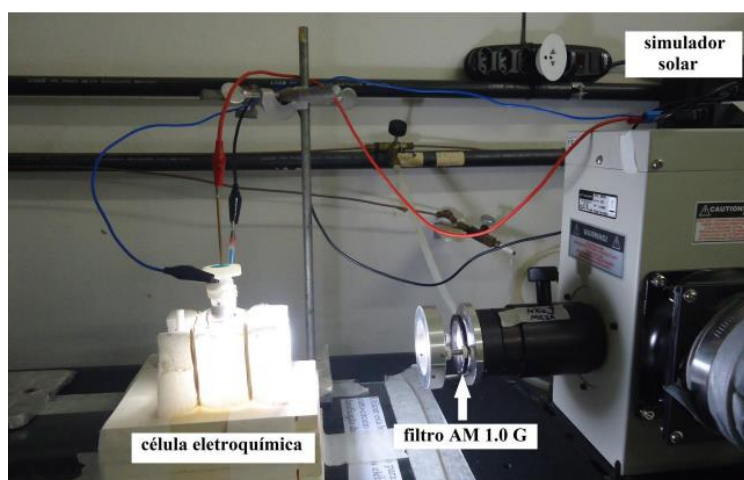


FIGURA 3.1 – Sistema fotoeletroquímico.

Neste estudo foram considerados o tempo de envelhecimento (0, 7, 55 e 175h) e o tipo de armazenamento dos mesmos (em água,  $\text{HNO}_3$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  ou dessecador), essas condições de estocagem foram escolhidas com o intuito de observar se a variabilidade das respostas é causada pela forma de armazenamento dos nanotubos

### 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1. Anodização potencioestática

Como foi mencionando na parte introdutória, a formação dos Nts-TiO<sub>2</sub> pode ser acompanhada durante a anodização na curva de densidade de corrente ( $j$ ) versus tempo ( $t$ ). A Figura 3.2 apresenta as curvas da primeira anodização para os dois experimentos, A e B, em que podem ser observadas as três regiões características da formação dos nanotubos e dois picos de corrente (marcados com quadros de cor cinza) gerados pela rampa de potencial utilizada, além disso, pode-se notar que as duas curvas apresentam o mesmo comportamento, pois as condições de anodização foram as mesmas em ambos os casos.

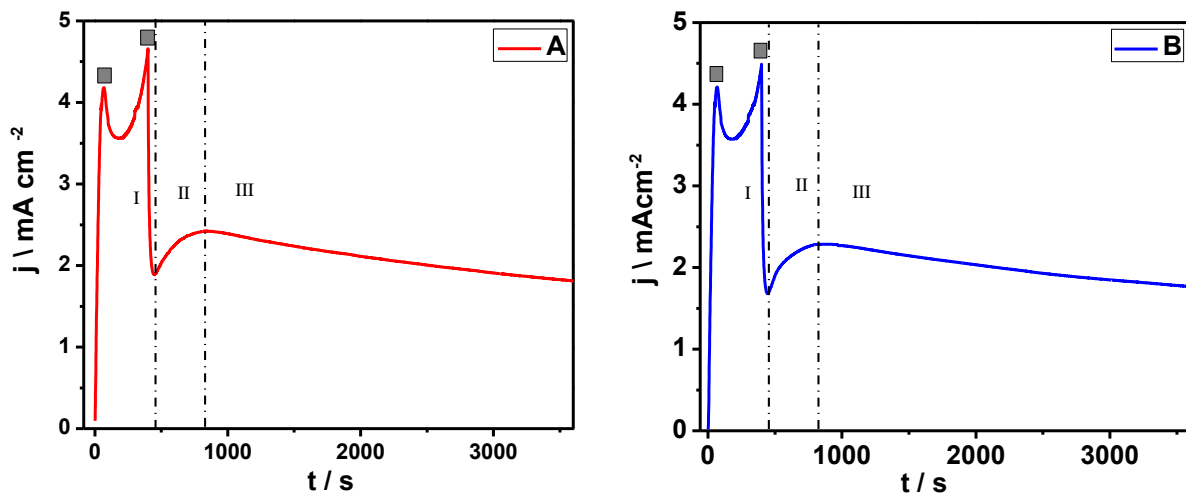


FIGURA 3.2 – Curvas da primeira anodização dos eletrodos A (esquerda) e B (direita) sintetizados a  $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $E_a = 40\text{ V}$ ,  $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,09\text{ mol L}^{-1}$  e  $t = 1\text{ h}$ .

Por outra parte, a Figura 3.3 mostra as curvas da segunda anodização durante os primeiros 4000 segundos dos ensaios A e B, onde observam-se algumas diferenças entre elas. Além disso, nota-se que os dois experimentos apresentaram o formato característico da formação de nanotubos o qual é caracterizado por apresentar as três regiões como descrito na introdução.

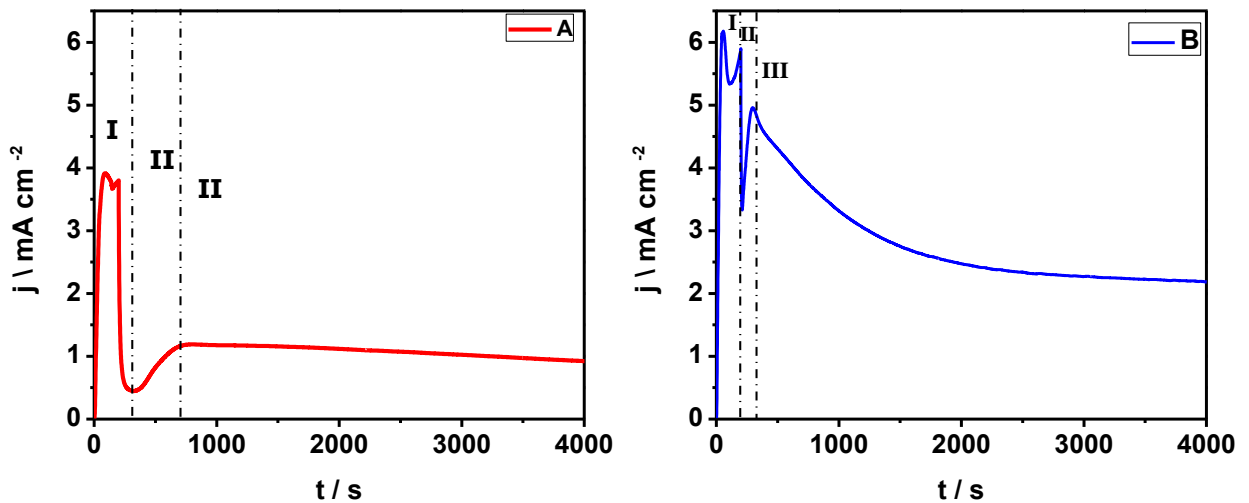


FIGURA 3.3 - Curvas da segunda anodização dos eletrodos preparados a

$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $E_a = 20 \text{ V}$ , A)  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ , 4 h e B)  $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ , 2 h.

A maior diferença observada entre essas curvas está na mudança de concavidade na região II. Na curva do experimento A a corrente aumenta mais lentamente quando comparado com a curva do experimento B. Esse comportamento é atribuído à existência de uma quantidade maior de íons fluoreto em B, que provocam uma taxa maior de formação de pontos de dissolução e, portanto, a diminuição da resistência do óxido.

### 3.3.2. Análise morfológica dos filmes por microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 3.4 e 3.5 mostram, respectivamente, as micrografias obtidas para os experimentos A e B. Ambas as imagens foram quantificadas quanto ao diâmetro de poro com o auxílio do software ImageJ, essa análise e quantificação das imagens serão apresentadas na secção 4.2.5.



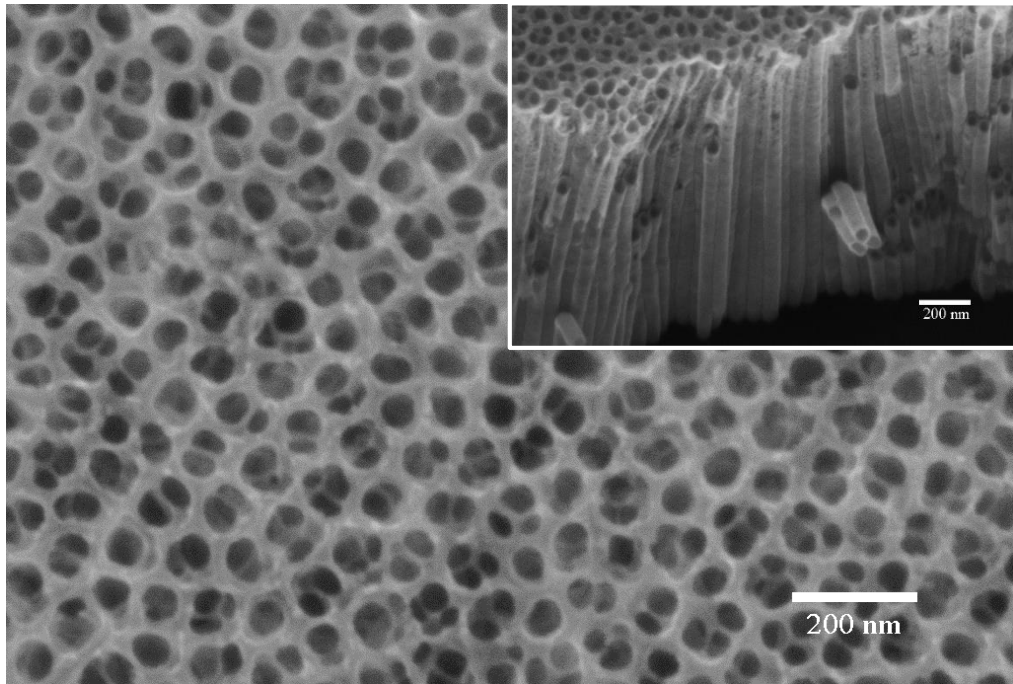


FIGURA 3.4- Micrografias dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados na condição A,  $E_a = 20 \text{ V}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ , EG (3% água).

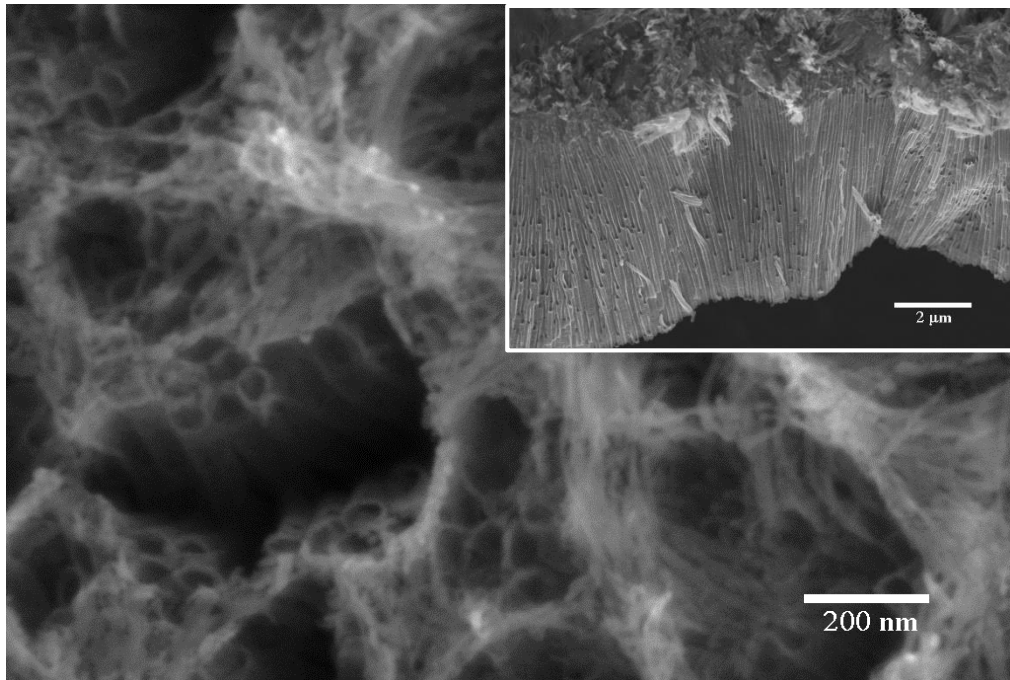


FIGURA 3.5- Micrografias dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados na condição B,  $E_a = 20 \text{ V}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $t = 2 \text{ h}$ , EG (3% água).

Nos gráficos, pode-se observar que tanto na condição A quanto na condição B, houve a formação de Nts-TiO<sub>2</sub>, o que ratifica o mostrado pelas curvas de anodização da Figura 3.3. No entanto, as morfologias obtidas em ambos os casos foram diferentes. Os filmes sintetizados no eletrólito com menor concentração de NH<sub>4</sub>F (0,03 mol L<sup>-1</sup>), apresentam uma estrutura nanoporosa, em que os tubos estão ligados entre si pelas paredes (nanotubos agrupados) como pode ser observado na Figura 3.4. Esse tipo de estrutura, é obtido quando o complexo de [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, formado nas junções das paredes dos nanotubos, não são dissolvidos por causa da baixa agressividade do eletrólito<sup>41</sup>.

Por outra parte, os filmes obtidos na solução com maior concentração de NH<sub>4</sub>F (0,09 mol L<sup>-1</sup>), formaram nanotubos com morfologia tipo gramínea, isto é, tubos de estrutura heterogênea em forma de fios, como pode-se notar na Figura 3.5. Neste caso, os fios são formados pelo colapso dos tubos, efeito atribuído ao tempo de anodização e ao alto ataque químico nas paredes dos tubos onde está concentrada grande parte do complexo de hexafluoreto de titânio<sup>41,47</sup>. Por outra parte, as duas amostras apresentaram diâmetros internos parecidos e comprimentos diferentes, esses dados são mostrados na Tabela 3.3.

TABELA 3.3- Diâmetro interno médio e comprimento dos experimentos A e B

<b>Experimento</b>	<b>Diâmetro interno (nm)</b>	<b>Comprimento (μm)</b>
<b>A</b>	32 ± 8	0,8
<b>B</b>	42 ± 3	5,0

Esses parâmetros morfológicos influenciam diretamente na área superficial, pelo que seria de esperar que os Nts-TiO<sub>2</sub> tipo gramínea apresentem maior área superficial que os Nts-TiO<sub>2</sub> agrupados, mas isso só pode ser

corroborado com outras técnicas de caracterização (por exemplo, adsorção de nitrogênio pelo método de BET) que não foram utilizadas nesta pesquisa.

### 3.3.3. Determinação do *band gap* por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

A caracterização óptica dos eletrodos de Nts-TiO<sub>2</sub> tratados termicamente consistiu em estimar os valores de *band gap* óptico utilizando o método de Wood-Tauc a partir dos espectros de reflectância difusa. Nesse método a energia do gap está relacionada com a absorbância por meio da seguinte equação:

$$(h\nu\alpha)^s \propto h\nu - E_{gap}^{opt} \quad (3.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\alpha$  o coeficiente de absorção de radiação,  $\nu$  a frequência de radiação,  $E_{gap}^{opt}$  o gap óptico da banda,  $s$  uma constante que indica o tipo de mecanismo de transição eletrônica entre as bandas de um semicondutor, para o caso do TiO<sub>2</sub> é 0,5, uma vez que é classificado como um semicondutor de transição indireta. Os valores de  $E_{gap}^{opt}$  foram determinados pela extrapolação da porção linear (em vermelho) da curva  $(h\nu\alpha)^{0.5}$  versus a energia do fóton,  $h\nu$ , em  $(h\nu\alpha)^{0.5} = 0$ . As Figuras 3.6 e 3.7 mostram, respectivamente a curva de  $(h\nu\alpha)^{0.5}$  vs  $h\nu$  dos experimentos A e B. Os resultados obtidos mostram que as amostras preparadas apresentam valores de *band gap* próximos a 3.2 eV (Tabela 3.4), valor que concorda com o reportado na literatura para a fase de interesse anatase<sup>48</sup>.

TABELA 3.4 – Estimativas dos valores de  $E_{gap}^{opt}$  para os experimentos A e B

Experimento	$E_{gap}^{opt}$
A	3,27
B	3,26

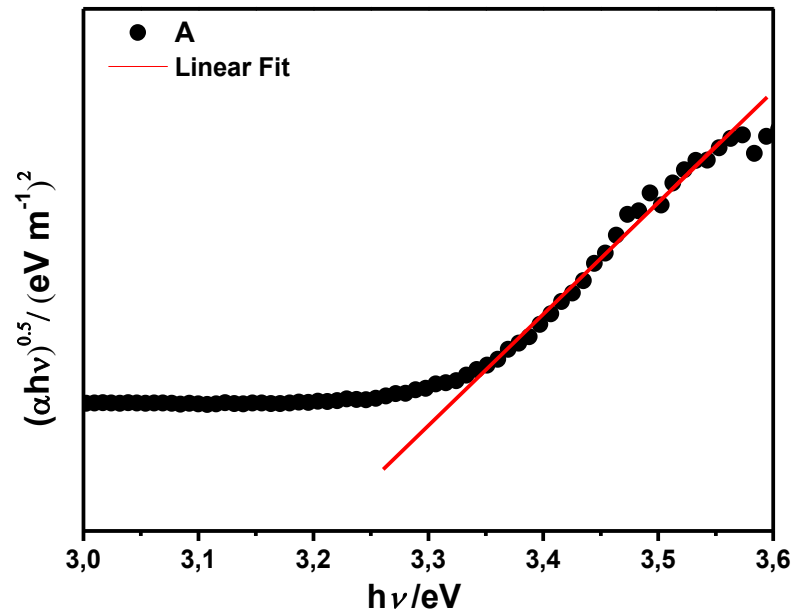


FIGURA 3.6- Gráfico de Tauc dos Nts-TiO<sub>2</sub> sintetizados na condição A e após tratamento térmico,  $E_a = 20$  V,  $T = 25$  °C,  $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,03$  mol L<sup>-1</sup>,  $t = 4$  h.

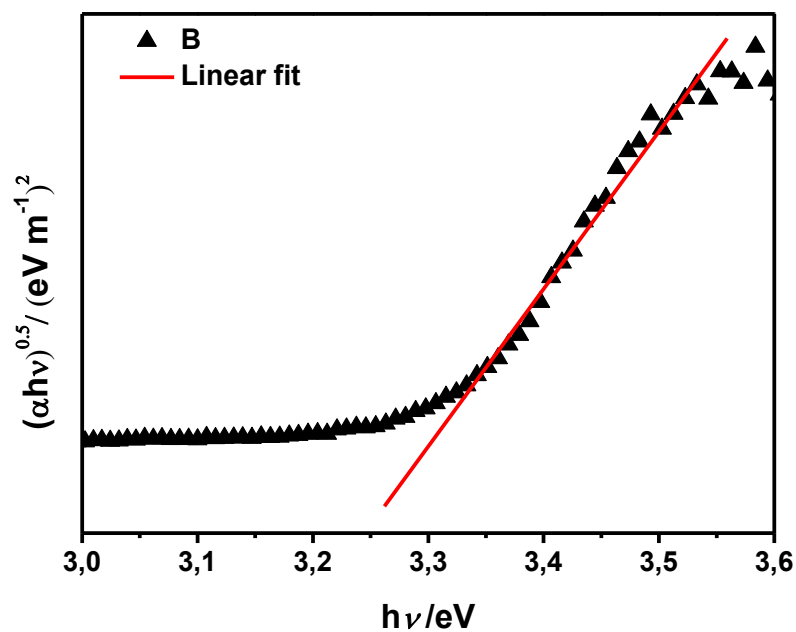


FIGURA 3.7- Gráfico de Tauc Nts-TiO<sub>2</sub> sintetizados na condição B e após tratamento térmico,  $E_a = 20$  V,  $T = 25$  °C,  $[\text{NH}_4\text{F}] = 0,09$  mol L<sup>-1</sup>,  $t = 2$  h.

### 3.3.4. Análise estrutural por difração de raios X

Com o intuito de avaliar as fases cristalinas formadas nos eletrodos sintetizados, empregou-se a técnica de difração de raios X. A Figura 3.8, mostra os difratogramas dos experimentos A e B cujos os dados revelam que ambas as amostras são cristalinas. Fazendo uso da indexação dos picos de difração dos Nts-TiO<sub>2</sub> com os da ficha cristalográfica ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) N° 73-1764, constatou-se que a maioria dos picos indexados estão associados principalmente com os planos cristalográficos da estrutura cristalina anatase (quadrados de cor magenta), sendo esta a fase cristalina desejada. Por outro lado, também foram observados os picos de difração do titânio (ICSD N° 89-5009), pois a espessura da camada de óxido crescida sobre o titânio é muito fina, pelo que o feixe atinge o substrato e gera os picos de difração.

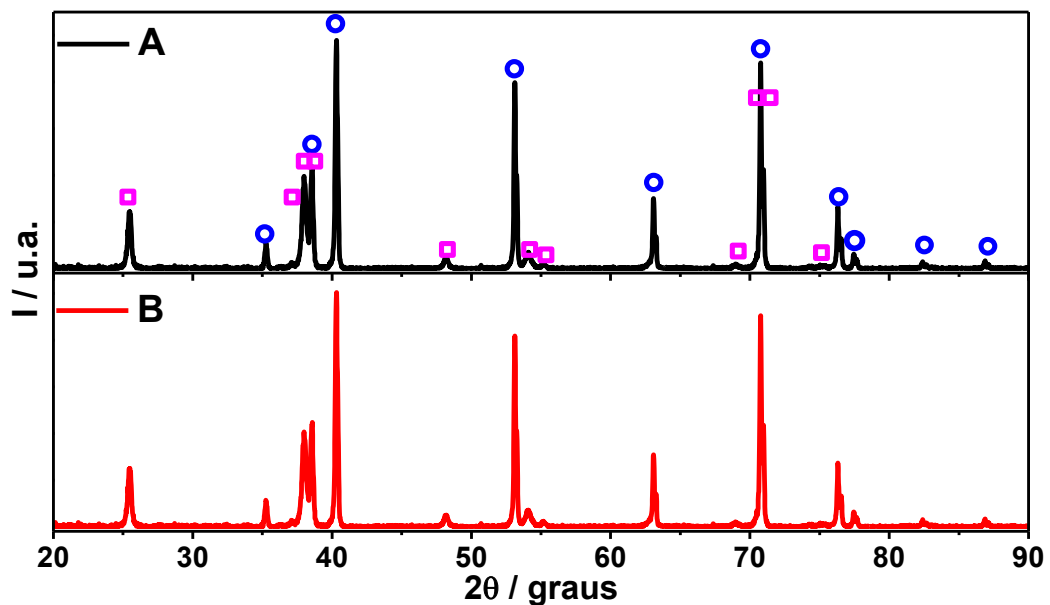


FIGURA 3.8- Difratogramas dos Nts-TiO<sub>2</sub> obtidos nas condições A e B,

□ Anatase #PDF 73-1764, ○ Alpha-Titanium #PDF 89-5009.

### 3.3.5. Estudo de envelhecimento nas propriedades fotocatalíticas dos Nts-TiO<sub>2</sub>

Como mencionado no procedimento experimental, o estudo de envelhecimento nas propriedades fotocatalíticas dos Nts-TiO<sub>2</sub>, foi realizado avaliando o tempo de envelhecimento e o tipo de armazenamento dos mesmos (água, HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou dessecador). Para isso, iniciou-se com um estudo preliminar, com o objetivo de determinar em qual dos meios os eletrodos apresentavam mudanças significativas em relação à resposta eletroquímica inicial, assim, um eletrodo na condição B foi armazenado em cada um dos meios mencionados anteriormente, avaliando os tempos de armazenamento (ou tempo após cada medida eletroquímica) 0, 7 e 91 h.

As Figuras 3.9, 3.10 e 3.11, mostram os transientes de  $j_{PC}$  geradas durante a irradiação do eletrodo B (medidos após os diferentes tempos de estocagem nos diferentes meios), como também a percentagem de variação da  $j_{PC}$  no tempo  $t$  em relação à resposta fotoeletroquímica inicial ( $j_{PC,0h}$ ), a qual foi calculada, como:

$$|\%variação| = \frac{|j_{PC,t} - j_{PC,0h}|}{j_{PC,0h}} \times 100\% \quad (3.2)$$

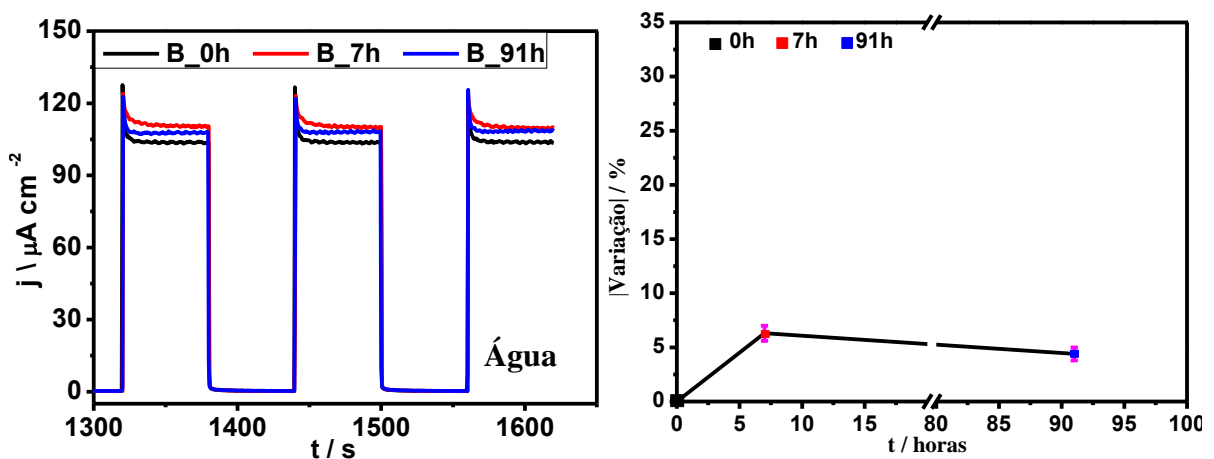


FIGURA 3.9- Transientes de fotocorrente (esquerda) e percentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo B armazenado em água.

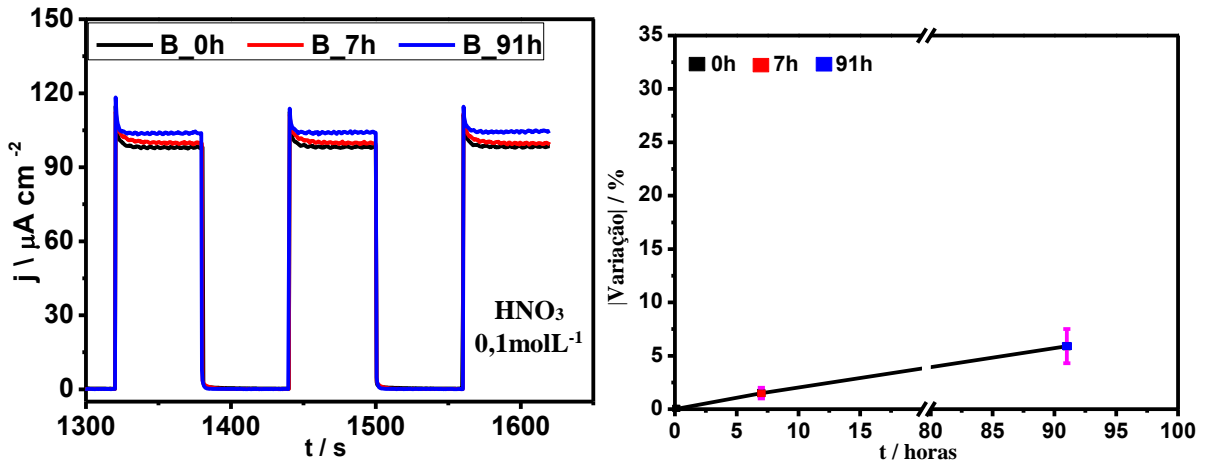


FIGURA 3.10- Transientes de fotocorrente (esquerda) e percentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo B armazenado em  $\text{HNO}_3$ .

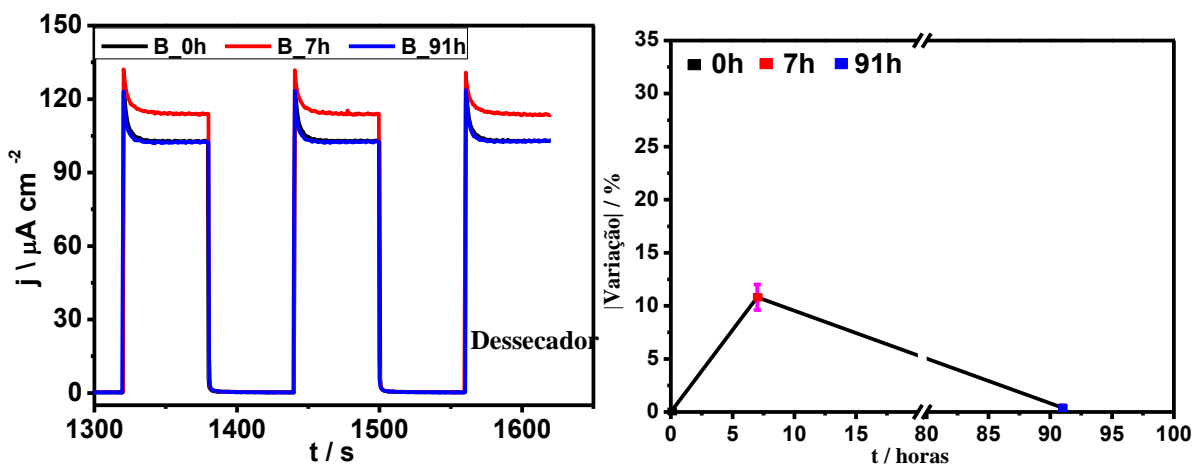


FIGURA 3.11- Transientes de fotocorrente (esquerda) e percentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo B armazenado no dessecador.

Para medir o valor da resposta fotoeletroquímica, foram aplicados pulsos claro-escuro de  $f = 16$  mHz, os resultados mostraram incrementos na corrente de até  $110 \mu\text{A cm}^{-2}$  quando o eletrodo de Nts- $\text{TiO}_2$  era iluminado, comportamento atribuído à transferência de elétrons da banda de valência para a

banda de condução (fotogeração do par elétron-buraco). Por outro lado, sob condições de não-iluminação, os elétrons e buracos sofrem o processo de recombinação, levando ao decréscimo da fotocorrente. O valor de fotocorrente em cada caso foi calculado a partir da média do ponto final de três transientes.

Observando as porcentagens de variação da  $j_{PC}$  do eletrodo B armazenado nas diferentes condições, pode-se notar que nos intervalos de tempo estudados não houve mudança significativa na resposta (considerando significativas às variações superiores ao 15% em relação à primeira medida), sendo menores de 6% em condições aquosas e maior de 10% durante as primeiras horas na condição de estocagem no dessecador.

Considerando que o comportamento do eletrodo B em solução ácida foi similar ao observado em água, isto é, variações menor de 6%, resolveu-se estudar as condições de estocagem ácida e no dessecador em outros intervalos de tempo para o eletrodo A. As Figuras 3.12 e 3.13, mostram os transientes de  $j_{PC}$  geradas durante a radiação do eletrodo A, como também a porcentagem de variação da  $j_{PC}$ .

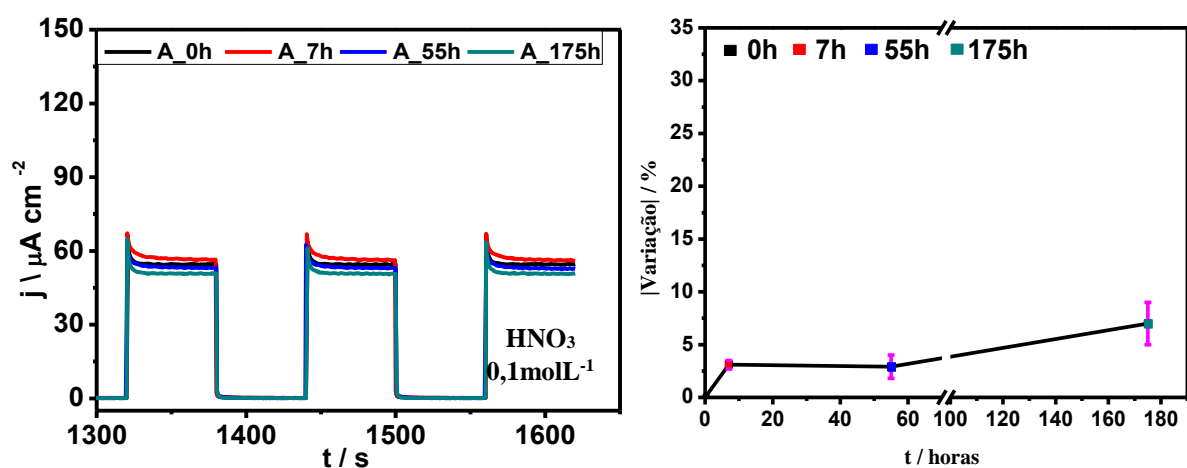


FIGURA 3.12- Transientes de fotocorrente (esquerda) e porcentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo A armazenado em  $\text{HNO}_3$ .



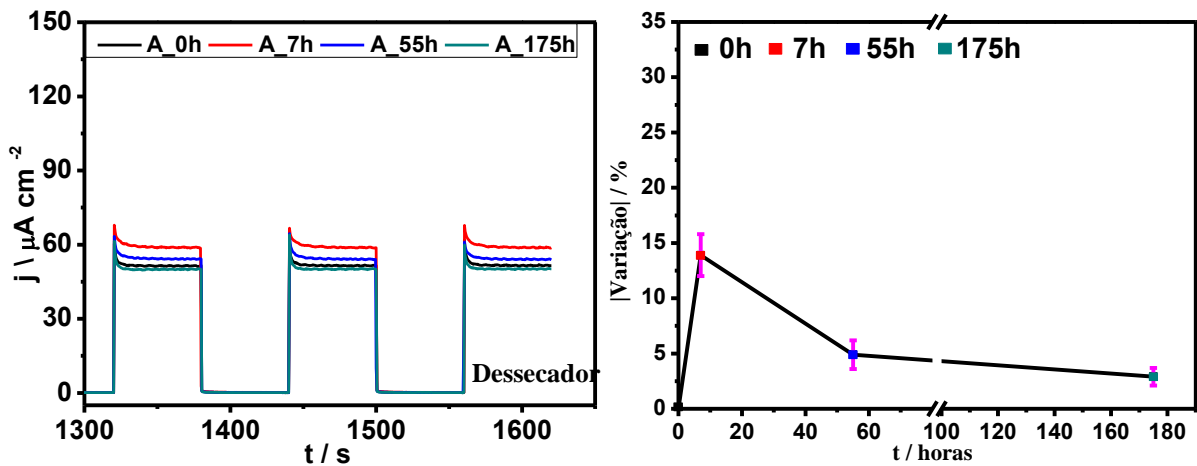


FIGURA 3.13- Transientes de fotocorrente (esquerda) e percentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo A armazenado no dessecador.

Como observado nas Figuras 3.12 e 3.13, as porcentagens de variação da  $j_{PC}$  do eletrodo A em ambas as condições de estocagem, não foram significativas na resposta fotoeletroquímica, no entanto, analogamente ao comportamento do eletrodo B, a maior mudança da  $j_{PC}$  foi obtida durante as primeiras horas de armazenamento no dessecador. Conseqüentemente, foi realizado um novo estudo em intervalos de tempo menores para ambos os eletrodos estocados no dessecador, o comportamento obtido é mostrado nas Figuras 3.14 e 3.15.

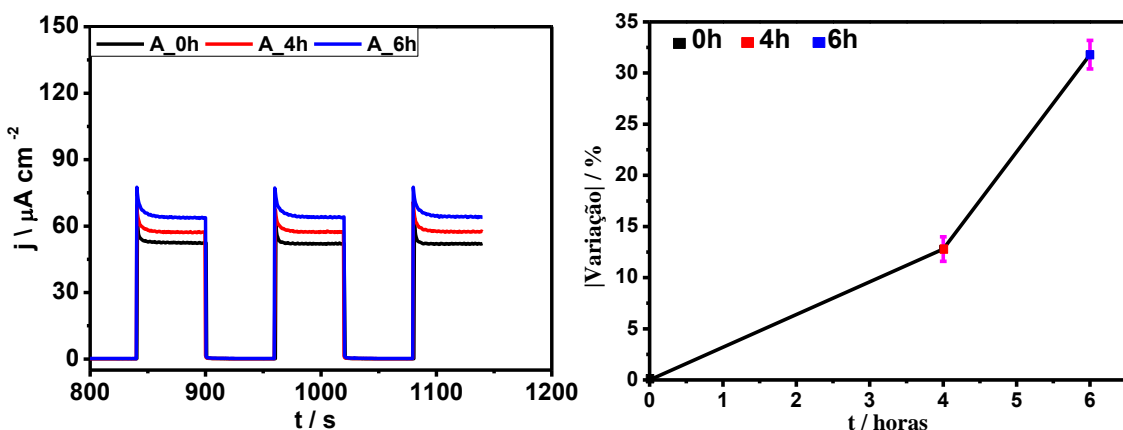


FIGURA 3.14- Transientes de fotocorrente (esquerda) e percentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo A armazenado no dessecador.

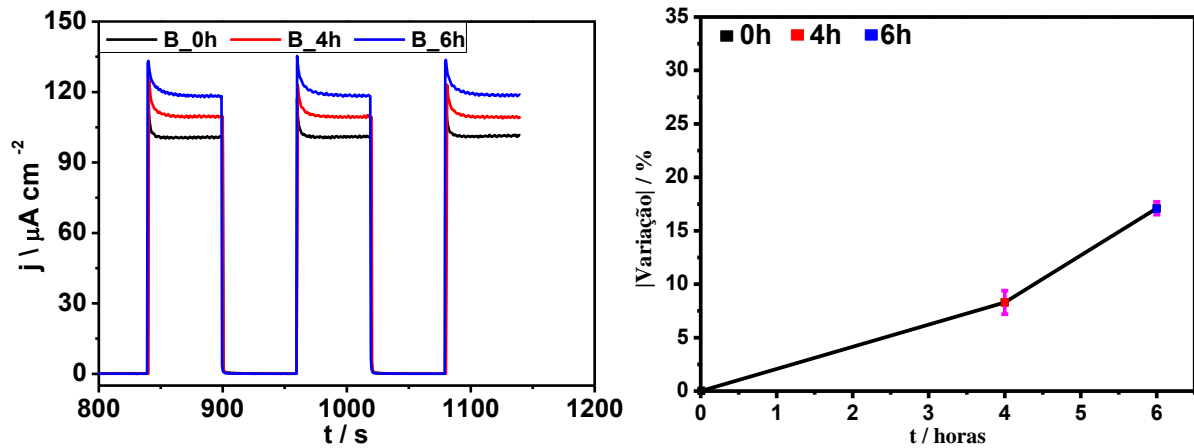


FIGURA 3.15- Transientes de fotocorrente (esquerda) e percentagem de variação da resposta fotoeletroquímica (direita) do eletrodo B armazenado no dessecador.

Como pode-se observar nas figuras anteriores, ambos os eletrodos apresentaram variações de  $j_{PC}$  significativas de até 30% para o eletrodo A e 17% para o eletrodo B quando armazenados no dessecador.

De forma geral, o comportamento observado no estudo do envelhecimento dos Nts-TiO<sub>2</sub>, nos leva a inferir que este efeito que acontece nas primeiras seis horas, e que desaparece depois do passar do tempo, é um indicio de que estão acontecendo algumas reações importantes que afetam as propriedades óticas dos nanotubos quando o eletrodo é armazenado no dessecador, por causa disso não foi pesquisada durante o desenvolvimento desta pesquisa, pois infelizmente o tempo do mestrado é curto. No entanto, na continuação deste trabalho serão realizados alguns experimentos de fotoimpedância com o intuito de encontrar a resposta desse fenômeno.

Por outro lado, se compararmos as  $j_{PC}$  de ambos os experimentos, notamos que existe uma diferença de quase o dobro na fotocorrente, sendo a maior  $j_{PC}$  do eletrodo obtido na condição B (nanotubos tipo gramínea). Esse resultado poderia ser produzido pelas diferenças observadas nos parâmetros morfológicos, pois os nanotubos agrupados obtidos nesta pesquisa, possuem comprimentos menores que os nanotubos tipo gramínea.

### 3.4. CONCLUSÕES

A síntese e o estudo das propriedades morfológicas e fotoeletroquímicas dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  têm sido amplamente estudadas na literatura, no entanto, não têm sido reportados estudos relacionados com a influência da forma e o tempo de estocagem desse material nas propriedades fotoeletroquímicas, sendo esses fatores muito importantes como mostrado neste trabalho.

Em todas as condições de síntese estudadas, e após tratamento térmico, foi possível obter nanotubos de  $\text{TiO}_2$  na fase cristalina de interesse, anatase, com valores de *band gap* próximos ao valor reportado na literatura 3,2 eV.

As micrografias obtidas mostraram que as nanoestruturas apresentam duas morfologias diferentes, nanotubos agrupados e nanotubos tipo gramíneas. Mesmo que as amostras apresentaram morfologias diferentes, o comportamento observado na variação da resposta fotoeletroquímica foi similar.

Por outro lado, foi observado também que a maior variação da resposta eletroquímica foi obtida durante as primeiras 6 horas quando os eletrodos eram armazenados no dessecador. Esse comportamento possivelmente seja um indício de que estão acontecendo algumas reações importantes que afetam as propriedades óticas dos nanotubos durante as primeiras seis horas de estocagem. É importante ressaltar que, durante esta pesquisa não foram realizados os experimentos necessários para encontrar a razão do comportamento observado, pois infelizmente o tempo dedicado à pesquisa durante o mestrado é curto. No entanto, na continuação deste trabalho serão realizados alguns experimentos de fotoimpedância com o intuito de encontrar essa resposta.

## 4. ESTUDO DA CORRELAÇÃO SÍNTESE-PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E MICROESTRUTURAS COM AS PROPRIEDADES ÓPTICAS

### 4.1.OBJETIVOS

Estudar a correlação síntese-propriedades morfológicas e microestruturais com as propriedades ópticas dos Nts-TiO<sub>2</sub> preparados eletroquimicamente, fazendo uso da reação de decomposição fotoeletroquímica da água como reação alvo.

### 4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.2.1 Reagentes e soluções

A Tabela 4.1 lista os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho juntamente com a sua procedência.

TABELA 4.1 - Reagentes empregados

Reagente	Formula química	Procedência
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
Ácido oxálico	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Synth
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Synth
Etileno glicol (EG)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich
1-Butil-3-metilimidazol tetrafluoroburato	BMIM-BF <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
Titânio	Ti	Alfa Aesar

## 4.2.2. Células eletroquímicas

Neste trabalho, para a síntese, caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , foram empregadas células eletroquímicas e eletrodos com as mesmas características como descritas na secção 3.2.2.

## 4.2.3. Procedimento experimental e instrumentação

### 4.2.3.1. Síntese dos nanotubos de $\text{TiO}_2$

Os Nts- $\text{TiO}_2$  foram obtidos através de uma preparação em múltiplas etapas, a saber: i) Pré-tratamento do substrato, ii) Anodização e iii) Tratamento térmico dos filmes. Estas etapas estão descritas a seguir:

#### **i. Pré-tratamento do eletrodo de trabalho**

Nesta etapa, foi utilizado como substrato uma placa de titânio metálico com pureza de 99,5% e com área exposta de  $0,6 \text{ cm}^2$  ( $0,3 \text{ cm}^2$  cada face). O procedimento de limpeza do substrato foi igual ao empregado na secção 3.2.3. Após a limpeza, o substrato foi polido quimicamente em uma solução de ácido oxálico 10% fervendo, em seguida, o eletrodo foi lavado com abundante água e seco com nitrogênio.

#### **ii. Anodização**

Os eletrodos de Nts- $\text{TiO}_2$  foram preparados pelo método de anodização potenciostática de uma placa de Ti em soluções de BMIM- $\text{BF}_4$ /EG/água, para isso foi utilizada uma fonte de alimentação Keithley 2410 e um termostato marca Ethiktechnology 521DT com o intuito de manter constante a temperatura da solução eletrolítica. Neste processo, foram mantidas constantes a concentração de líquido iônico (5%) e o tempo de anodização (4 horas).

As condições experimentais estudadas variam de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$  mostrado na Tabela 4.2. Por outra parte, foram consideradas como variáveis experimentais o potencial aplicado ( $E_a$ ), temperatura do banho ( $T_{\text{banho}}$ ) e o teor de água (%Água). Os níveis e variáveis utilizados para a realização do planejamento fatorial são mostrados na Tabela 4.3. Cada experimento foi realizado em duplicata, sendo portanto, 16 amostras preparadas no total.

TABELA 4.2 –Planejamento fatorial  $2^3$

<b>Experimento</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
E1	-1	-1	-1
E2	+1	-1	-1
E3	-1	+1	-1
E4	+1	+1	-1
E5	-1	-1	+1
E6	+1	-1	+1
E7	-1	+1	+1
E8	+1	+1	+1

TABELA 4.3 – Variáveis e níveis do planejamento fatorial  $2^3$

<b>Variáveis</b>		<b>Níveis</b>	
		<b>-1</b>	<b>+1</b>
<b>A</b>	<b><math>E_a</math> (V)</b>	60	80
<b>B</b>	<b><math>T_{\text{banho}}</math> (°C)</b>	10	20
<b>C</b>	<b>%Água (%)</b>	5	10

A técnica de planejamento fatorial foi utilizada com o intuito de observar como as variáveis de síntese dos nanotubos influenciam nas

propriedades morfológicas, microestruturais e eletroquímicas, bem como analisar os possíveis efeitos cruzados entre as mesmas.

### **iii. Tratamento térmico**

Uma vez terminada a anodização, o eletrodo foi lavado com água e etanol, com o objetivo de remover qualquer tipo de excesso de reagente e, em seguida foi realizado um tratamento térmico utilizando um forno da marca EDG Equipamentos modelo EDGCON 3P. Foi aplicada uma rampa de aquecimento com uma velocidade de  $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , partindo da temperatura ambiente até atingir  $450^{\circ}\text{C}$ , seguida de uma rampa de resfriamento com uma taxa de  $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até atingir a temperatura ambiente.

#### **4.2.3.2. Técnicas de caracterização**

O processo de fotocatalise nos óxidos estão diretamente relacionados com a morfologia e microestrutura destes materiais. Deste modo, foram empregadas as técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio eletrônico FEI modelo Inspect F50; espectroscopia UV-vis utilizando um espectrofotômetro UV-vis-NIR Varian Modelo Cary 5G; difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro de raios X Siemens AXS Analyticas X-Ray Syemens D 5005 em 30 kV e 30 mA, com radiação do tubo de cobre comprimento de onda 1.54056 Å. A faixa de  $2\theta$  compreendida para obtenção dos difratogramas foi entre  $20^{\circ}$  a  $120^{\circ}$ , operando com passo de  $0,02^{\circ}$  e velocidade de  $0,2^{\circ}\text{ min}^{-1}$ . Os difratogramas obtidos foram refinados por meio do “Método de Rietveld” utilizando o software GSAS; a caracterização eletroquímica foi realizada empregando as técnicas de voltametria cíclica, voltametria linear e medidas de Mott-Schottky, tais medidas foram

realizadas em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  usando um potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N controlado por um computador. O software utilizado para foi o GPES versão 4.9. Para o caso das medidas de Mott-Schottky, inicialmente foi imposto um potencial constante durante 10 minutos para estabilizar as interfaces em ausência de luz. A janela de potencial das medidas foi compreendida entre 0 mV e 400 mV *vs.*  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ , com varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.2.4. Quantificação das imagens

As micrografias obtidas foram analisadas com o auxílio do software ImageJ. Para essa análise, primeiramente precisa-se fazer a calibração do software, para isso foram seguidos os seguintes passos:

- i. Abrir o arquivo para ser analisado com o software;
- ii. Ajustar o tamanho real da imagem: inicialmente uma imagem contendo a barra de aumento do microscópio deve ser aberta no software, logo é feito um traço de exato sobre a barra de tamanho utilizando a ferramenta *Straight Line Selection*. Na barra de menu, no botão *Analyze > Set Scale* aparecerá a seguinte caixa de diálogo:

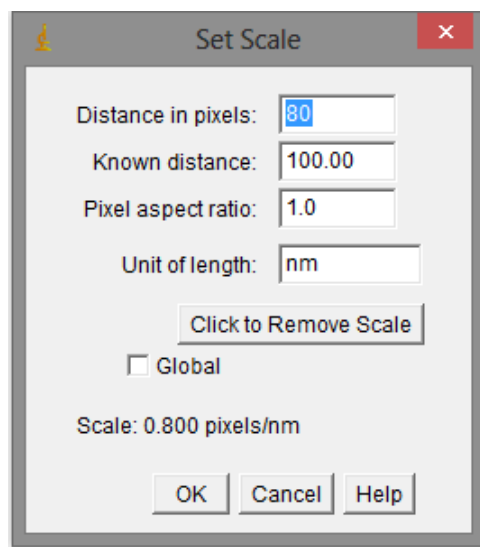


FIGURA 4.1 – Set Scale



Na caixa *Distance in Pixels* aparecerá a distância relativa à quantidade de pixels que o tamanho da barra contém. Na caixa inferior, *Known Distance* devemos informar qual é a distância real representada pela barra. Na próxima caixa de diálogos, *Pixel Aspect Ratio* devemos informar qual a razão de aspecto da imagem. A próxima caixa *Unit of length*, trata-se da unidade de medida. Por último, uma das caixas de diálogo trata da questão desta calibração ser utilizadas para todas as medidas realizadas, ou seja, se esta será uma escala global, nestes casos não vai ser selecionada esta caixa, uma vez que o recomendável é fazer o procedimento de calibração para cada imagem.

**iii.** Mudar o tipo de imagem para 8-bit: Realizada a calibração, é necessário mudar o tipo de imagem para 8-bit, filtrar e ajustar o contraste da imagem, com o objetivo de separar os poros de suas paredes. Estas ações são executadas no menu *Image>Type>8-bit*,

**iv.** Ajuste da imagem: no menu *Process>FFT>Bandpass Filter* e por último no menu *Image* é selecionada a opção *Adjust>Threshold*. O ajuste do contraste é feito até as marcas escuras corresponderem ao tamanho dos poros observados na imagem original (Figura 4.2.A), este ajuste é feito comparando-se sempre a imagem ajustada com a original, como mostrado na Figura 4.2.C.

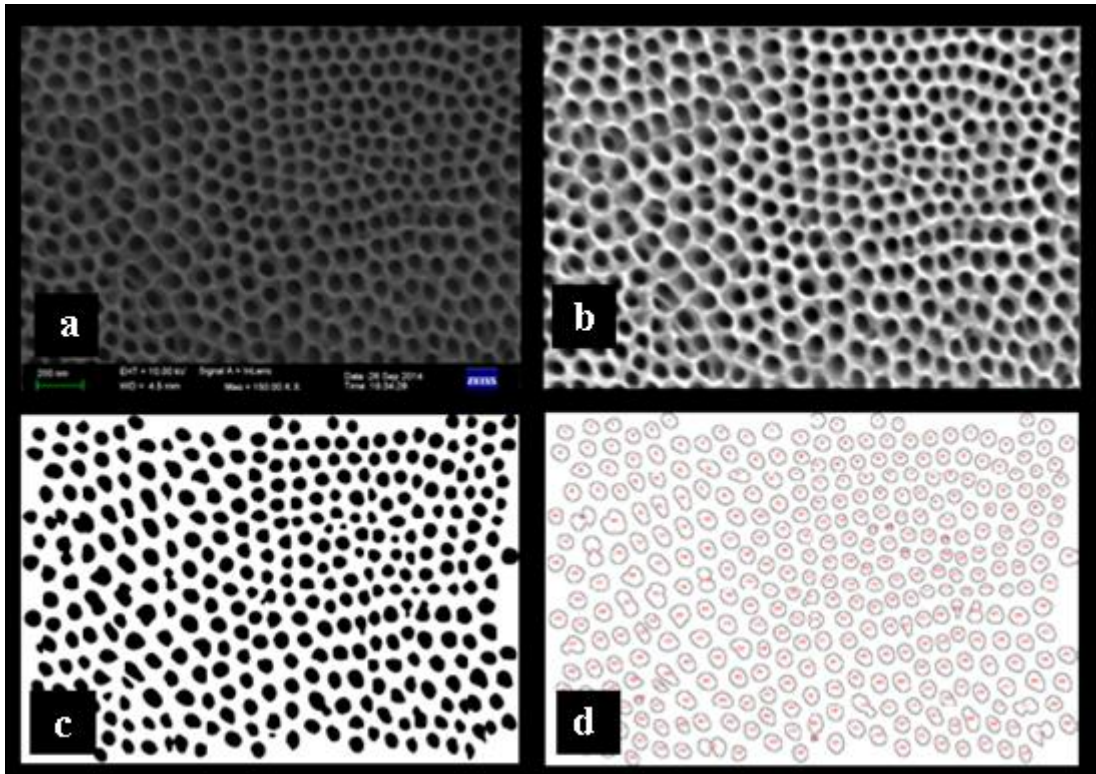


FIGURA 4.2 -. (a) Imagem original, (b) Imagem filtrada, (c) Imagem com contraste ajustado, (d) Contagem de poros

v. Cálculo da área dos poros: Após o ajuste, é selecionada e duplicada uma secção da imagem (Figura 4.2.b), com o objetivo de escolher um número desejado de poros para estudar. O cálculo da área dos poros pode ser realizado através do menu *Analyze* selecionando a opção *Analyze Particles*. Neste processo é possível escolher a faixa de tamanho de poro a ser analisada, o que permite eliminar pequenos resíduos existentes na imagem e que podem ser contabilizados como poros no valor médio, induzindo ao erro. Também é possível eliminar do cálculo os poros presentes nas bordas da imagem. A opção *Show Outlines* cria uma imagem circulando os poros considerados no cálculo, como mostrado na Figura 4.2.d. Os cálculos realizados contém o número de poros presentes na imagem e a área de cada um. Todos estes valores são exportados em forma de uma tabela que pode ser salva no formato .xls (de Excel), através da qual é possível fazer o cálculo do diâmetro de cada poro e a posterior análise da distribuição do diâmetro utilizando um software estatístico como ferramenta.

Por outra parte, para o cálculo da espessura das paredes e a distância entre os poros são seguidos os primeiros 4 passos e, depois, são medidos manualmente esses parâmetros morfológicos com ajuda da ferramenta *Straight Line Selection* da etapa ii.

## 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1. Anodização potenciostática

Como foi apresentado na parte introdutória e na secção 3.3.1, a formação dos nanotubos de titânia pode ser seguida durante a anodização na curva de  $j$  vs.  $t$ . A Figura 4.3 apresenta a curva da anodização para o experimento E1.

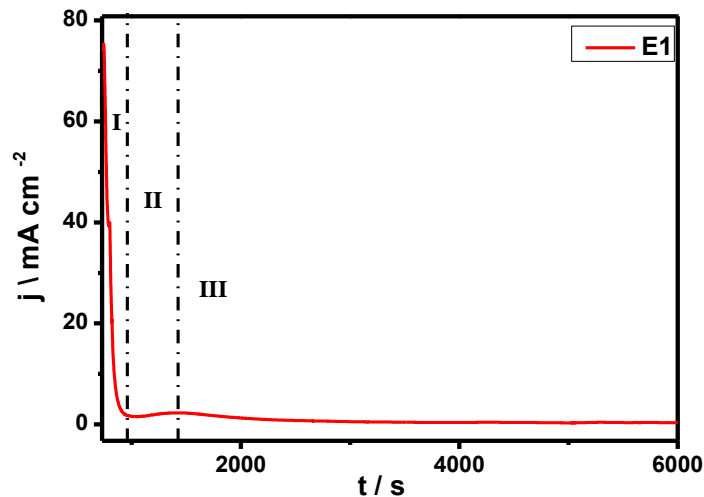


FIGURA 4.3 – Curvas da anodização do experimento E1 sintetizados a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ ,  $E_a = 60 \text{ V}$ ,  $\% \text{BMIM-BF}_4 = 5 \%$ ,  $t = 4\text{h}$  e  $\% \text{Água} = 5 \%$ .

Nesta curva pode-se observar as três regiões características da formação dos nanotubos. Na região I, a corrente atinge um valor mínimo por causa da formação de uma alta resistência da camada de óxido; na região II, observa-se o aumento da corrente gerada pela formação dos pontos de dissolução; e na região III, a corrente alcança um valor constante, pois a taxa de formação do óxido torna-se igual à taxa de dissolução do mesmo, permitindo a formação das nanoestruturas. Esta curva é típica para todos os experimentos realizados nesta parte do trabalho.

### 4.3.2. Análise morfológica dos filmes por microscopia eletrônica de varredura

A Figura 4.4 apresenta as micrografias obtidas para as amostras do planejamento fatorial descrito na Tabela 4.2. Todas as imagens foram quantificadas quanto à espessura das paredes ( $w$ ), diâmetro interno ( $D_i$ ) e distância entre poros ( $D_p$ ), com o auxílio do software ImageJ.

Como pode ser notado na Figura 4.4, a morfologia de todos os experimentos é similar. No entanto, existem algumas diferenças quando são comparados os parâmetros morfológicos.

Contrastando as micrografias da Figura 4.4, pode-se notar que um aumento do potencial aplicado provoca um acréscimo no  $D_i$  e na  $w$  dos nanotubos e um aumento da temperatura de anodização gera uma diminuição do  $D_i$  e um aumento da  $w$  das nanoestruturas. A análise das imagens fornece os resultados mostrados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4- Resultados das análises quantitativas das imagens para  $D_i$ ,  $w$  e  $D_p$

<b>Experimento</b>	$D_{i-1}$ (nm)	$D_{i-2}$ (nm)	$w_1$ (nm)	$w_2$ (nm)	$D_{p-1}$ (nm)	$D_{p-2}$ (nm)
<b>E1</b>	53	49	10	12	98	94
<b>E2</b>	22	24	12	11	97	100
<b>E3</b>	19	20	11	15	73	72
<b>E4</b>	23	24	14	16	88	85
<b>E5</b>	43	43	10	7	77	74
<b>E6</b>	69	61	12	11	113	120
<b>E7</b>	37	44	11	9	73	78
<b>E8</b>	31	32	15	12	92	106

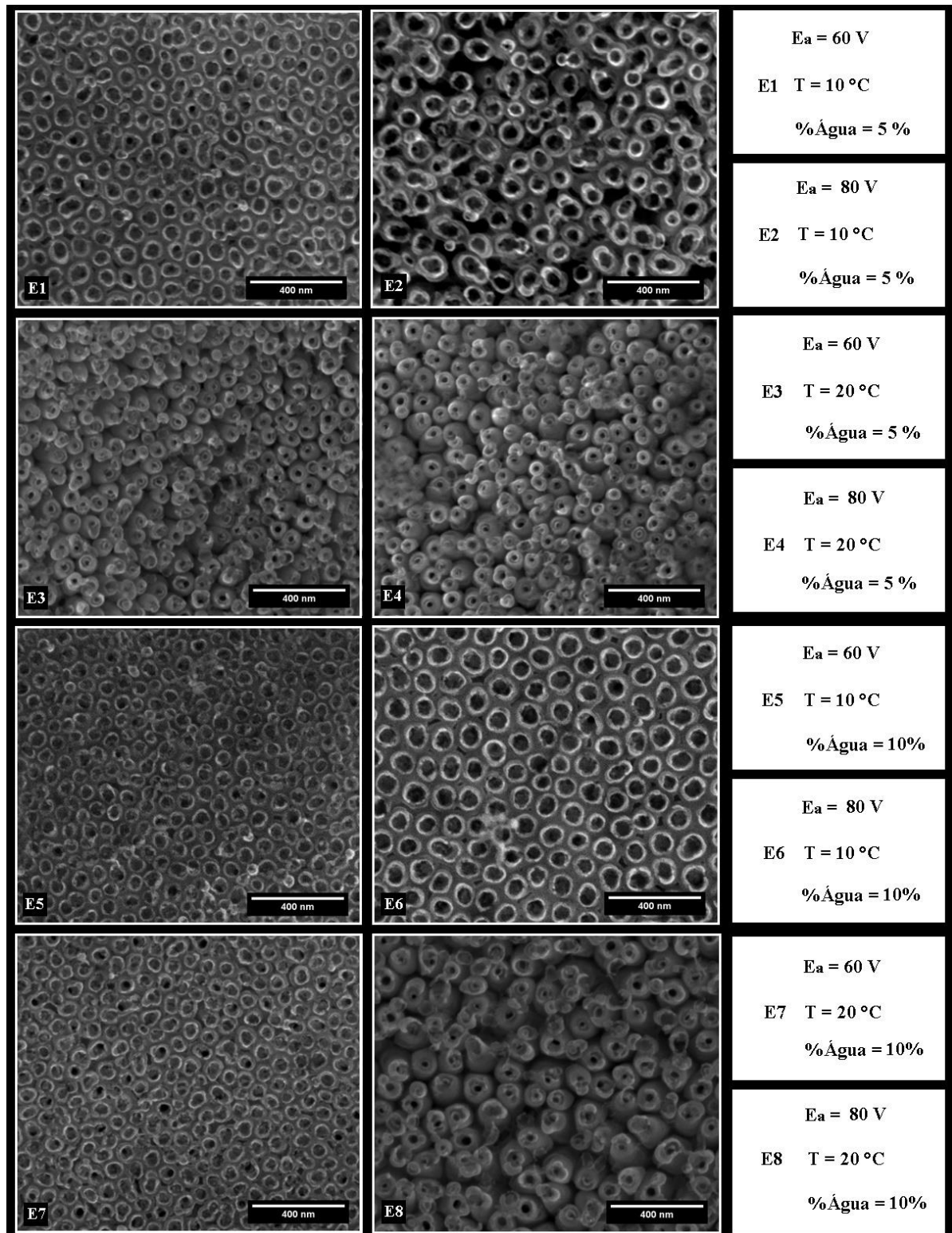


FIGURA 4.4- Micrografias dos Nts-TiO<sub>2</sub> preparados nas condições descritas na Tabela 4.2

A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos para  $D_i$ ,  $w$  e  $D_p$  dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Cada parâmetro morfológico apresenta duas colunas que representam os resultados da análise de duas amostras preparadas nas mesmas condições (duplicata). O tratamento estatístico desses dados permitiu calcular o valor dos efeitos de cada variável. A Tabela 4.5 apresenta os resultados da análise do planejamento fatorial para  $D_i$ .

TABELA 4.5- Valores dos efeitos calculados para o  $D_i$  do planejamento fatorial  $2^3$ , valores em nm

<b>Média</b>	<b>37,12 ± 0,73</b>
<b>Efeitos principais</b>	
A (Potencial aplicado)	-2,75 ± 1,46*
B (Temperatura do banho)	-16,75 ± 1,46
C (% Água)	15,75 ± 1,46
<b>Interações de dois fatores</b>	
AB	0,25 ± 1,46*
AC	9,25 ± 1,46
BC	-1,25 ± 1,46*
<b>Interações de três fatores</b>	
ABC	-15,75 ± 1,46

\*Valores não significativos, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta

Os valores apresentados na Tabela 4.5 são lidos como os valores calculados para os efeitos quando é variado do nível menor para o maior. Isto é, o aumento da temperatura do banho (de 10°C para 20°C), produz uma diminuição no diâmetro interno dos nanotubos de  $16,75 \pm 1,46$  nm.

Uma das finalidades do planejamento fatorial é encontrar as variáveis que apresentam influências significativas nas respostas em estudo. Um bom método gráfico para visualizar essas influencias, é a utilização do gráfico de Pareto, o qual é um gráfico de barras onde os valores são apresentados em ordem decrescente. No eixo da ordenada, são representados os efeitos e no eixo da abscissa os valores dos efeitos normalizados pelo erro padrão. O diagrama de

Pareto também apresenta uma linha vertical (linha de tolerância) que delimita os efeitos significativos dos não significativos, sendo considerados significativos os efeitos que ultrapassam essa linha. As barras com sinal (-) (de cor vermelho) indicam que o efeito diminui os valores da resposta estudada, enquanto que as barras com sinal (+) (de cor azul), indicam que o efeito aumenta os valores da resposta investigada.

O diagrama de Pareto dos efeitos obtidos para o  $D_i$  é mostrado na Figura 4.5.

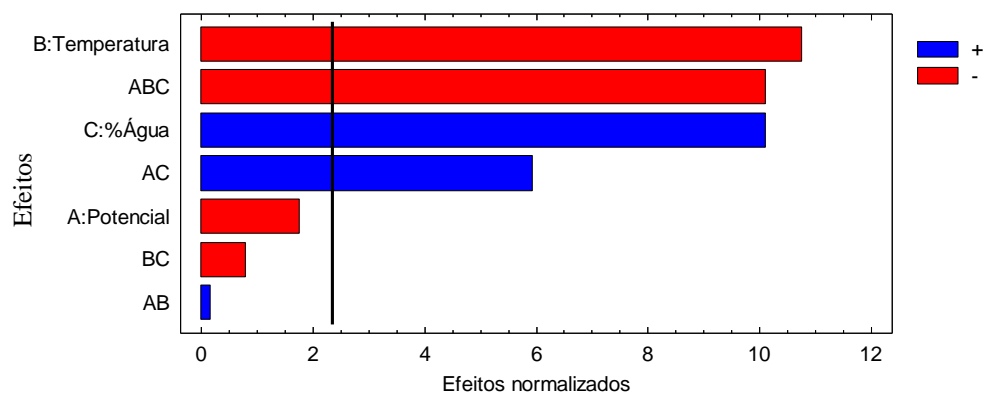


FIGURA 4.5- Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos no diâmetro interno médio dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Na Figura 4.5 pode-se observar que o efeito da variável %Água é significativa e de sinal positiva, ou seja, o acréscimo da quantidade de água no eletrólito (de 5% para 10%), produz um aumento no diâmetro interno dos nanotubos, dado que a quantidade de água é um dos fatores chaves determinantes da morfologia dos Nts- $\text{TiO}_2$  durante a anodização em eletrólitos de EG/BMIM- $\text{BF}_4$ , uma vez que esta dissolve o complexo de titânio e fluoreto (ataque químico por parte do eletrólito). Uma tendência similar também foi observada por Wender *et al.*<sup>49</sup> quando foram sintetizados nanotubos de  $\text{TiO}_2$  em eletrólitos de EG/BMIM- $\text{BF}_4$ .



Por outro lado, nota-se também que a temperatura do banho possui um efeito significativo na resposta, mas neste caso é de sinal negativo, quer dizer, o aumento da temperatura provoca uma diminuição no diâmetro dos nanotubos. Xie *et al.*<sup>50</sup> reportaram uma observação similar quando sintetizaram Nts-TiO<sub>2</sub> em soluções de EG/NH<sub>4</sub>F. Os autores atribuíram este comportamento a forma do tubo propondo que o mesmo tem o formato de cone e, portanto, a diminuição do diâmetro é apenas aparente.

É importante frisar que os efeitos cruzados de 3 termos são bastante significativos, comparáveis aos efeitos de um único termo. Embora seja bastante difícil interpreta-los fisicamente é importante considerar seus valores no processo de otimização das propriedades dos Nts-TiO<sub>2</sub>.

O tratamento estatístico dos valores da espessura das paredes mostra que a temperatura e o potencial são as únicas variáveis que possuem efeitos significativos, como mostrado na Tabela 4.6 e o diagrama de Pareto da Figura 4.6.

TABELA 4.6- Valores dos efeitos calculados para a  $w$  do planejamento fatorial  $2^3$ , valores em nm

<b>Média</b>	<b>11,75 ± 0,43</b>
<b>Efeitos principais</b>	
A (Potencial aplicado)	2,25 ± 0,86
B (Temperatura do banho)	2,25 ± 0,86
C (% Água)	-1,75 ± 0,86*
<b>Interações de dois fatores</b>	
AB	0,50 ± 0,86*
AC	1,00 ± 0,86*
BC	-0,50 ± 0,86*
<b>Interações de três fatores</b>	
ABC	-0,25 ± 0,86*

\*Valores não significativos, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta

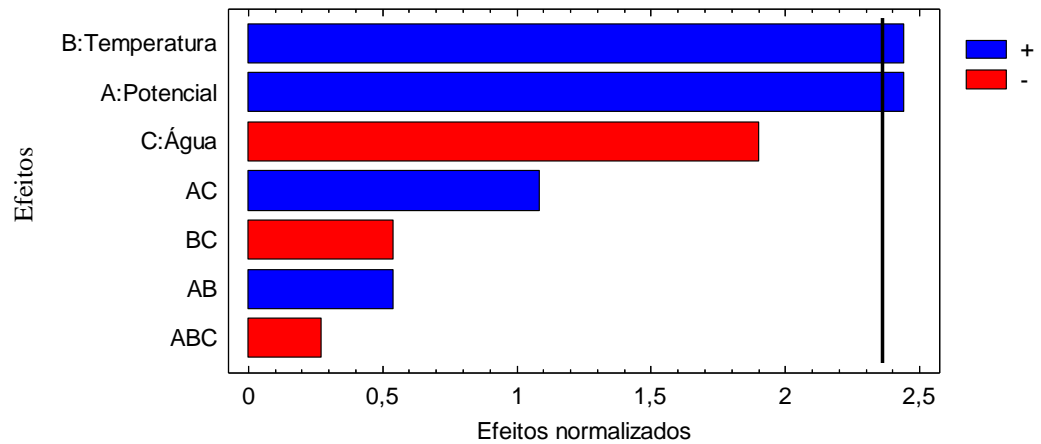


FIGURA 4.6- Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos na espessura das paredes.

Os processos de dissolução química e o ataque eletroquímico são dois fatores importantes na formação dos Nts-TiO<sub>2</sub>. O efeito reportado na literatura mostra que o aumento da  $T_{\text{banho}}$  produz a diminuição da  $w$ , pois é aumentada a velocidade do ataque eletroquímico e a dissolução do óxido das paredes<sup>40,51</sup>. Os resultados obtidos nesta pesquisa mostram um comportamento diferente, isto é, ocorre um aumento na espessura das parede. Por outro lado, a significância deste efeito é pequena devido à grande variância nos dados obtidos. Desta forma, é mais seguro afirmar que não é observado um efeito significativo. Em uma continuação deste trabalho estes resultados serão repetidos com o objetivo de melhorar a reprodutibilidade dos mesmos e encontrar uma explicação física para a variação ou não da espessura da parede.

De outra parte, o tratamento estatístico dos valores de  $D_p$  mostram que a temperatura, o potencial, a interação de dois fatores Potencial - %Água e a interação de três fatores possuem efeitos significativos na resposta, como mostrado na Tabela 4.7 e no diagrama de Pareto da Figura 4.7.

TABELA 4.7- Valores dos efeitos calculados para a  $D_p$  do planejamento fatorial  $2^3$ , valores em nm

<b>Média</b>	<b>90,00 ± 1,11</b>
<b>Efeitos principais</b>	
A (Potencial aplicado)	20,25 ± 2,22
B (Temperatura do banho)	-13,25 ± 2,22
C (% Água)	3,25 ± 2,22*
<b>Interações de dois fatores</b>	
AB	-1,50 ± 2,22*
AC	12,00 ± 2,22
BC	4,50 ± 2,22*
<b>Interações de três fatores</b>	
ABC	-7,25 ± 2,22

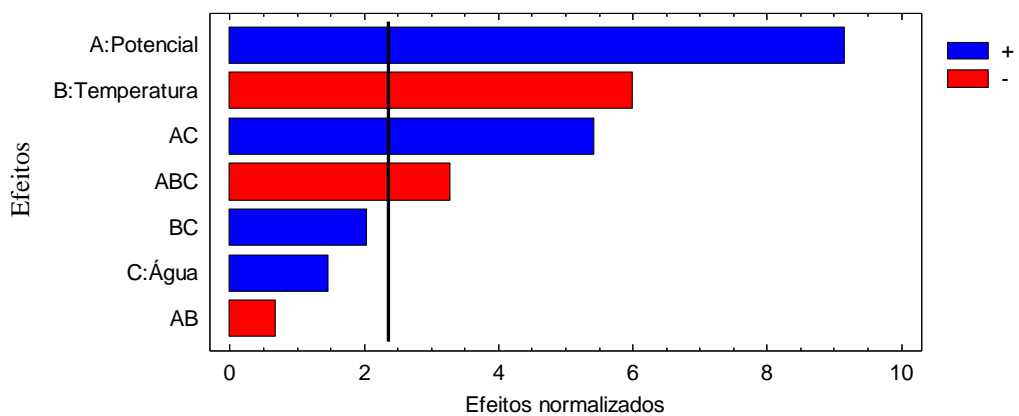


FIGURA 4.7- Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos na distância entre os poros.

Uma explicação para o efeito da temperatura do banho sobre a distância entre os poros dos tubos pode ser proposta analisando-os em conjunto com aqueles apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6. Como o diâmetro dos tubos diminui (Tabela 4.5), a espessura da parede não tem um resultado claro (Tabela 4.6) e a distância entre os poros também diminui (Tabela 4.7), conclui-se que o número de tubos devem aumentar significativamente. Desta forma, um possível efeito da temperatura do banho sobre o crescimento dos Nts-TiO<sub>2</sub> é um aumento no número de núcleos que dá origem a estes tubos.

Por outro lado, o único efeito significativo do potencial aplicado é um aumento da distância entre os tubos o que implica em uma diminuição no número total dos mesmos.

### 4.3.3. Determinação do *band gap* por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

Os valores de *band gap* ópticos dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> foram calculados utilizando o método de Wood-Tauc a partir dos espectros de reflectância difusa, como descrito na secção 3.3.3. Todos os experimentos apresentaram curvas similares de  $(hv\alpha)^{0.5}$  vs  $hv$ . A Figura 4.8 mostra a curva de  $(hv\alpha)^{0.5}$  vs  $hv$  do experimento E1, enquanto que a Tabela 4.8 apresenta os resultados dos *band gaps* obtidos, nota-se que esses valores são próximos de 3.3 eV, valor muito próximo com o reportado na literatura para a fase cristalina anatase<sup>48</sup>.

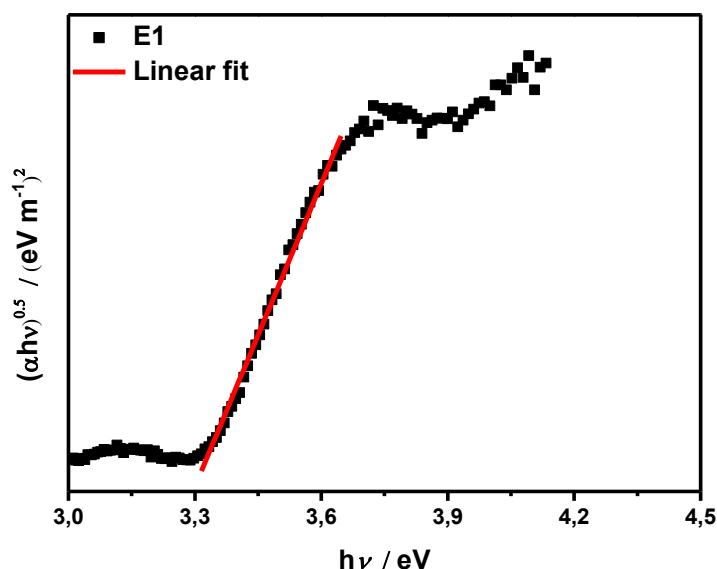


FIGURA 4.8- Gráfico de Tauc dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> sintetizados na condição E1, E<sub>a</sub> = 60 V, T = 10 °C, %Água = 5 %v/v, BMIM-BF<sub>4</sub> = 5 %v/v e t = 4 h.

TABELA 4.8- Estimativas dos valores de  $E_{gap}^{opt}$  dos experimentos

Experimento	$E_{gap}^{opt}$ (eV)*
E1	3,32
E2	3,29
E3	3,28
E4	3,27
E5	3,29
E6	3,30
E7	3,35
E9	3,27

\*Valores médios do *band gap*

#### 4.3.4. Análise microestrutural por difração de raios X

Como foi mencionado na secção de materiais e métodos, a caracterização microestrutural dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  foi realizada por difração de raios X, e subsequente refinamento dos difratogramas fazendo uso do método de Rietveld. Este método de refinamento tem a capacidade de determinar parâmetros estruturais e microestruturais de uma amostra cristalina a partir da construção de um modelo teórico que se ajusta ao padrão de difração experimental, por meio do método de mínimos quadrados. O método de Rietveld baseia-se em uma função Gaussiana para ajustar a forma do pico de difração. No entanto, o perfil dos picos não pode ser modelado simplesmente por uma única função, pois a sua forma é descrita por vários efeitos que ao mesmo tempo possuem uma função definida. Neste trabalho foi utilizada a função do tipo Pseudo-Voigt de Thomson-Cox-Hastings modificada por Young para a realização do refinamento das amostras.

Para o refinamento de Rietveld foi utilizado o software GSAS<sup>52</sup> com a interface EXPGUI, o qual permite calcular o tamanho de cristalito ( $t_c$ ), microdeformação de rede ( $M_R$ ), orientação preferencial, entre outros parâmetros. Desses parâmetros, foram considerados o  $t_c$  e a  $M_R$  como respostas do planejamento fatorial descrito anteriormente.

A caracterização microestrutural foi realizada para todos os experimentos do planejamento fatorial descrito na Tabela 4.2, no entanto, nesta seção é mostrado unicamente o difratograma do experimento E4, como mostra a Figura 4.9, devido ao grande número de gráficos.

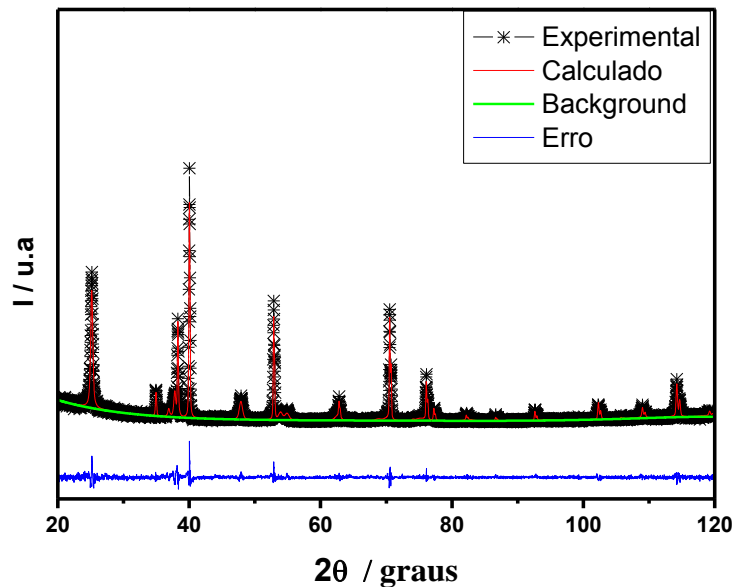


FIGURA 4.9- Difratograma e Refinamento de Rietveld dos Nts-TiO<sub>2</sub> preparados na condição E4.

O difratograma da Figura 4.9 apresenta os picos de difração característicos da fase cristalina anatase  $2\theta = 25,181$  (101);  $2\theta = 36,728$  (103);  $2\theta = 47,866$  (004); e  $2\theta = 54,933$  (200); (ICSD N° 73-1764). Por outro lado, também foram observados os picos de difração do substrato de titânio (ICSD N° 89-5009), pois a espessura da camada de óxido crescida sobre o titânio é muito fina, pelo que o feixe atinge o substrato e gera esses picos de difração.

Os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld indicam uma boa concordância entre os padrões de difração observados experimentalmente (com símbolos “\*”) e os resultados teóricos (linha vermelha). Além disso, a diferença entre os padrões do perfil de DRX experimentais e os dados calculados mostraram

diferenças próximas de zero na escala de intensidade, tal como ilustrado pelo erro calculado (linha azul).

Por outro lado, a Tabela 4.9 apresenta o tamanho de cristalito e a microdeformação de rede obtidas pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras.

TABELA 4.9-Tamanho de cristalito e microdeformação de rede calculados através do refinamento de Rietveld dos difratogramas do planejamento fatorial  $2^3$

<b>Experimento</b>	<b><math>t_c</math> (nm)*</b>	<b><math>M_R</math> (%)*</b>
<b>E1</b>	54,46 ± 10,88	1,86 ± 0,70
<b>E2</b>	50,28 ± 10,08	1,78 ± 0,05
<b>E3</b>	49,27 ± 0,52	2,15 ± 0,26
<b>E4</b>	46,38 ± 2,87	2,33 ± 0,61
<b>E5</b>	54,04 ± 4,36	0,88 ± 0,88
<b>E6</b>	50,32 ± 2,95	1,81 ± 0,19
<b>E7</b>	58,31 ± 0,35	1,67 ± 0,17
<b>E8</b>	52,91 ± 0,83	2,43 ± 0,43

\*Valores médios de  $t_c$  e  $M_R$

Os dados apresentados foram tratados conforme o tratamento estatístico apresentado anteriormente, portanto, o valor dos efeitos de cada variável de controle foi calculado e apresentado na Tabela 4.10 e 4.11 para o  $t_c$  e  $M_R$ , respectivamente.

TABELA 4.10- Valores dos efeitos calculados para o  $t_c$  do planejamento fatorial  $2^3$ , valores em nm.

<b>Média</b>	<b>52,00 ± 2,00</b>
<b>Efeitos principais</b>	
A (Potencial aplicado)	-4,05 ± 4,00*
B (Temperatura do banho)	-0,56 ± 4,00*
C (% Água)	3,80 ± 4,00*
<b>Interações de dois fatores</b>	
AB	-0,10 ± 4,00*
AC	-0,51 ± 4,00*
BC	-3,99 ± 4,00*
<b>Interações de três fatores</b>	
ABC	-0,74 ± 1,46*

\*Valores não significativos, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta

TABELA 4.11- Valores dos efeitos calculados para o  $M_R$  do planejamento fatorial  $2^3$ , valores em nm

<b>Média</b>	<b>1,86 ± 0,18</b>
<b>Efeitos principais</b>	
A (Potencial aplicado)	0,44 ± 0,36*
B (Temperatura do banho)	0,56 ± 0,36*
C (% Água)	-0,34 ± 0,36*
<b>Interações de dois fatores</b>	
AB	0,02 ± 0,36*
AC	0,40 ± 0,36*
BC	0,14 ± 0,36*
<b>Interações de três fatores</b>	
ABC	-0,11 ± 0,36*

\*Valores não significativos, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta

Nota-se que os efeitos de todas as variáveis sobre o  $t_c$  e  $M_R$  estão dentro da margem de erro e, conseqüentemente, não apresentam efeitos



significativos. Este resultado é melhor observado no diagrama de Pareto da Figura 4.10 e 4.11 para o  $t_c$  e  $M_R$ , respectivamente.

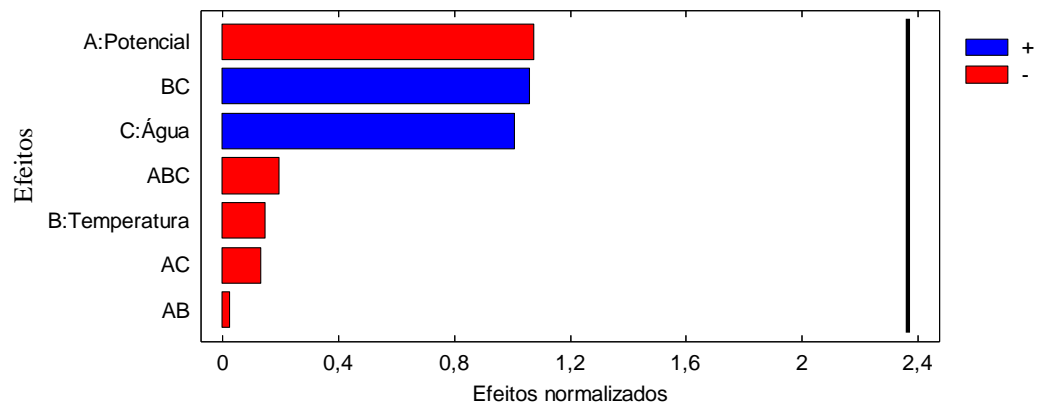


FIGURA 4.10- Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos no tamanho de cristalito dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

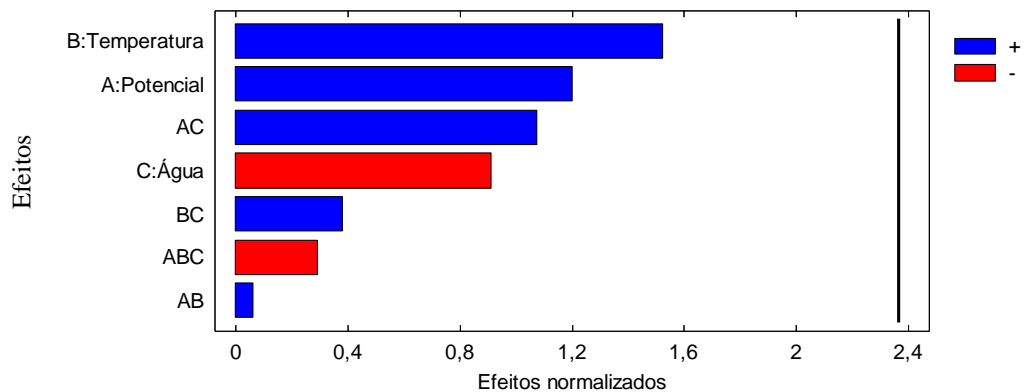


FIGURA 4.11- Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos na microdeformação dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

De acordo com o reportado na literatura, a cristalinidade do  $\text{TiO}_2$  depende fortemente de alguns parâmetros eletroquímicos, tais como: o potencial aplicado, tempo de anodização e a velocidade de varredura da rampa de potencial<sup>53</sup>. Geralmente, têm sido reportados a obtenção de filmes de dióxido de titânio na fase amorfa em potenciais baixos e filmes com cristalização em condições de alto potencial. Logo, dependendo das condições de anodização

podem ser obtidos o óxido na fase amorfa, anatase, rutila ou uma mistura das fases anatase e rutila<sup>54</sup>. Contudo, a cristalização também ocorre após o tratamento térmico do óxido amorfo. Zaleska *et al.*<sup>53</sup> encontraram que o tamanho do cristalito aumenta com o acréscimo do potencial aplicado (de 10 V para 40 V) e com o tempo de calcinação a uma temperatura de 450 °C.

Neste trabalho, os Nts-TiO<sub>2</sub> preparados foram caracterizados somente após o tratamento térmico, assim não é possível afirmar que depois da anodização do titânio houve a formação de uma das fases cristalinas por causa dos potenciais aplicados. Por outro lado, nesta pesquisa foram mantidos constantes o tempo de anodização, velocidade de varredura da rampa de potencial (1 mV s<sup>-1</sup>), o tempo e a temperatura de calcinação e, conseqüentemente, era de se esperar a não significância das variáveis estudadas sobre o tamanho do cristalito e microdeformação<sup>53</sup>.

### **4.3.5. Análise eletroquímica dos Nts-TiO<sub>2</sub>: Caracterização por Medidas de Mott-Schottky, Voltametria cíclica e Voltametria linear**

#### **4.3.5.1. Caracterização por Medidas de Mott-Schottky**

Todos os eletrodos sintetizados foram caracterizados eletroquimicamente por medidas de Mott-Schottky, tais medidas foram realizadas em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> depois de impor um potencial constante durante 10 minutos para estabilizar as interfaces em ausência de luz. A janela de potencial das medidas foi compreendida entre 0 mV e 400 mV *vs.* Ag/AgCl<sub>sat.</sub>, com varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>. Este intervalo de potencial corresponde à janela de potencial onde não há reações faradaicas sobre a superfície do eletrodo, em ausência de iluminação. Os espectros foram obtidos nas frequências de 5 kHz e

10 kHz, mas somente serão mostrados aqueles obtidos na menor frequência, uma vez que as respostas obtidas em ambos os casos foram muito similares.

As propriedades semicondutoras (número de portadores ( $N_D$ ), potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) e tipo de semiconductor) dos eletrodos sintetizados foram estimadas empregando gráficos de Mott-Schottky em uma frequência de 5 kHz, como apresentado na Figura 4.12.

Estas propriedades foram calculadas utilizando a região linear dos gráficos de Mott-Schottky, em todos os casos, o coeficiente angular observada foi positivo, indicando que os Nts-TiO<sub>2</sub> preparados expõem propriedades semicondutoras do tipo *n*. Por outro lado, o  $N_D$  e  $E_{fb}$  foram calculados utilizando a equação de Mott-Schottky para semicondutores tipo *n*:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e N_D A^2} \left( E - E_{fb} \frac{kT}{e} \right)$$

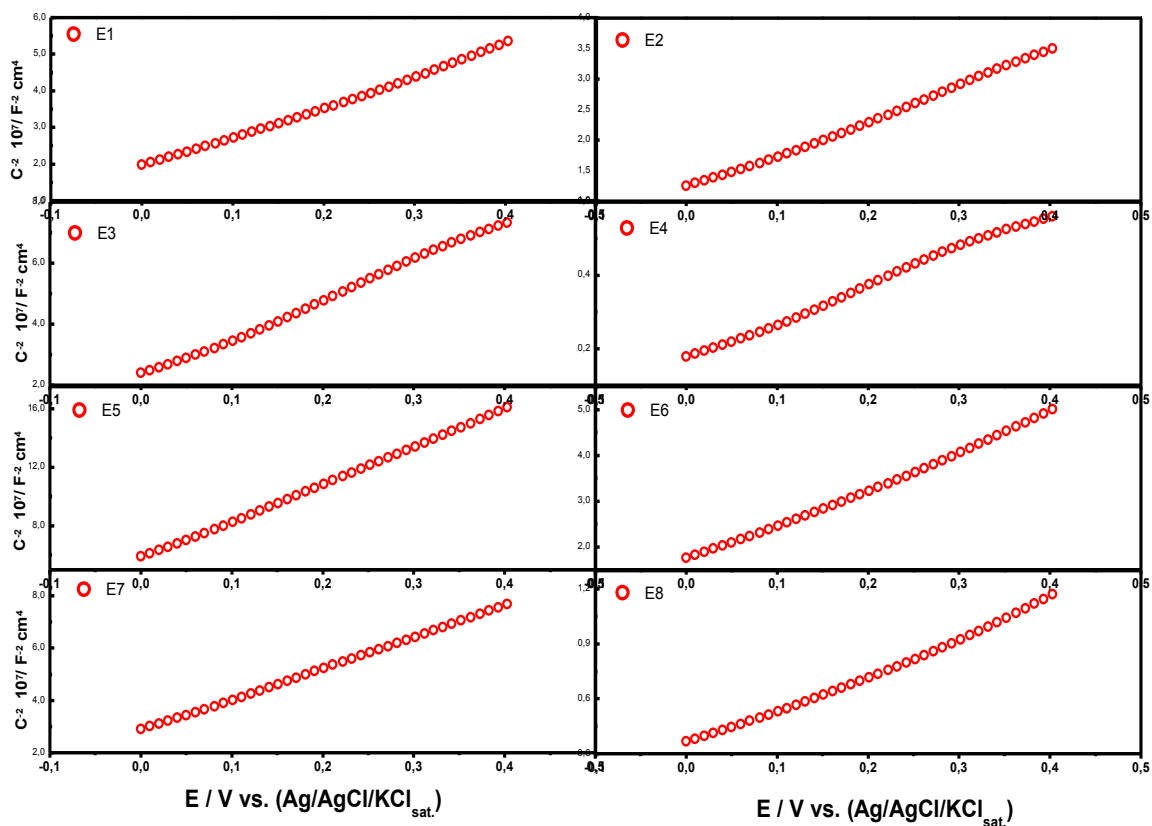


FIGURA 4.12– Gráficos de Mott-Schottky dos eletrodos preparados de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$ .

onde,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $8,8543 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ),  $\epsilon_r$  a constante dielétrica (o valor considerado para o  $\text{TiO}_2$  foi de 50),  $e$  a carga do elétron ( $1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ ),  $N_D$  o número de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $A^2$  área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $E_{fb}$  o potencial de banda plana (V),  $k$  a constante de Boltzman ( $1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura absoluta. (298,15 K).

Neste estudo, foram consideradas como respostas o número de portadores e o potencial banda de plana, os quais foram calculados a partir dos gráficos e da equação de Mott-Schottky. Esses dados são mostrados na Tabela 4.12.

TABELA 4.12- Valores médios de  $N_D$  e  $E_{fb}$  dos eletrodos preparados de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$

<b>Experimento</b>	$N_{Dm}^*$ ( $10^{-19} \text{cm}^{-3}$ )	$E_{fbm}^*$ (V)
<b>E1</b>	0,37	-0,21
<b>E2</b>	0,99	-0,13
<b>E3</b>	0,71	-0,11
<b>E4</b>	1,30	-0,14
<b>E5</b>	0,13	-0,20
<b>E6</b>	0,39	-0,18
<b>E7</b>	0,27	-0,21
<b>E8</b>	1,19	-0,17

\*Valores médios de  $N_D$  e  $E_{fb}$

Os dados da Tabela 4.12 foram analisados estatisticamente e apresentados na Tabela 4.13 para o  $N_D$  e na Tabela 4.14 para o  $E_{fb}$ .

TABELA 4.13- Valores dos efeitos calculados para o potencial de banda plana do planejamento fatorial  $2^3$ , valores em V

<b>Média</b>	<b>-0,17 ± 0,007</b>
<b>Efeitos principais</b>	
A (Potencial aplicado)	0,026 ± 0,014*
B (Temperatura do banho)	0,024 ± 0,014*
C (% Água)	-0,044 ± 0,014
<b>Interações de dois fatores</b>	
AB	-0,019 ± 0,014*
AC	0,004 ± 0,014*
BC	-0,024 ± 0,014*
<b>Interações de três fatores</b>	
ABC	0,034 ± 0,014*

\*Valores não significativos, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta.

Como pode ser observado, existe só um parâmetro que apresenta efeito significativo na resposta  $E_{fb}$ : o teor de água. Os efeitos dos outros parâmetros estão dentro da margem de erro e, portanto, não apresentam efeitos significativos. Dividindo os valores das respostas pelo erro padrão e construindo o diagrama de Pareto é possível constatar facilmente os efeitos significativos, Figura 4.13.

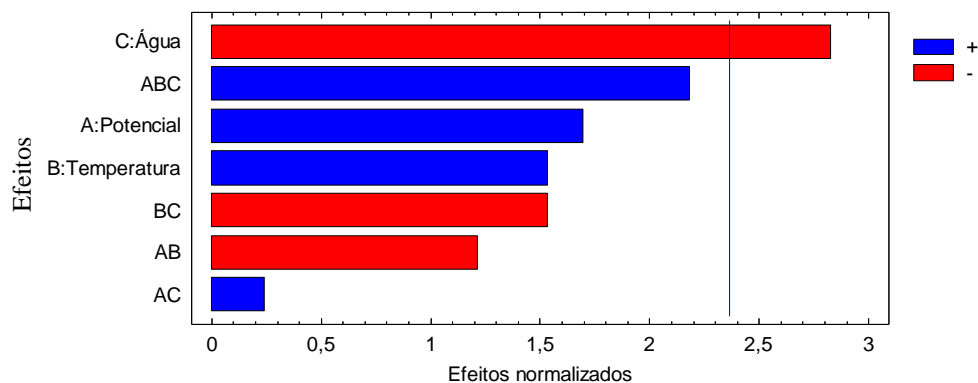


FIGURA 4.13- Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos no potencial de banda plana dos Nts-TiO<sub>2</sub>.

Por outro lado, neste trabalho nenhuma variável de síntese resultou ser significativa no número de portadores, como observado na Tabela 4.14.

TABELA 4.14- Valores dos efeitos calculados para número de portadores do planejamento fatorial  $2^3$ , valores em  $\text{cm}^{-3}$

<b>Média</b>	<b><math>0,667 \pm 0,198</math></b>
<b>Efeitos principais</b>	
A (Potencial aplicado)	$0,598 \pm 0,396^*$
B (Temperatura do banho)	$0,395 \pm 0,396^*$
C (% Água)	$-0,350 \pm 0,396^*$
<b>Interações de dois fatores</b>	
AB	$0,160 \pm 0,396^*$
AC	$-0,010 \pm 0,396^*$
BC	$-0,073 \pm 0,396^*$
<b>Interações de três fatores</b>	
ABC	$0,173 \pm 0,396^*$

\*Valores não significativos, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta.

Note-se que, as propriedades semicondutoras dos eletrodos sintetizados mudaram com a composição do eletrólito de anodização, isto é, a quantidade de água na solução. Nesta pesquisa, não foi observada nenhuma mudança estatisticamente significativa no valor do número de portadores com a variação do teor de água. No entanto, o aumento na percentagem de água da solução, provoca um deslocamento do potencial de banda plana para valores mais negativos (ou menos positivos), uma variação similar foi observada por Zangari *et al.*<sup>55</sup>.

### 4.3.5.2. Voltametria cíclica e Varredura linear

Todas as amostras foram caracterizadas eletroquimicamente mediante a voltametria cíclica, para identificar os processos eletroquímicos que ocorrem no material. Todas as medidas foram realizadas sem iluminação, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Todos os experimentos apresentaram o voltamograma mostrado na Figura 4.14. Nota-se a existência de um processo anódico referente à oxidação do  $\text{Ti}^{3+}$  para  $\text{Ti}^{4+}$  aproximadamente em  $-0,7 \text{ V}$ , enquanto que na varredura catódica observa-se o processo de redução do  $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{Ti}^{3+}$  em torno de  $-0,2 \text{ V}$ . Veja-se também que em potenciais mais negativos é observado um aumento exponencial da corrente por causa da reação de redução da água (geração de hidrogênio).

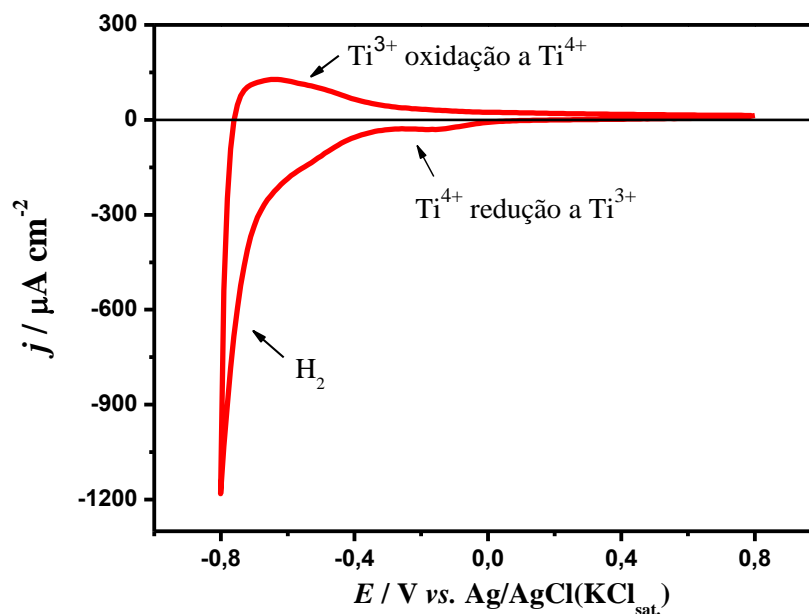


FIGURA 4.14- Voltamograma cíclico em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  do eletrodo preparado na condição E4.

Tendo em conta que o dióxido de titânio é um semicondutor do tipo *n*, como mostrado pelas medidas de Mott-Schottky, espera-se que este material possa ser utilizado para a produção de oxigênio a partir da reação de oxidação da água. É importante observar que esta reação não ocorreu na janela de potencial avaliada, portanto foi escolhido outro intervalo de potencial, (mais

positivo) para a caracterização eletroquímica mediante a varredura linear, como é apresentado na Figura 4.15.

Cada medida de varredura linear foi realizada com iluminação (utilizando um simulador solar) e sem iluminação a uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de pH 0,34.

O potencial termodinâmico de oxidação da água para a produção de oxigênio pode ser calculado de acordo com a equação de Nernst:

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{RHE}} - E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - 0,059\text{pH}$$

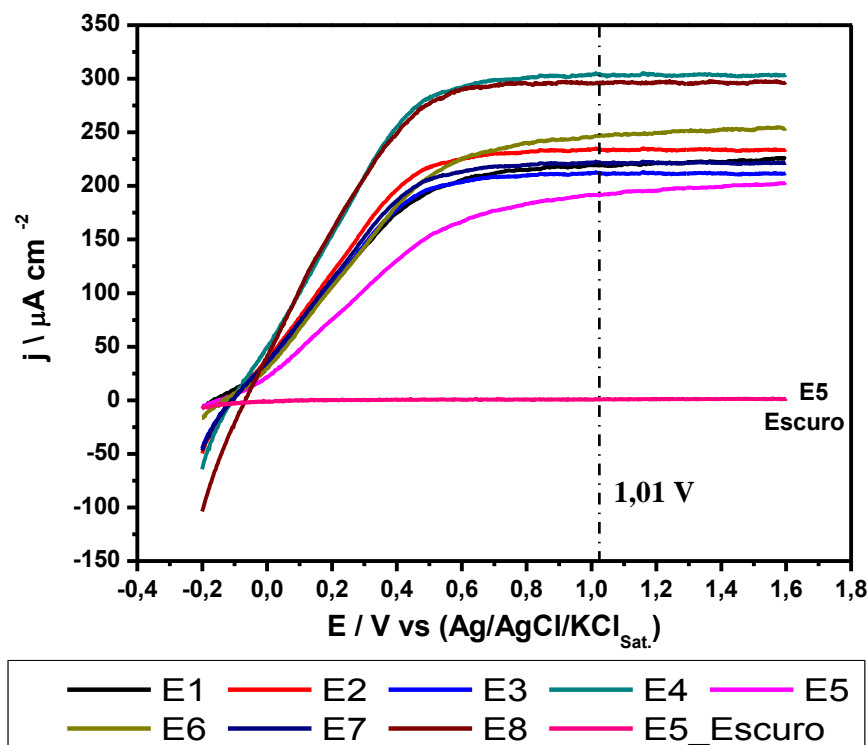


FIGURA 4.15-Curvas de polarização em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ molL}^{-1}$  a  $20 \text{ mVs}^{-1}$  no escuro e com iluminação ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) de todos os nanotubos sintetizados.

onde  $E_{\text{RHE}}$  é o potencial vs. o eletrodo reversível de hidrogênio (1,23 V),  $E_{\text{Ag/AgCl}}$  o potencial medido experimentalmente contra um eletrodo de referência de  $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{Sat}}$ ,  $E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ}$  é o potencial padrão



( $E_{Ag/AgCl}^{\circ} = 0,205V$  a  $25^{\circ}C$ )<sup>56</sup> e pH é o pH da solução (0,34). Portanto, o potencial de oxidação da água obtido foi de 1,01 V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>Sat</sub>.

A curva de polarização linear da Figura 4.15 apresenta a resposta eletroquímica com e sem iluminação de todos os eletrodos preparados de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$  da Tabela 4.2.

Observa-se, em todos os casos, uma corrente anódica gerada pela oxidação da água. Nota-se também que, na presença de luz, essa corrente é muito maior em relação à corrente anódica obtida na ausência da luz. Este comportamento indica que a radiação do eletrodo provoca a separação do par elétron-buraco, de modo que os buracos gerados tendem a mover-se em direção à superfície do eletrodo onde catalisam a oxidação da água na interface eletrodo-eletrólito, enquanto que os elétrons tendem a deslocar-se para o interior do eletrodo. A partir das curvas de polarização linear obtidas foram calculados os valores de densidade de corrente ( $j$ ) pela diferença entre os valores de  $j$  no claro e no escuro em 1,01 V e posteriormente reportados na Tabela 4.15.

TABELA 4.15- Valores de densidade de fotocorrente dos eletrodos preparados de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$

Experimento	$j_1$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$j_2$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )	$j_m$ ( $\mu A\ cm^{-2}$ )*
<b>E1</b>	196,4	242,1	219,3
<b>E2</b>	206,9	261,5	234,2
<b>E3</b>	274,7	149,4	212,1
<b>E4</b>	315,1	293,0	304,1
<b>E5</b>	190,8	192,5	191,7
<b>E6</b>	237,4	253,3	245,4
<b>E7</b>	218,1	225,8	222,0
<b>E8</b>	289,3	301,6	295,5

\*Valores médios de  $j$

Os dados de densidade de corrente foram tratados conforme o tratamento estatístico apresentado anteriormente, portanto, o valor dos efeitos de cada variável de controle foi calculado e apresentado na Tabela 4.16.

Observa-se que os efeitos das variáveis  $T_{\text{banho}}$ , %Água e as interações de dois e três fatores estão dentro da margem de erro e, conseqüentemente, não apresentam efeitos significativos. No entanto, o Potencial aplicado mostrou ser estatisticamente significativo. Este resultado é melhor observado no diagrama de Pareto da Figura 4.16.

TABELA 4.16- Valores dos efeitos calculados para a densidade de corrente  $j$  do planejamento fatorial  $2^3$ , valores em  $\mu\text{A cm}^{-2}$

<b>Média</b>	<b>240,49 ± 9,21</b>
<b>Efeitos principais</b>	
A (Potencial aplicado)	58,54 ± 18,42
B (Temperatura do banho)	35,76 ± 18,42*
C (%Água)	-3,79 ± 18,42*
<b>Interações de dois fatores</b>	
AB	24,21 ± 18,42*
AC	5,06 ± 18,42*
BC	4,44 ± 18,42*
<b>Interações de três fatores</b>	
ABC	-14,31 ± 18,42*

\*Valores não significativos, mostrados apenas para ilustrar a influência nula dos parâmetros na resposta.

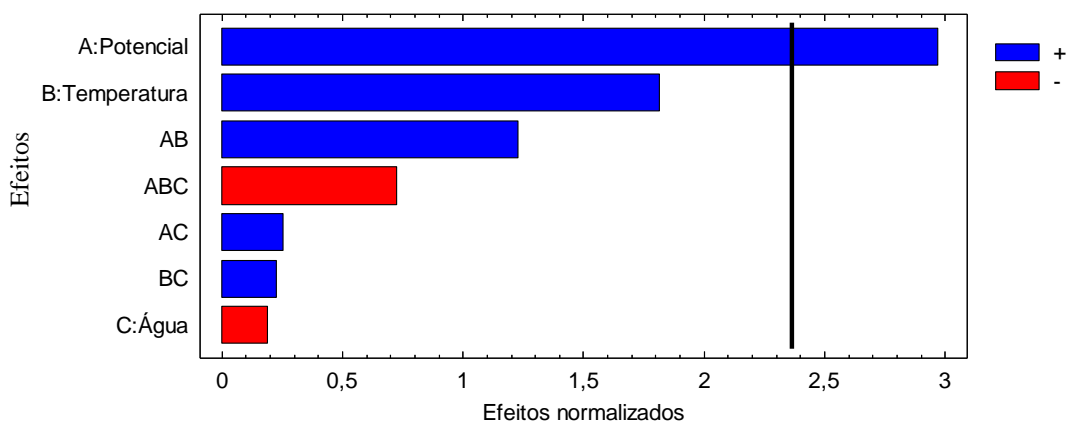


FIGURA 4.16- Diagrama de Pareto apresentando a significância estatística dos efeitos na densidade de fotocorrente dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Como mencionado anteriormente, as propriedades fotocatalíticas dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  são fortemente dependentes das propriedades morfológicas. Nesta pesquisa foi encontrado que a variável potencial aplicado não foi estatisticamente significativa no diâmetro interno dos poros, no entanto, seu efeito sobre os outros parâmetros morfológicos ( $w$  e  $D_p$ ) foi significativa, conseqüentemente, era de esperar que o efeito de esta variável fosse significativa na densidade de fotocorrente. De outra parte, seria de esperar também que a temperatura fosse significativa, porém o efeito dessa variável é estatisticamente significativa de sinal tanto positivo quanto negativo nos parâmetros morfológicos já mencionados, pelo que é provável que o efeito sobre a  $j$  não seja significativo.

Por outra parte, como mencionado anteriormente, no processo de *water splitting*, os Nts- $\text{TiO}_2$  absorvem fótons, gerando pares de elétrons-buracos. Os elétrons fotogerados migram ao longo dos nanotubos para o contra-eletrodo e reduzem a água para gerar hidrogênio. Enquanto isso, os buracos fotogerados são transportados para a superfície dos nanotubos para gerar oxigênio a partir da oxidação da água adsorvida. De um modo geral, espera-se que os buracos fotogerados sejam transportados pelas paredes do tubo ao longo do caminho mais curto. Se a espessura da parede do tubo é muito menor do que o comprimento de difusão do buraco ( $\sim 20$  nm)<sup>56</sup>, a recombinação dos buracos é mínima e, portanto, a relação entre  $j$  e  $w$  é direta, como observado nesta pesquisa, uma vez que os valores de  $w$  estão em torno de 15 nm. No entanto, não foi observada uma relação direta entre o tamanho de cristalito e a densidade de fotocorrente, pois este parâmetro influencia principalmente na área superficial específica, a qual depende também dos parâmetros morfológicos mencionados.

Com o intuito observar melhor a relação das propriedades fotocatalíticas dos Nts- $\text{TiO}_2$  com alguns dos parâmetros anteriormente mencionados ( $w$ ,  $N_{Dm}$ ,  $D_i$  e o número de tubos por micrografia ( $N^\circ$  de tubos)), foi realizada a Tabela 4.17, onde são mostrados na ordem crescente os valores de  $j_{PC}$ .

TABELA 4.17 – Resumo dos valores de alguns parâmetros e os valores da  $j_{PC}$  na ordem crescente

Experimento	$j_{PC}^*$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$N^\circ$ de tubos*	$w^*$ (nm)	$N_{Dm}^*$ ( $10^{-19}\text{cm}^{-3}$ )	$D_i$ (nm)
E5	191,7	265	8,5	0,13	43,0
E3	212,1	230	13,0	0,71	19,5
E1	219,3	213	11,0	0,37	51,0
E7	222,0	279	10,0	0,27	40,5
E2	234,2	115	11,5	0,99	23,0
E6	245,4	141	11,5	0,39	65,0
E8	295,5	106	13,5	1,19	31,5
E4	304,1	175	15,0	1,30	23,5

\*Valores médios

Pode ser observado que existe uma tendência direta entre os valores de  $j_{PC}$  e os valores de  $w$  e  $N_{Dmi}$ , quer dizer, para um eletrodo quanto maior é o  $N_{Dm}$  e a  $w$ , maior é a  $j_{PC}$  observada. No entanto, uma tendência inversa é observada quando são comparados os valores de  $j_{PC}$  com os valores do  $N^\circ$  de tubos, isto é, quanto maior é o número de tubos, a  $j_{PC}$  observada é menor. Essas tendências, possivelmente, sejam geradas devido à diferença na área exposta de dióxido de titânio entre os eletrodos, pois um eletrodo com maior área exposta poderá gerar uma densidade de fotocorrente maior. Os fatores que mais influenciam na área exposta são os parâmetros morfológicos, neste caso o  $N^\circ$  de tubos,  $w$  e o  $D_i$ . Pode-se pensar que um tubo com maior diâmetro apresentaria maior área exposta, no entanto, neste estudo não foi observada uma relação clara de este parâmetro com a  $j_{PC}$ , possivelmente por causa do efeito sombra, uma vez que os tubos não são totalmente retos. Por outra parte, os eletrodos que apresentam maior número de tubos e maior espessura de parede expõem  $j_{PC}$ , maiores, dado que a quantidade de material exposto é maior.

## 4.4 CONCLUSÕES

O estudo das propriedades morfológicas, microestruturais e fotoeletroquímicas dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tem sido amplamente estudadas na literatura. No entanto, a correlação entre essas propriedades e as variáveis de síntese tem sido pouco estudados para os sistemas em que são utilizados líquido iônico como fonte de íons fluoretos.

Por outro lado, neste trabalho as micrografias obtidas mostraram que as nanoestruturas apresentam morfologias similares em todos os casos, no entanto, exibiram algumas diferenças nos parâmetros morfológicos estudados. Foi observado que o efeito das variáveis %Água e  $T_{\text{banho}}$  foram estatisticamente significativas no diâmetro interno dos poros. Em contrapartida, foi notado que a variação da espessura das paredes e a distância entre os poros foram afeitas principalmente pelo  $E_{\text{apl}}$  e a  $T_{\text{banho}}$ .

Em todas as condições de síntese estudadas foi possível obter nanotubos de  $\text{TiO}_2$  na fase cristalina de interesse, anatase, com valores de *band gap* próximos ao valor reportado na literatura 3,2 eV. O método de Refinamento de Rietveld, mostrou uma boa concordância entre os padrões de difração observados experimentalmente e os resultados teóricos. Este método permitiu calcular o tamanho do cristalito e a microdeformação de rede dos nanotubos, encontrando que nenhuma das variáveis de síntese foi significativa nas respostas, pois alguns dos parâmetros de síntese que influenciam no  $t_c$  e  $M_R$ , foram mantidos constantes para a realização do planejamento fatorial.

As propriedades semicondutoras dos eletrodos sintetizados foram estimadas empregando a equação e os gráficos de Mott-Schottky. Foi observado que só uma variável apresentou efeito significativo na resposta  $E_{fb}$ : % Água. Não obstante, neste trabalho nenhuma variável de síntese resultou ser significativa no número de portadores. As mudanças nas propriedades semicondutoras foram atribuídas principalmente à composição do eletrólito.

Finalmente, os resultados de densidade de fotocorrente mostraram ser influenciados principalmente pelo  $N_{Dm}$  e pelos parâmetros morfológicos  $w$ ,  $D_i$  e o número de tubos, dado que são os fatores que mais influenciam na área exposta dos eletrodos. Neste estudo não foi observada uma relação clara entre o diâmetro interno dos tubos com a  $j_{PC}$ , possivelmente por causa do efeito sombra, uma vez que os tubos não são totalmente retos.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GUPTA, S. M. & TRIPATHI, M. "A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles". *Chinese Sci Bull.* 56 (16): 2011.
2. ZHOU, J.; ZHAO, G.; HAN, G. & SONG, B. "Solvothermal growth of three-dimensional TiO<sub>2</sub> nanostructures and their optical and photocatalytic properties". *Ceram Int.* 39(7): 2013.
3. ANTUNES, R. A.; DE OLIVEIRA, M. C. L. & PILLS, M. F. "Effect of the deposition temperature on the corrosion stability of TiO<sub>2</sub> films prepared by metal organic chemical vapor deposition". *Int J electrochemical Sci.* **8**: 2013.
4. KESWANI R, K.; GHODKE, H.; SARKAR, D.; KHILAR, K.C. & SRINIVASA, R. S. "Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil microemulsion". *Colloids Surfaces A.* **369**: 2010.
5. ALAM, M. J. & CAMERON, D. C. "Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films by Sol-Gel Method". *J. Sol-Gel Sci Technol.* 137 (25): 2002.
6. EROL, M.; DIKICI, T.; TOPARLI, M. & CELIK, E. "The effect of anodization parameters on the formation of nanoporous TiO<sub>2</sub> layers and their photocatalytic activities". *J Alloys Compd.* **604**: 2014.
7. VAENAS, N.; STERGIOPOULOS, T.; KONTOS, A. G.; LIKODIMOS, V. & FALARAS, P. "Influence of controlled-charge anodization processes on the morphology of TiO<sub>2</sub> nanotubes and their efficiency in dye-sensitized solar cells". *Electrochim Acta.* **113**: 2013.

8. YAN, J. & ZHOU, F. "TiO<sub>2</sub> nanotubes: Structure optimization for solar cells". *J Mater Chem.* 21(26) : 2011.
9. LIU, N.; PARAMASIVAM, I.; YANG, M. & SCHMUKI, P. "Some critical factors for photocatalysis on self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes". *J Solid State Electr.* 16(11): 2012.
10. MINAGAR, S.; BERNDT, C. C.; WANG, J.; IVANOVA, E. & WEN, C. "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces". *Acta Biomater.* 8(8): 2012.
11. ISIMJAN, T. T.; ROHANI, S. & RAY, A. K. "Photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation on highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes fabricated by using Ti as cathode". *Int J Hydrogen Energy.* 37(1): 2012.
12. XU, C.; SONG, Y.; LU, L.; CHENG, C.; LIU, D.; FANG, X.; CHEN, X.; ZHU, X. & LI, D. "Electrochemically hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanotubes with improved photoelectrochemical water splitting performance". *Nanoscale Res Lett.* 8(1): 2013.
13. DEEN, K.M.; FAROOQ, A.; RAZA, M. A. & HAIDER, W. "Effect of electrolyte composition on TiO<sub>2</sub> nanotubular structure formation and its electrochemical evaluation". *Electrochim Acta.* **117**: 2014.
14. YE, Y.; LIU, Y. & GUO, T. "Effect of H<sub>2</sub>O content in electrolyte on synthesis and field emission property of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes". *Surf Coatings Technol.* **245**: 2014.
15. JAROENWORALUCK, A.; REGONINI, D.; BOWEN, C. R. & STEVENS, R. "A microscopy study of the effect of heat treatment on the structure and properties of anodised TiO<sub>2</sub> nanotubes". *Appl Surf Sci.* 256(9): 2010.



16. LOCKMAN, Z.; SREEKANTAN, S.; ISMAIL, S.; SCHMIDT-MENDE, L. & MACMANUS-DRISCOLL, J. L. "Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes". *J Alloys Compd.* 503(2): 2010.
17. BAUER, S.; KLEBER, S. & SCHMUKI, P. "TiO<sub>2</sub> nanotubes: Tailoring the geometry in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF electrolytes". *Electrochem commun.* 8(8): 2006.
18. RAJA, K. S.; MISRA, M.; MAHAJAN, V. K.; GANDHI, T.; PILLAI, P. & MOHAPATRA, S. K. "Photo-electrochemical hydrogen generation using band-gap modified nanotubular titanium oxide in solar light". *J Power Sources.* 161(2): 2006.
19. MOR, G. K.; SHANKAR, K.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K. & GRIMES, C. A. "Use of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in Dye-Sensitized Solar Cells" *Nano Lett.* 6(2): 2006.
20. HAHN, R.; MACAK, J. M. & SCHMUKI, P. "Rapid anodic growth of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanotubes in fluoride free electrolytes" *Electrochem Commun.* **9**: 2007.
21. KOWALSKI, D.; KIM, D. & SCHMUKI, P. "TiO<sub>2</sub> nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications". *Nano Today.* 8(3): 2013.
22. SUN, Y.; WANG, G. & YAN, K. "TiO<sub>2</sub> nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell". *Int J Hydrogen Energy.* 36 (24): 2011.
23. MAZZAROLO, A.; LEE, K.; VICENZO, A. & SCHMUKI, P. "Anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes: Influence of top morphology on their photocatalytic performance". *Electrochem commun.* **22** :

24. MUNIRATHINAM, B.; PYDIMUKKALA, H.; RAMASWAMY, N. & NEELAKANTAN, L. "Influence of crystallite size and surface morphology on electrochemical properties of annealed TiO<sub>2</sub> nanotubes". *Appl Surf Sci.* **355**: 2015.
25. DAGHRIR, R.; DROGUI, P. & ROBERT, D. "Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: a review". *Ind Eng Chem Res.* **130** : 2013
26. DAGHRIR, R.; DROGUI, P. & ROBERT, D. "Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications". *J Photoch Photobiol A Chem.* **238** : 2012.
27. FUJISHIMA, A. & HONDA, K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature.* 238(5358) :1972.
28. LIU, N.; CHEN, X.; ZHANG, J. & SCHWANK, J. W. "A review on TiO<sub>2</sub>-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications". *Catal Today.* **225**: 2014.
29. SHOJA, A.; NOURMOHAMMADI, A. & FEIZ, M. H. "Growth of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in semiconductor porous anodic alumina templates". *J Mater Res.* **29**: 2014.
30. ALBU, S. P. & SCHMUKI, P. "Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO<sub>2</sub> nanotubes". *Electrochim Acta.* **91**: 2013.
31. ATYAOUI, A.; CACHET, H.; SUTTER, E. M. M. & BOUSSELMI, L. "Effect of the anodization voltage on the dimensions and photoactivity of titania nanotubes arrays". *Surf Interface Anal.* 45(11) : 2013.

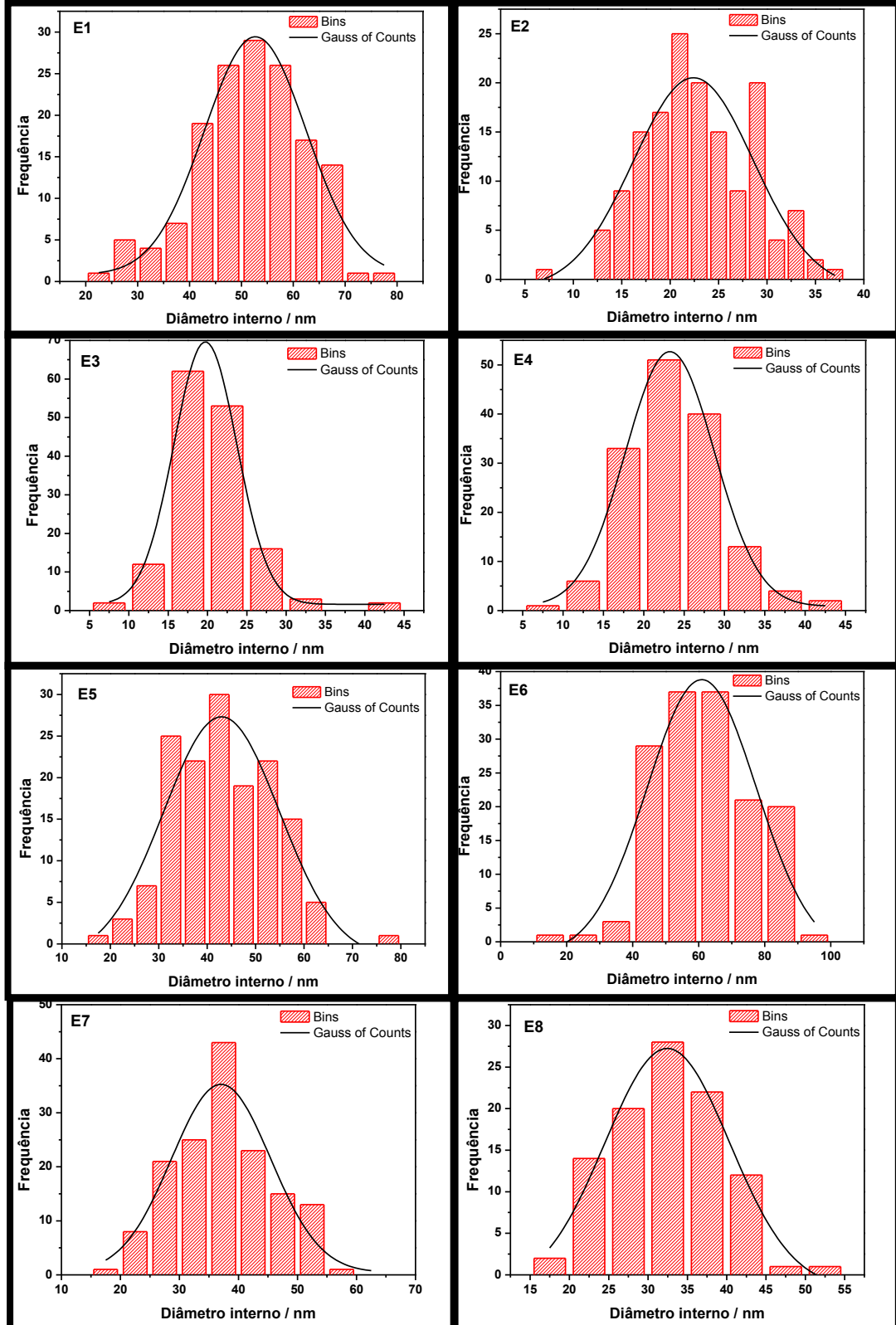
32. MOHAPATRA, S.; MISRA, M.; MAHAJAN, V. & RAJA, K. "A novel method for the synthesis of titania nanotubes using sonoelectrochemical method and its application for photoelectrochemical splitting of water". *J Catal.* 246(2) : 2007.
33. SU, Z. & ZHOU, W. "Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides". *Adv Mater.* 20(19): 2008.
34. SU, Z.; ZHOU, W.; JIANG, F. & HONG, M. "Anodic formation of nanoporous and nanotubular metal oxides". *J Mater Chem.* 22(2) : 2012.
35. REGONINI, D.; BOWEN, C. R.; JAROENWORALUCK, A. & STEVENS, R. "A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes". *Mater Sci Eng R Reports.* 74(12) : 2013.
36. BOWEN, C. R.; STEVENS, R. & ALLSOPP, D. "Macro , micro and nanostructure of TiO<sub>2</sub> anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte". *J Mater Sci.* **42** : 2007.
37. GONG, D.; GRIMES, C. A. & VARGHESE, O. K. "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation". *J Mater Res.* **1**: 2001.
38. REGONINI, D.; BOWEN, C. R.; JAROENWORALUCK, A. & STEVENS, R. "A review of growth mechanism , structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes". *Mater Sci Eng R.* 74(12) :2013.
39. MOR, G. K. & VARGHESE, O. K. "Fabrication of tapered , conical-shaped titania nanotubes". *J Mater Res.* **18** : 2003.
40. MOR, G. K.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K. & GRIMES, C. A." A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications". *Sol Energy Mater Sol Cells.* 90(14) : 2006.

41. ROY, P.; BERGER, S. & SCHMUKI, P. "TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications". *Angew Chem Int Ed Engl.* 50(13): 2011.
42. BERGER, S.; ALBU, S. P.; SCHMIDT-STEIN, F.; HILDEBRAND, H.; SCHMUKI, P.; HAMMOND, J. S.; PAUL, D. F. & REICHLMAIER, S. "The origin for tubular growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes: A fluoride rich layer between tube-walls". *Surf Sci.* **605** : 2011.
43. KONG, D-S. "The influence of fluoride on the physicochemical properties of anodic oxide films formed on titanium surfaces". *Langmuir.* 24(10) : 2008.
44. HOUSER, J. E. & HEBERT, K. R. "The role of viscous flow of oxide in the growth of self-ordered porous anodic alumina films". *Nat Mater.* 8(5): 2009.
45. NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C. & SUMATHY, K. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production". *Renew Sustain Energy Rev.* 11(3) : 2007.
46. YERGA, R. M. N.; GALVAN, M. C.; VALLE, F.; VILLORIA, J. A.; MANO, D. & FIERRO, J. L. G. "Water splitting on semiconductor catalysts under visible- light irradiation". *Chemsuschem.* **471** : 2009.
47. MAZZAROLO, A.; LEE, K.; VICENZO, A. & SCHMUKI, P. "Anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes: Influence of top morphology on their photocatalytic performance". *Electrochem commun.* **22**: 2012.
48. NOORI, E.; MIR, N.; SALAVATI-NIASARI, M.; GHOLAMI, T. & MASJEDI-ARANI, M. "Shape control of nanostructured TiO<sub>2</sub> using a Schiff base ligand via sol-gel hydrothermal method". *J Sol-Gel Sci Technol.* 69(3):2014.

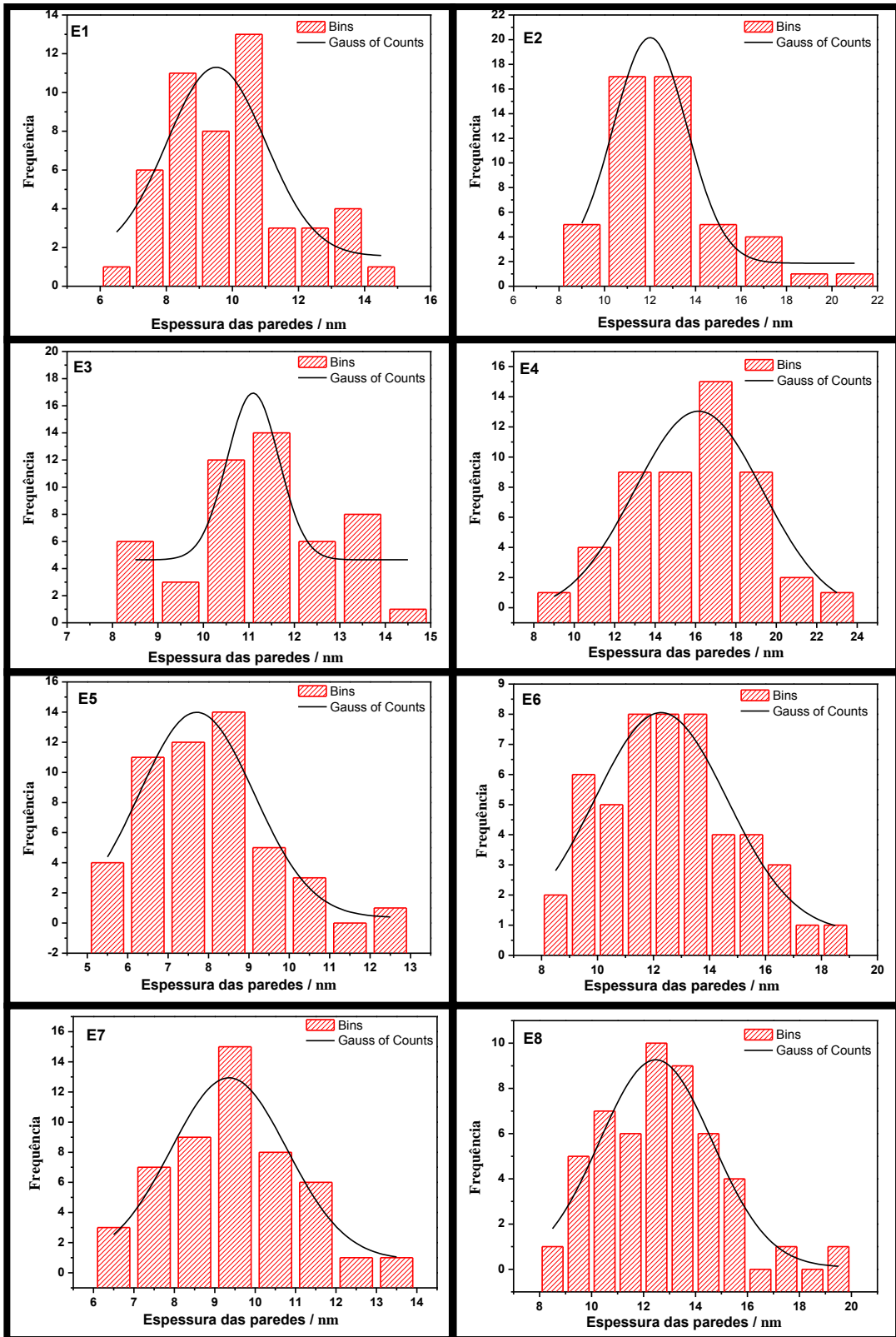
49. WENDER, H.; FEIL, A.F.; DIAZ, L. B.; RIBEIRO, C. S.; MACHADO, G. J.; MIGOWSKI, P.; WEIBEL, D. E.; DUPONT, J. & TEIXEIRA, S. R. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Synthesis by anodization in an ionic liquid and assessment of photocatalytic properties. *ACS Appl Mater Interfaces*. 3(4): 2011.
50. XIE, Z.B. & BLACKWOOD, D.J. "Effects of anodization parameters on the formation of titania nanotubes in ethylene glycol". *Electrochim Acta*. 56(2):2010.
51. GUO,Z.; LI, X.; ZHANG, X.; GUAN, Z. & HE, T. "Controlled morphology modulation of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes via changing the composition of organic electrolytes". *Phys Chem. Chem. Phys.* **16** : 2014.
52. LARSON, A.C.& Von Dreele, R.B. "General Structure Analysis System (GSAS)". Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994).
53. NISCHK, M.; MAZIERSKI, P.; GAZDA, M. & ZALESKA, A. "Ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes: The effect of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process". *Appl Catal B Environ*. **144** : 2014.
54. MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S. & SCHMUKI, P. "TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications". *Curr Opin Solid State Mater Sci*. 11(1) : 2007.
55. TSUI, L.; HOMMA, T. & ZANGARI, G. "Photocurrent conversion in anodized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: effect of the water content in anodizing solutions". *J Phys Chem C*. **117**: 2013.
56. LIANG, S.; HE, J.; SUN, Z.; LIU, Q.; JIANG, Y.; BO, H. C.; XIE, Z. & WEI, S. "Improving Photoelectrochemical Water Splitting Activity of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays by Tuning Geometrical Parameters". *J Phys Chem C*. **116** : 2012.

# APÊNDICE

## A1. Histogramas dos cálculos do diâmetro interno dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>



## A2 Histogramas dos cálculos da espessura das paredes dos nanotubos



### A3. Histogramas dos cálculos da distância entre os poros

