



Nanotubos de TiO_2 : Produção, caracterização e aplicações

Vitor Hosokawa Malaman Moreno

Engenharia de Materiais

Orientadores:

Profa. Inés Pereyra & Prof. Marcelo Carreño

Julho 2021

Agradecimentos

À Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, todo corpo docente, técnicos e funcionários, pelo ambiente acadêmico, todo ensinamento e oportunidades que me ofereceram para evoluir como pessoa.

Ao CNPq, órgão de fomento tão combatido, porém tão importante para a pesquisa de ponta de toda comunidade científica brasileira, que apoiou este trabalho.

À Professora Inés Pereyra e ao Professor Marcelo Carreño que me apoiaram ao longo dos anos, não só no âmbito acadêmico, mas também no pessoal.

Aos meus pais, Antonio Henrique Malaman Moreno e Mari Satomi Hosokawa, por estarem sempre ao meu lado com seu apoio incondicional nos meus projetos

À minha namorada, Natalia Celante Nogueira Caetano, que sempre me apoio e esteve comigo nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos José Paulo Faria e Kevin Herrmann que sempre estiveram dispostos a ouvir meus devaneios, dificuldades e ideias sobre o tema, assistir apresentações, ler relatórios e sugerir melhorias.

Resumo

O projeto teve dois objetivos gerais: Primeiro, estudar a formação e caracterização de nanotubos de óxido de titânio produzidos por oxidação anódica em soluções fluoradas, e em segundo, adaptar tais processos de formação dos nanotubos, visando a produção de dispositivos integrados. Nesse contexto, os objetivos específicos do projeto foram: (1) estudar a técnica de oxidação anódica de folhas de Titânio, (2) fabricar e caracterizar os nanotubos de TiO_2 , (3). Estudar adaptações dos processos de obtenção dos nanotubos para viabilizar a sua integração em sistemas microfluidicos e (4) iniciar o desenvolvimento de dispositivos microfluidicos para aplicações fotocatalíticas.

Palavras-chave: TiO_2 , Nanotubos, anodização, fotocátalise heterogênea, energia solar, microfluídica.

Abstract

The research had two general purposes: Firstly, to study the formation and characterization of titanium oxide nanotubes produced by anodic oxidation in fluorinated solutions, and second, to adapt the formation process, aiming at the production of integrated devices. In this context, the specific objectives of the project were: (1) to study the anodic oxidation technique of titanium sheets, (2) to manufacture and characterize the TiO_2 nanotubes, (3). Study adaptations of the processes for obtaining nanotubes to enable their integration in microfluidic systems and (4) start the development of microfluidic devices for photocatalytic applications.

Keywords:. TiO_2 , Nanotubes, anodization, heterogeneous photocatalysis, solar energy, microfluid

Índice

1	Introdução.....	10
2	Revisão Bibliográfica	12
2.1	Dióxido de Titânio.....	12
2.2	Material nanoestruturado	13
2.3	Nanotubos de TiO₂	17
2.4	Técnicas de síntese de nanotubos de TiO ₂	19
2.4.1	Técnica Sol-Gel	19
2.4.2	Processo hidrotérmico	20
2.4.3	Processo solvotérmico.....	21
2.4.4	Anodização de titânio	22
2.4.4.1	Anodização de titânio para produção de nanotubos abertos em ambas as extremidades	26
2.5	Fotocatálise Heterogênea	27
3	Metodologia	29
3.1	Preparação dos substratos para produção de Nanotubos	29
3.2	Produção dos Nanotubos	30
3.3	Produção de nanotubos vazados	32
3.4	Limpeza da Lâmina	35
3.5	Caracterização dos Nanotubos	35
3.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
3.5.2	Espectroscopia de raio x por dispersão em energia	36
3.5.3	Espectroscopia Raman.....	37
3.6	Construção do Dispositivo.....	37
3.6.1	Molde.....	37
3.6.2	PDMS	39
3.6.3	Spinner	39

3.6.4	Processo de fabricação do dispositivo fotocatalítico.....	39
3.7	Caracterização do dispositivo.....	40
3.8	Avaliação do Efeito Fotocatalítico	41
4	Resultados e Discussões.....	42
4.1	Nanotubos obtidos variando voltagem e tempo de anodização	42
4.2	Efeito da Temperatura.....	43
4.3	Tratamento térmico	46
4.4	Nanotubos vazados nas duas extremidades.....	47
4.5	Avaliação do Efeito Fotocatalítico	51
5	Conclusão.....	57
6	Estudos Futuros.....	58
7	Referências.....	59

1 Introdução

Na sociedade moderna, a contaminação do meio ambiente tem sido assinalada como um dos maiores problemas. Devido a uma crescente conscientização deste problema, novas legislações e normas cada vez mais limitativas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental.

No Brasil, este controle ainda é insuficiente e a ausência de processos de tratamento adequados, bem como de emissão de resíduos é uma realidade. Grande parte destes está concentrada na região mais industrializada do país, principalmente no estado de São Paulo.

Motivados por esta problemática, há inúmeros processos que buscam o tratamento de efluentes com o objetivo de se alcançar níveis baixos de contaminantes. Entre eles, podemos citar a incineração e o tratamento biológico. Embora eficazes em relação a destruição de compostos tóxicos, uma vez que levam a oxidação e redução dos contaminantes existem desvantagens. Do ponto de vista de incineração, há o alto custo e a formação de substâncias residuais deletérias devida a oxidação incompleta. Já em relação ao tratamento biológico, embora venha se desenvolvendo ao longo dos últimos anos de forma eficaz, ainda apresenta contrapontos, como o longo tempo de exposição do efluente para que se atinja os padrões exigidos.

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo. São baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade ($E_0 = 2,8 \text{ V}$), radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO_2 e água. [1]-[3]

Os POA são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta, como processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea).

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas. Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise, uma série de revisões recentes aborda a aplicação do processo à descontaminação ambiental.

Um novo processo que vem ganhando espaço é o tratamento utilizando dióxido de titânio. A eficácia desta técnica baseia-se na propriedade fotocatalítica heterogênea do dióxido de Titânio. A técnica reside na formação de radicais de hidroxila ($\text{HO}\cdot$), um agente oxidante através da simples presença de luz solar. Tal radicais possuem uma alta reatividade ($E = 2.8 \sim 3.5\text{eV}$), permitindo com que a hidroxila reaja com diversos compostos orgânicos transformando-o em compostos inertes como CO_2 , H_2 e água.

Por essas características a fotocatalise heterogênea possui grande interesse como meio de descontaminação em diversos meios, uma vez que é um processo eficiente e de baixo custo para o desenvolvimento do processo.

Neste trabalho, tem-se em vista a fabricação de nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2) uma vez que os nanotubos apresentam grande área superficial e podem promover uma melhor eficiência do processo de fotocatalise.

Sob este contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar os parâmetros de formação dos nanotubos e procurar adaptar os processos de formação dos mesmo em busca de produzir um dispositivo integrado para aplicações fotocatalíticas.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) ou titânia existe em três formas alotrópicas conhecidas: anatase (tetragonal, $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$), rutilo (tetragonal, $a = b = 4,854 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$) e brookita (romboédrica, $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,135 \text{ \AA}$), sendo as duas primeiras as mais comuns [4][5].

Termodinamicamente, a estrutura do rutilo é a mais estável [6]. Em todas as três formas cristalinas, cada íon de titânio (Ti^{4+}) está coordenado a seis íons de oxigênio (O^{2-}), formando um octaedro. As três estruturas cristalinas diferem devido a distorção de cada octaedro e organização estrutural. O rutilo as arestas são compartilhadas, enquanto a anatase os octaedros vizinhos são compartilhados pelos vértices. Já a brookita tanto as arestas quanto os vértices são compartilhados

As estruturas de anatase, rutilo e brookita são mostradas na imagem 1 [7].

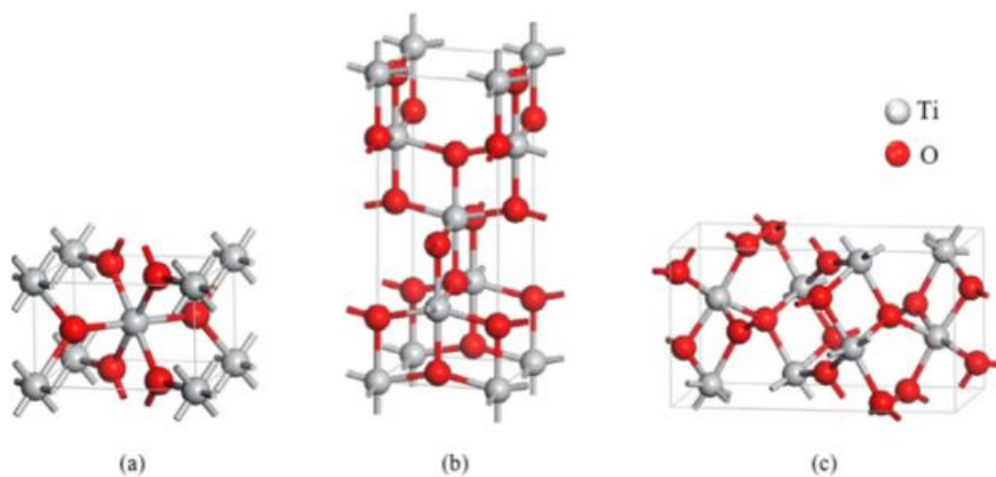


Figura 1 Formas alotrópicas do TiO_2 (a) rutilo (b) anatase (c) brookita

As propriedades físico-químicas da titânia variam conforme o método de sintetização e influenciam diretamente na estrutura cristalina, porosidade e área superficial como veremos ao decorrer deste trabalho. Em relação a energia de band-gap, o rutilo apresenta band gap de 3.02 eV, a anatase possui 3.23 eV e a brookita

possui valor de 3.14 eV [8].

A titânia é atualmente empregada na produção de corante industrial e na construção civil, sendo pigmento branco mais utilizado devido ao seu brilho, alto índice de refração e à sua baixa deterioração ao longo do tempo. Ainda é aplicado de forma a tornar mais brancas e opacas as tintas, revestimentos, plásticos e papéis [9] - [11].

É também utilizado na indústria de cosméticos, em protetores solares, como um bloqueador físico, devido ao seu alto índice de refração e à sua grande capacidade de absorver a luz UV [12]; para a purificação da água funcionando como um filtro, bloqueando a passagem de qualquer contaminante e pode ser usado para dessalinização da água [13]. Por fim, baterias de íon de lítio com ânodos baseados em TiO_2 provaram ser um sistema muito confiável para armazenar energia, uma vez que esta configuração de baterias são mais seguras, duráveis e com alta densidade energética [14].

Graças a suas propriedades, os filmes finos de TiO_2 já se encontram em inúmeras áreas de aplicação como na área de fotovoltaicos em camadas anti-refletoras de células solares; em tintas fotocatalíticas para revestimentos antibactericidas e auto-limpantes de paredes de centro cirúrgicos, vidros e espelhos antiembaçantes devido as características de superhidrofilidade.[3]

2.2 Material nanoestruturado

Nas últimas décadas cresceu o interesse de material nanoestruturado de TiO_2 . A figura 2, obtida a partir da plataforma “Web of Science” (<https://webofknowledge.com/>), demonstra o número de artigos científicos publicados, utilizando como termo de busca “ TiO_2 ” e “nanostructure material”, das últimas duas décadas, corroborando o aumento de interesse do objeto de estudo.

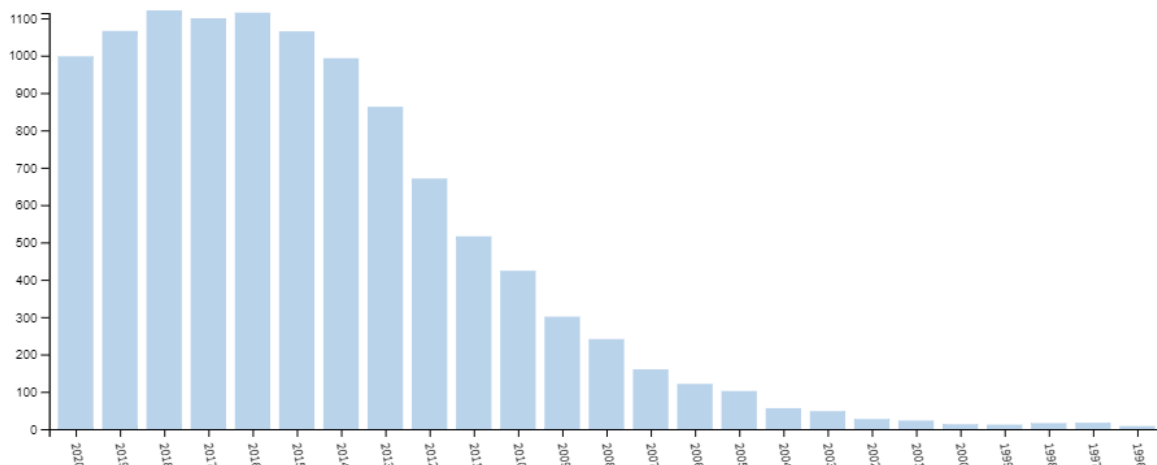


Figura 2 Número de publicações ao longo dos anos referente ao tema "TiO₂ nanostructure"

O interesse de entender as diferentes opções das nanoestruturas de TiO₂ reside no fato da possibilidade de poder controlar e aprimorar diversas propriedades físico-químicas de um mesmo material apenas com a mudança morfológica dela. Entre essas propriedades podemos citar: estabilidade, melhor eficiência de transferência de carga iônica e elétrica, maior área superficial.

Nanoestruturas hierárquicas são arquiteturas integradas que compreendem subunidades em nanoescala bem ordenadas com arquiteturas uma, duas ou tridimensionais (1D, 2D, 3D) [15]. A fabricação de nanomateriais com estruturas diferentes leva a uma ampla variedade de funcionalidades desejáveis para diversas aplicações.

Há inúmeros exemplos de nanomateriais de TiO₂ para diferentes aplicações. A figura a seguir ilustra os diferentes tipos de morfologias e onde se encaixam melhor de acordo com a área de aplicação [15].

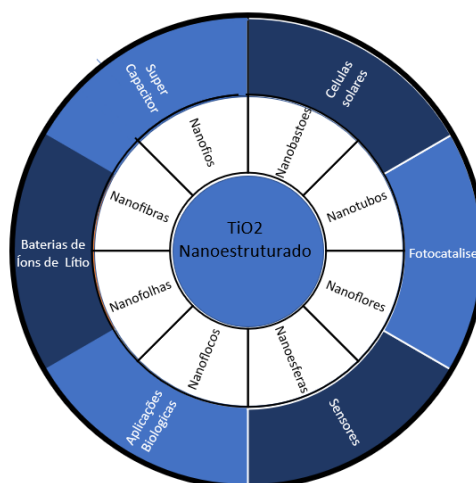


Figura 3 - Nanoestruturas de TiO_2 e suas possíveis áreas de aplicações [15]

Motivados pela descoberta de Sumio Iijima dos nanotubos de carbono em 1991 [16], o interesse dos pesquisadores em relações a outros materiais nanoestruturados foi crescente, principalmente ao que concerne aos materiais 1D. Em reflexo a este interesse, materiais nanoestruturados baseados em titânia foram pesquisados extensivamente e com isto ocorreu o avanço tecnológico em diversas áreas da ciência de materiais. Nanomateriais de TiO_2 das mais diversas morfológicas como 1D (nanofibras, nanobastões e nanofios), além de materiais 2D (nanofolhas, nanoflocos) e 3D (nanoflores e nanoesferas) foram sintetizadas e caracterizada com sucesso a partir dos mais diversos métodos de fabricação.

Nanofibras de TiO_2 são amplamente utilizados em diversas áreas de aplicação e há inúmeras técnicas e estratégias de fabricação nas nanofibras com morfologias controladas, como eletrofiacao, destinada para fabricação de fibras uniformes e com grande área superficial.

Nanobastões de TiO_2 tem como vantagem poderem ser produzidas em grandes quantidades. Nos últimos anos, nanobastões de titânia foram sintetizados por diferentes abordagens experimentais, como deposição química de vapor, método sol-gel, processamento sol-gel seguido de deposição eletroforética, método solvo químico, síntese hidrotérmica, microemulsão inversa e vias eficientes assistidas por sal fundido e pirólise.

Nanoflocos de TiO_2 são nanopartículas com estruturas semelhantes a flocos E apresentam desempenho catalítico eficiente em relação a várias reações devido à sua excelente propriedade de superfície, onde foram estudados para diferentes aplicações

ambientais e de energia. Os nanoflocos de TiO_2 podem ser preparados com sucesso através do método solvotérmico e método hidrotérmico.

Os nanofios, assim como os nanobastões, são cilíndricos com uma base circular, porém, mais longos do que os nanobastões. Os nanofios diferem dos nanobastões devido à razão de aspecto muito maior, ou seja, maior comprimento para razão de diâmetro. Tanto os nanobastões quanto as morfologias dos nanofios geralmente não têm estruturas internas em camadas, mas as proporções de aspecto de ambos são semelhantes às dos nanotubos. Os nanofios são normalmente encontrados em amostras de nanotubos quando fabricados em temperaturas acima de 400°C . Para sua sintetização, podem ser obtidas por processo solvotérmico simples, deposição eletroforética e técnica sol-gel.

Os nanofolhas são materiais nanoestruturados bidimensionais com espessura entre 1 e 100 nm, sendo o grafeno um exemplo típico. As nanofolhas 2D TiO_2 podem ser obtidas por delaminação de titanato protônico e método solvotérmico,

Já as nanoestruturas hierárquicas tridimensionais têm cativado muitos pesquisadores devido às suas propriedades excepcionais e incomuns que levam a possíveis aplicações nas áreas de energia e meio ambiente. Nanoflores de dióxido de titânio com estrutura anatase e uma estrutura mista anatase-rutilo foram obtidas utilizando uma baseada em solução simples. Algumas das vantagens das nanoflores sobre as nanopartículas tradicionais incluem melhor absorção de UV, fácil recuperação após reações e melhor separação de carga. As propriedades como estrutura de poros, alta área de superfície específica, índice de refração apropriado, eficiência fotocatalítica aprimorada encontram várias aplicações na purificação do ar, gerenciamento ambiental, esterilização e várias aplicações de energia.

Outra estrutura nanoestruturada 3D são as nanoesferas que são esferas ocas que estão se tornando tópicos de pesquisa interessantes para produzir fotocatalisadores eficientes. A casca das estruturas ocas de TiO_2 com poros tem grandes áreas de superfície junto com locais de reação ativos abundantes e melhor acesso aumentado aos reagentes por meio de cascas porosas. O controle preciso sobre a estrutura e outras propriedades são os fatores-chave no desenvolvimento de fotocatalisadores ocos de TiO_2 excelentes. [15]

Por fim, os nanotubos, foco deste trabalho, têm geometrias distintas, cilindros longos com cavidades vazadas ao longo do comprimento até o meio. A proporção dos

nanotubos é normalmente maior do que dez e às vezes pode exceder vários milhares. As paredes do nanotubos de dióxido de titânio costumam ter várias camadas e o número de camadas varia entre duas e dez. Os nanotubos podem ser enrolados estruturalmente em formato de “cebola” ou círculos concêntricos. Mesmo dentro das duas paredes separadas, o mesmo nanotubo pode ter um número diferente de camadas. Normalmente, os nanotubos tendem a ser lineares, com um diâmetro relativamente constante. Nanotubos com diâmetro interno variável e extremidades fechadas também são encontrados às vezes.

A figura a seguir demonstra os mais diversos tipos de nanomateriais de TiO_2 de acordo com sua dimensão [15].

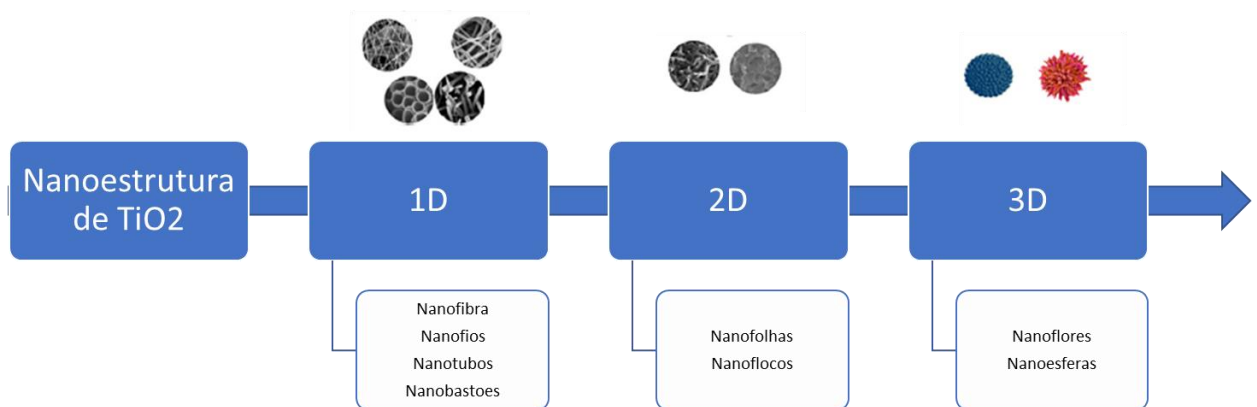


Figura 4 Visão hierárquica de nanoestruturas de titânia [15]

2.3 Nanotubos de TiO_2

Dito a evolução dos nanomateriais de TiO_2 e suas diferentes morfologias, o presente trabalho focou seus estudos nos nanotubos de titânia

Os nanotubos de titânia possuem geometrias distintas. A relação de aspecto do comprimento em relação a largura dos nanotubos é normalmente maior do que dez e às vezes podendo exceder a ordem dos milhares. Normalmente, os nanotubos tendem a ser lineares, com um diâmetro relativamente constante.

O maior interesse no uso dos nanotubos de TiO_2 é o maior valor de área superficial do material semiconductor fotoativo que ficará em contato com a molécula orgânica a fim de obter a maior absorção de luz em dispositivos fotocatalíticos e células solares, aumentando sua eficácia.

Além da enorme área superficial, os nanotubos de TiO_2 verticalmente orientados possuem melhor transporte de cargas em sua superfície e menor taxa de recombinação de elétrons que as nanopartículas de TiO_2 [17] – [22], motivos estes que fizeram os nanotubos de TiO_2 se tornarem objetos de extensa pesquisa para aplicações potenciais em áreas em diversas áreas, tais como na área fotocatalítica, fotoeletroquímica, biomedicina, células solares e etc.

Nas Figuras 5(a) e 5(b) são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanotubos de TiO_2 obtidos neste trabalho:

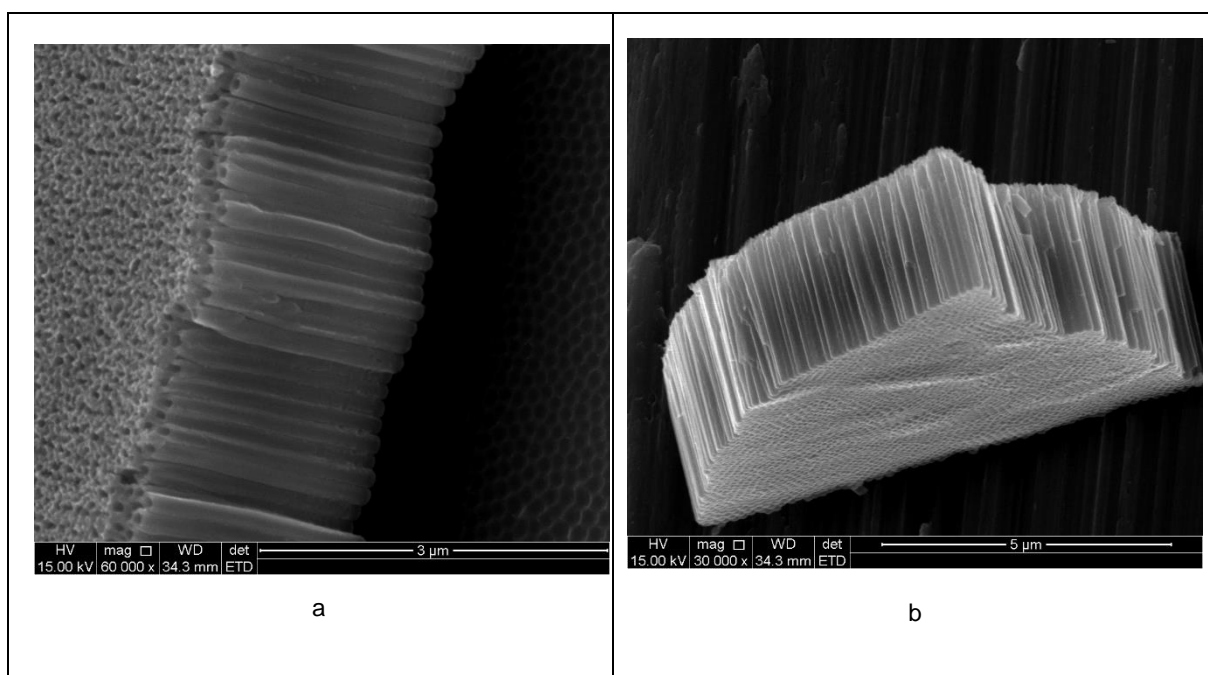


Figura 5 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos nanotubos de TiO_2 (a) Imagem evidenciando as bocas superiores (b) Evidências das bocas inferiores dos nanotubos [Imagem do autor]

2.4 Técnicas de síntese de nanotubos de TiO_2

Há diferentes métodos para obtenção dos nanotubos de óxido de titânio. Serão comentadas as principais e detalhada a técnica de oxidação anódica do titânio, técnica empregada neste trabalho.

2.4.1 Técnica Sol-Gel

O processo Sol-gel é um método de solução versátil para a fabricação de materiais cerâmicos [23]. Em geral, o processo sol-gel envolve a transição de um sistema “sol” no estado líquido que se encontra na forma coloidal para a fase de 'gel' no estado sólido. Usando este processo, é possível fabricar uma grande variedade de materiais cerâmicos tais como pós ultrafinos, fibras cerâmicas, membranas inorgânicas microporosas ou aerogéis extremamente porosos [24].

Os materiais de partida usados na preparação do "sol" são geralmente compostos orgânicos de metal, tais como alcóxido de metal ou sais de metal inorgânico. Através de uma série de processos de hidrólise e de polimerização, as reações formam uma suspensão coloidal (sol). O processamento posterior do “sol” permite fazer materiais cerâmicos em diferentes formas. Quando o sol é lançado em um molde, um "gel" úmido se forma. A partir de um processo de secagem seguido por um tratamento térmico, o gel é convertido em materiais cerâmicos densos. Se o líquido em um gel úmido for removido sob uma condição supercrítica, um material altamente poroso e de densidade extremamente baixa chamado aerogel é obtido. Como a viscosidade de um “sol” é ajustada em uma faixa de viscosidade adequada, fibras cerâmicas podem ser retiradas a partir dele. Pós cerâmicos ultrafinos e uniformes são formados por precipitação, hidrólise por spray ou técnicas de emulsão [25] – [29]. Os detalhes do processo sol-gel são mostrados na figura 6 [30].

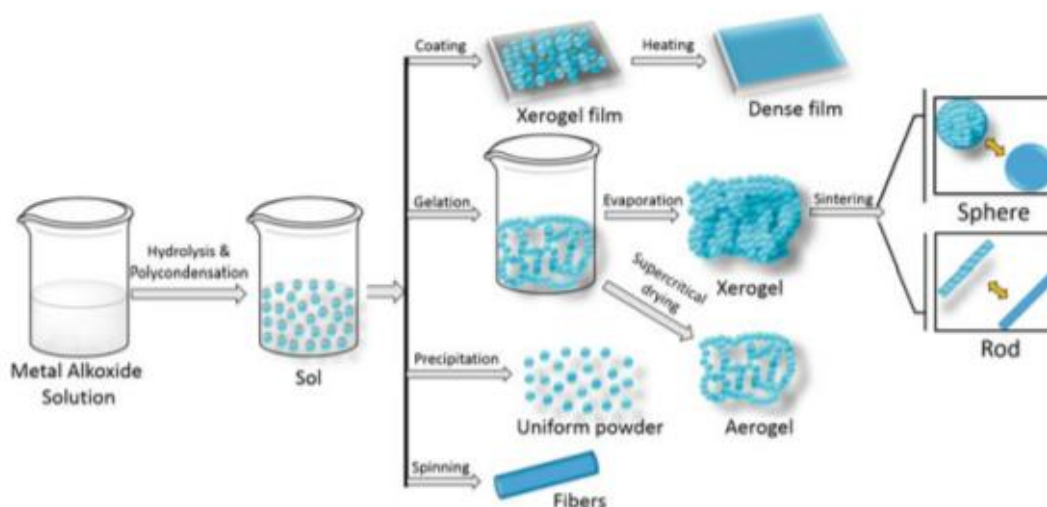


Figura 6 Representação esquemática do processo sol gel [30]

A partir da técnica sol-gel é possível se obter dióxido de titânio a partir do tipo de percursos do titânio, havendo dois tipos de processo sol-gel que podem ser identificados para produzir TiO_2 : (i) um processo à base de álcool onde o precursor de partida é alcóxido de metal e (ii) um processo de base aquosa onde o precursor inicial é um sal de metal inorgânico [31][32].

Além da produção de nanotubos de TiO_2 a técnica sol-gel permite também a produção de nanofibras, nanobastões, nanoflocos e nanofios. [15]

2.4.2 Processo hidrotérmico

A síntese hidrotérmica é normalmente conduzida em vasos de pressão de aço chamados autoclaves com revestimentos de Teflon sob temperatura e/ou pressão controladas com a reação sob soluções aquosas. A temperatura pode ser elevada acima do ponto de ebulição da água, atingindo a pressão de saturação do vapor. A temperatura e a quantidade de solução adicionada na autoclave determinam a pressão interna produzida. É um método amplamente utilizado para a produção de pequenas partículas na indústria cerâmica.

Muitos grupos usam o método hidrotérmico para preparar nanopartículas de TiO_2 . Por exemplo, nanopartículas de titânia podem ser obtidas por tratamento hidrotérmico de precipitados peptizados de um precursor de titânio com água. Os precipitados são preparados adicionando uma solução de isopropanol de titânio butóxido em água deionizada, e então são peptizados na presença de um hidróxido

que funcionará como agente peptizador [33] – [36]. Em seguida se realiza um processo de filtração, onde serão obtidos pós. Os pós são lavados em água deionizada e etanol e posteriormente. O controle da morfologia das partículas pode ser controlado a partir dos peptizadores e suas concentrações. [32]

Além da produção de nanotubos de TiO_2 o método hidrotérmico permite a obtenção de outras nanoestruturas como nanofibras, nanofios, nanobastões, nanoesferas e nanoflores [15]

2.4.3 Processo solvotérmico

O método solvotérmico é muito semelhante ao método hidrotérmico. A diferença reside que neste método, o solvente usado não é aquoso. Outra diferença é que no método solvotérmico a temperatura pode ser elevada muito mais do que no método hidrotérmico, uma vez que há uma maior variedade de solventes orgânicos com maior ponto de ebulição. O método solvotérmico normalmente permite melhor controle das distribuições de tamanho e forma e da cristalinidade das nanopartículas de TiO_2 em relação ao hidrotérmicos. O método solvotérmico é considerado mais versátil para a síntese de uma variedade de nanopartículas com distribuição de tamanho e dispersão estreita [32], [37] – [39].

A partir do processo solvotérmico também é possível obter as seguintes morfologias de TiO_2 : Nanofios, nanobastões, nanoflocos, nanofolhas e nanoflores [15].

2.4.4 Anodização de titânio

Os nanotubos de TiO_2 podem ser obtidos através de inúmeras técnicas como mencionado anteriormente. Porém, neste trabalho, a obtenção dos nanotubos foram realizadas a partir da técnica de anodização do titânio em soluções fluoradas, visto que a partir dessa técnica se obtém matrizes de nanotubos altamente ordenadas além de dimensões precisamente controladas a partir de alterações nos parâmetros, de processo, utilizados [32],[40]. Na Figura 7 é apresentado o esquemático do processo.

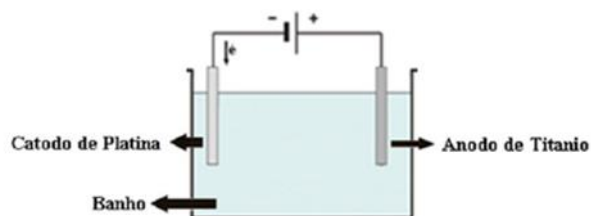
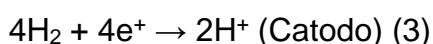
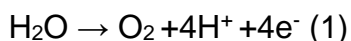
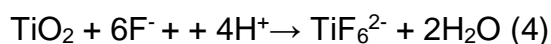


Figura 7 Processo de Anodização - íons positivos do banho são atraídos para o catodo e os íons negativos para anodo

Para que ocorra a formação ordenada dos nanotubos através da técnica de anodização são necessários quatro mecanismos [17]:

- 1) Polarização positiva do titânio durante o processo de anodização para que os ânions de O_2^- e OH^- que estão dissolvidos no banho eletrolítico sejam atraídos em direção ao anodo de Titânio, acarretando a formação de uma camada de TiO_2 na superfície do titânio (Equação 2). Os íons vão em direção a interface metal/óxidos fazendo com que haja o crescimento da camada do oxido. Os íons de H^+ presentes na solução fluoradas serão atraídos para o cátodo de platina para que sofra redução (Equação 3).

- 2) Migração dos íons de Ti^{4+} do titânio recoberto pelo óxido de titânio para a interface óxido/metal, fazendo com que os cátions sejam ejetados da interface pelo campo elétrico movendo-o através do TiO_2 formado na superfície até a interface óxido/eletrólito.
- 3) O campo elétrico gerado no anodo faz com que as ligações de Ti-O sejam enfraquecidas fazendo com que ocorra a dissolução dos cátions de Ti^{4+} no eletrólito, gerando pequenos pontos de dissolução na superfície do óxido. Tal campo também promove a atração dos ânions de O_2^- para a interface óxido/metal ajudando no crescimento da camada de óxido
- 4) Dissolução química do óxido causado pela reação dos íons de F^- e H^+ (equação 4), provenientes da solução fluorada. A reação química do TiO_2 na solução eletrolítica é fundamental para a formação dos nanotubos, pois neste processo existe um ponto em que a taxa de crescimento do óxido e de dissolução química torna-se a mesma.



Uma maneira de visualizar o processo de formação dos nanotubos de TiO_2 pode ser esquematizado através da figura 8

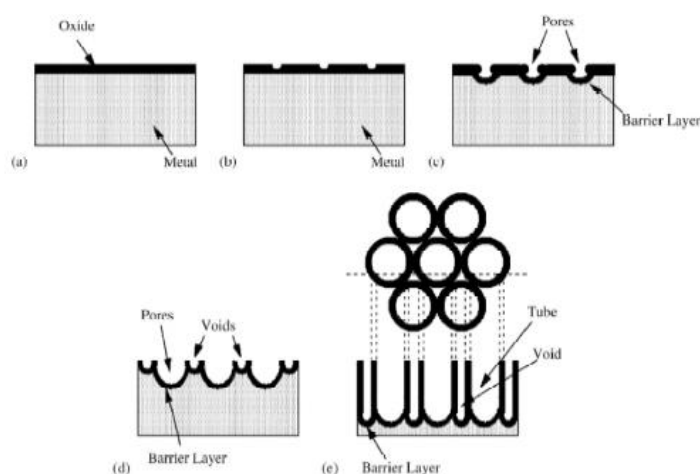


Figura 8 Ilustração mostrando a formação de uma matriz de nanotubos, para tensão constante no processo de anodização: (a) Formação do óxido, (b) Formação de pequenos pontos de dissolução, (c) Crescimento e formação dos poros, (d). Os poros formados vão se tornando cada vez mais profundos e surgem pontos de dissolução entre os poros, e (e) Matriz de nanotubos completamente formada [17]

Inicialmente, temos a formação da camada de TiO_2 , por causa da interação entre o titânio e os ânions de O_2 e OH^- presentes no eletrólito, conforme descrito pelas equações (2) e (3). Após a formação da camada de óxido de titânio, ocorre o surgimento de pequenos pontos de dissolução, devido a presença do campo elétrico gerado, enfraquecendo as ligações de Ti-O , conforme descrito no mecanismo (3) e também pelas reações químicas ocorridas pela interação do óxido com a solução fluorada (Equação (4) e mecanismo 4). Durante esta etapa, a dissolução da camada pelo campo elétrico é dominante e em seguida tais pontos tendem a se aprofundar gerando os poros (Figura 8 (c)). Durante a formação dos poros tanto a taxa de crescimento quanto a de solução do óxido tornam-se iguais, fazendo com que a espessura do óxido não mude, mas apesar disto, ainda ocorre o consumo de titânio nos poros, fazendo com que o comprimento dos poros aumente, ocorrendo a formação propriamente dita dos nanotubos.

Outra maneira de se analisar a formação dos nanotubos é através de um estudo da curva de corrente (Corrente x tempo) do processo. Na Figura 9 é apresentada essa curva e é possível notar um comportamento diferente para cada etapa do processo de crescimentos dos nanotubos.

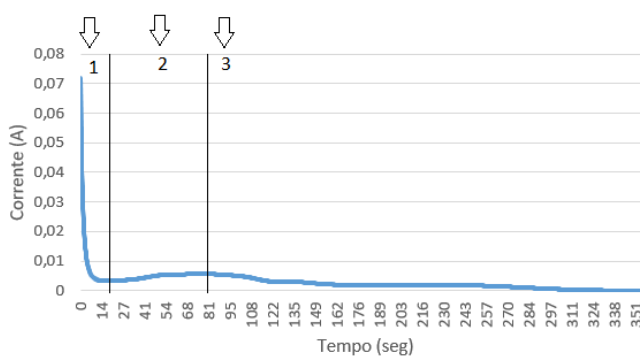


Figura 9 Curva de corrente (Corrente x Tempo). Sob a condição de 80V durante 10 minutos [Imagem do autor]

Esta curva apresenta três diferentes fases:

1. A fase 1 presente na figura 10 representa a formação da camada de óxido na superfície do titânio no início no processo de anodização, visualizada pela diminuição drástica da corrente.

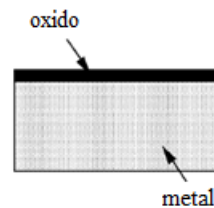


Figura 10 Camada de óxido formada na superfície do titânio [17].

2. Já a fase 2 ocorre um acréscimo da corrente até um máximo, devido a formação dos pontos de dissolução, responsáveis pela formação da estrutura porosa que darão origem aos nanotubos.

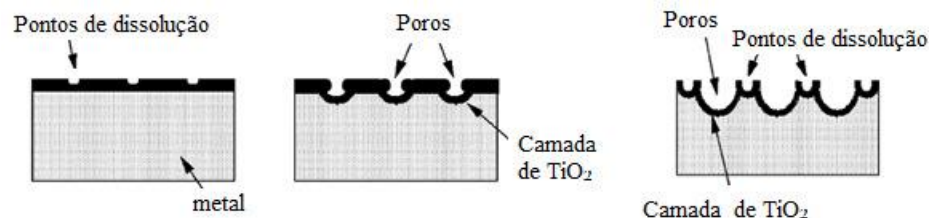


Figura 11 a) Pontos de dissolução. (b) Poros. (c) Formação dos pontos de dissolução entre os poros [17].

3. Por fim, a fase 3 representa a diminuição da corrente até um patamar constante, representando o crescimento dos nanotubos propriamente dito, visto que a taxa de crescimento da camada de TiO_2 iguala-se a taxa de dissolução do mesmo.

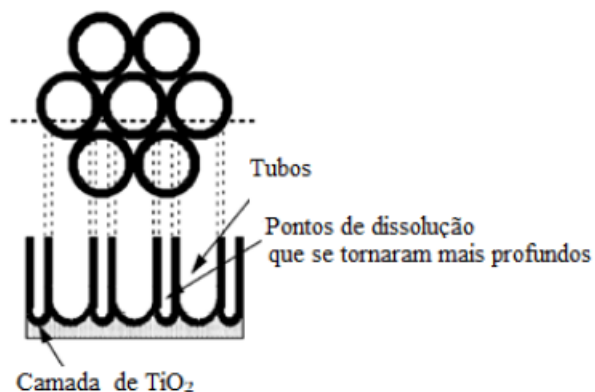


Figura 12 Fase de crescimento do nanotubos [17].

2.4.4.1 Anodização de titânio para produção de nanotubos abertos em ambas as extremidades

O segundo estudo realizado na produção de nanotubos foi a fabricação de nanotubos de TiO_2 abertos nas duas extremidades, visto que o procedimento padrão produz apenas nanotubos abertos em uma extremidade.

A importância deste procedimento reside no fato de se obter o filme aberto em ambas as extremidades além de permitir o descolamento do filme da lâmina de titânio, permitindo que haja a transferência da matriz nanotubos de TiO_2 produzida para um outro tipo de substrato como no vidro por exemplo.

O processo para a abertura de ambos os lados consiste em adicionar um processo de tratamento térmico após a anodização, realizar uma segunda anodização além de um tratamento com um agente oxidante, no caso, água oxigenada (H_2O_2). A esquematização do procedimento pode ser visualizada na figura 13 [41]

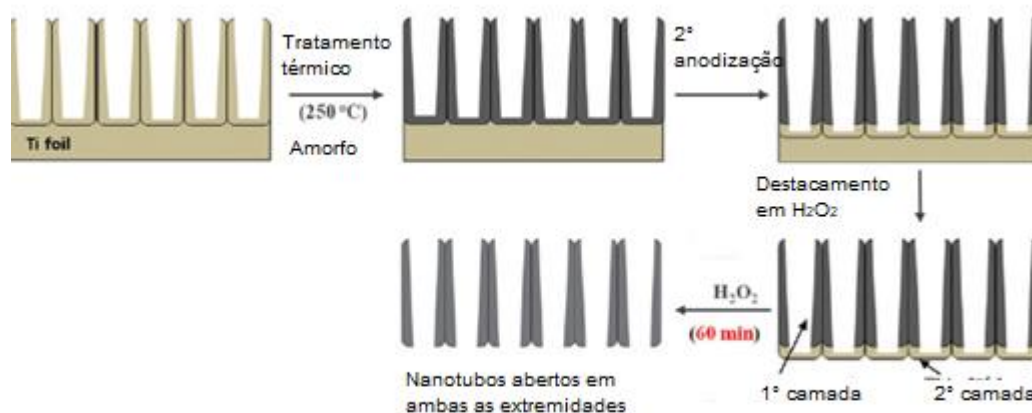


Figura 13 Esquematização do processo de dupla anodização [41]

- 1) Formação dos nanotubos descritos no item 2.4.4
- 2) Processo de tratamento térmico dos nanotubos. Tal etapa consiste em alcançar uma fase dos nanotubos mais estável tanto fisicamente quando quimicamente
- 3) Segunda anodização seguindo novamente os procedimentos descritos no item 2.4.4 do material para criar uma camada de nanotubos com

propriedades diferentes da primeira camada, propiciando uma cisão neste ponto

- 4) Mergulhar o material em solução de água oxigenada para que haja o descolamento do filme de nanotubos da placa de titânio

2.5 Fotocatálise Heterogênea

Os óxidos metálicos têm ocupado um lugar de destaque no mundo da catálise heterogênea e especificamente na área de fotocatálise.

O dióxido de titânio ocupa um lugar especial devido à sua atividade favorável, propriedades eletroquímicas significativas, estabilidade química promissora, natureza atóxica e viabilidade comercial.

A fotocatálise heterogênea tem sua origem na década de 1970 quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser realizadas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química.

Em 1972, a partir do trabalho de Fujishima e Honda, descobriu-se a fotocatálise da água utilizando TiO_2 . Os autores descreveram a oxidação da água a partir da suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio [22], muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

Desde então, a fotocatálise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de degradação de poluentes.

O princípio da fotocatálise heterogênea ocorre pela ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “*bandgap*”, como mostrado na Figura 14 [3].

A absorção de fótons com energia superior à energia de “*bandgap*” resulta na transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência.

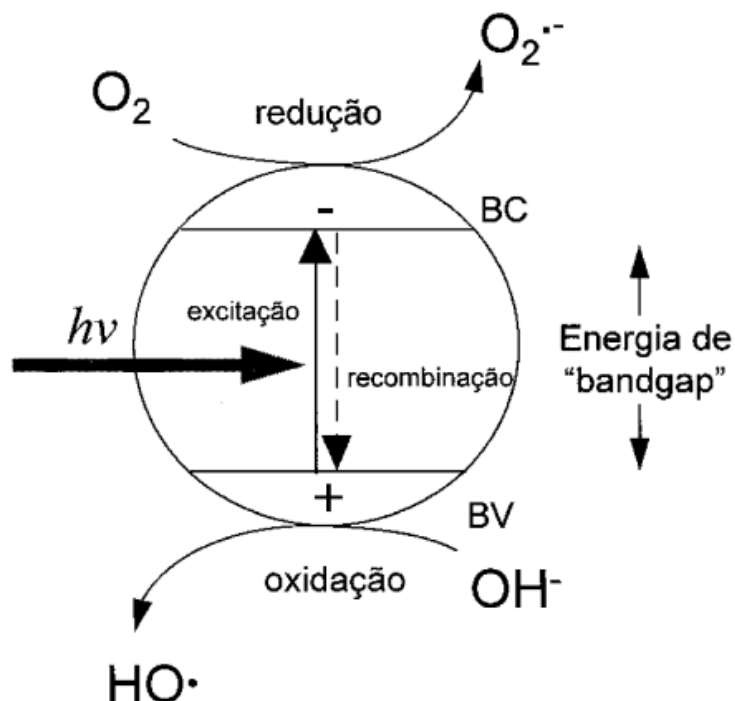
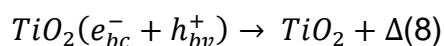
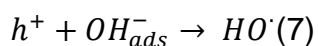
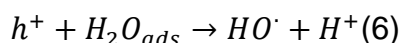
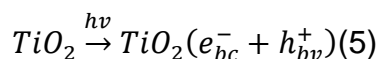
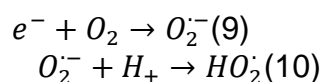


Figura 14 Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução [3].

Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $HO\cdot$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, ilustrados pelas Equações (5)-(7), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor, conforme a Eq. (8) [3].



Ocorre também a degradação de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio, formadas pela captura de elétrons foto gerados, ilustrado pelas equações (9) e (10) [3].



Dentre as aplicações fotocatalíticas está a degradação de compostos orgânicos em geral. Dentre esses subprodutos podemos mencionar CO, CO₂, H₂O e H₂.

3 Metodologia

Este trabalho foi dividido essencialmente em duas etapas. A primeira etapa compreende o estudo dos processos de obtenção e caracterização dos nanotubos de dióxido de titânio e a segunda consiste na fabricação de um dispositivo aplicando os nanotubos produzidos na primeira etapa para avaliar o efeito fotocatalítico deles.

Inicialmente, os nanotubos de TiO₂ foram obtidos através de anodização eletroquímica utilizando solução orgânica de fluoreto de amônia (NH₄F).

Na produção dos nanotubos variou-se os parâmetros de tempo de anodização, tensão de anodização e temperatura da solução com o objetivo de entender a influência desses parâmetros no diâmetro e comprimento dos nanotubos obtidos.

Entendida a influência dos parâmetros, realizou um novo estudo para achar os melhores parâmetros para destacar o filme de nanotubos da folha de titânio, a fim de facilitar a manipulação dos filmes além de obter filmes de geometria satisfatória aumentando a gama de aplicações.

Por fim, foram montados dispositivos microfluídicos utilizando uma capsula de PDMS sobre vidro contendo filmes de nanotubos de TiO₂ de diferentes características a fim de comparar a capacidade fotocatalítica.

3.1 Preparação dos substratos para produção de Nanotubos

Para garantir a homogeneidade nos nanotubos fabricados foram estabelecidos padrões para sua construção baseados em trabalhos passados realizados pelo Grupo [40].

- Utilização de chapas de titânio com pureza de 99% e dimensões de 2,5 cm por 2,5 cm
- Realização de polimento químico nas placas de titânio.

O polimento químico das placas de titânio tinha como objetivo remover possíveis impurezas presentes nas folhas de titânio, como eventuais resíduos de óxidos. Para isto foi realizado uma solução de 3:1:1 de Ácido nítrico (HNO_3), ácido acético (CH_3COOH) e ácido fluorídrico (HF). Para o polimento propriamente dito, a chapa de titânio foi mergulhada sobre a solução durante dois minutos, posteriormente mergulhada em água destilada para remoção de resquícios tanto de impurezas quanto da solução de polimento e por fim secada com gás nitrogênio (N_2).

3.2 Produção dos Nanotubos

Para o presente trabalho, foi utilizada a seguinte solução fluorada para se realizar as anodizações:

- 3,5 g de Fluoreto de Amônio (NH_4F)
- 624 ml de Etileno Glicol
- 16 ml de água DI

Esta solução foi escolhida pois de acordo com a literatura e com trabalhos anteriores, do grupo, apresentou os melhores resultados [40].

Além de estabelecer a solução, é importante que a solução fique sob agitação constante durante os procedimentos de anodização, além de necessário que se coloque a solução para agitar oito horas antes de se realizar as anodizações.

Inicialmente para realizar os processos de anodização utilizados na obtenção dos nanotubos de TiO_2 foi montada a cuba eletrolítica, cujo esquema é mostrado na Figura 15.

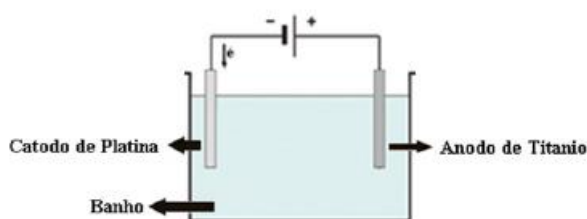


Figura 15 Cuba Eletrolítica [40]

Na figura abaixo estão os materiais utilizados para montar a cuba eletrolítica: um eletrodo de platina em forma de espiral (a), pinça de titânio (b), béquer de polipropileno (c), termostato (d) e uma fonte de tensão DC Agilent E3649A (e).

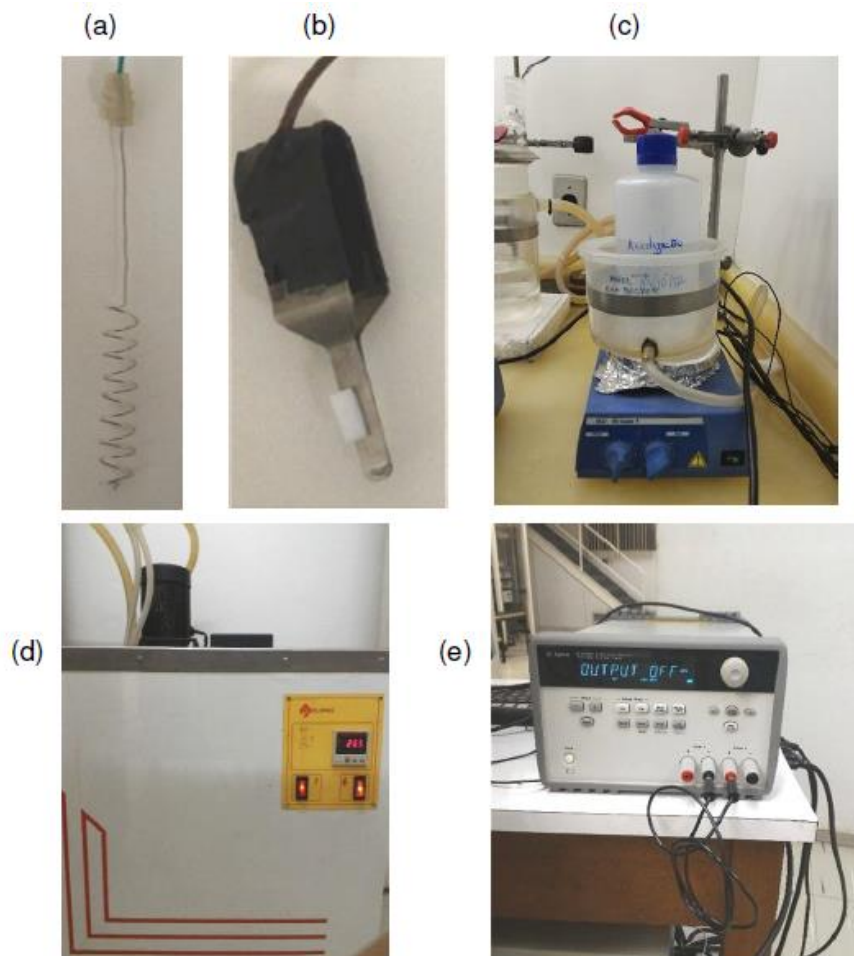


Figura 16 Eletrodo de platina em forma de espiral, (b) Pinça de titânio utilizada para polarizar a lâmina no processo de anodização, (c) Béquer de polipropileno, (d) Termostato (e) Fonte de Tensão Agilent E3649A. [Imagem do autor]

Foram realizados inúmeros experimentos para se estudar a fundo os procedimentos de obtenção dos nanotubos e seus parâmetros. Apontou-se três parâmetros fundamentais que regem o comportamento de crescimento e características dos nanotubos de TiO_2 formados.

- 1) **Voltagem:** De acordo com a literatura [40], foi notado uma relação linear com o comprimento e diâmetro dos nanotubos formados em função da voltagem.
- 2) **Tempo de anodização:** Observou-se que o crescimento dos nanotubos também possui relação linear entre o tempo de anodização em função dos comprimentos e diâmetro dos tubos. Porém também foi observado que a partir de determinado tempo (que varia conforme a voltagem estabelecida)

as bocas dos nanotubos formados começam a afinar, devido o tempo de contato da solução com os íons de flúor [42].

- 3) Temperatura da solução: A temperatura da solução também foi notada como fator relevante no crescimento dos nanotubos.

3.3 Produção de nanotubos vazados

Dominada a produção dos nanotubos e a influência de seus parâmetros avançou-se para a produção dos nanotubos vazados nas duas extremidades.

Para a produção dos nanotubos vazados o procedimento de anodização é idêntico ao processo descrito pelo item 3.2, tanto na primeira quanto na segunda anodização. Sua peculiaridade reside no tratamento térmico da lâmina de titânio após realização da primeira anodização.

Para realizar a dupla anodização foi utilizado um hot plate conforme apresentado na figura 17.

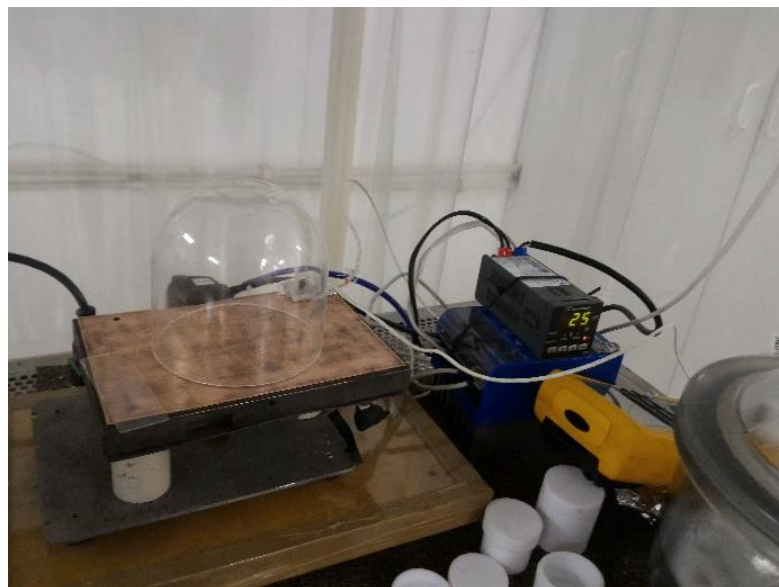


Figura 17 - Hot plate [Imagem do autor]

Para este procedimento as lâminas de titânio foram cobertas por apiezon (piche) na parte contrária ao eletrodo de platina e na parte posterior a lâmina foi pintada uma borda de apiezon conforme a imagem abaixo.

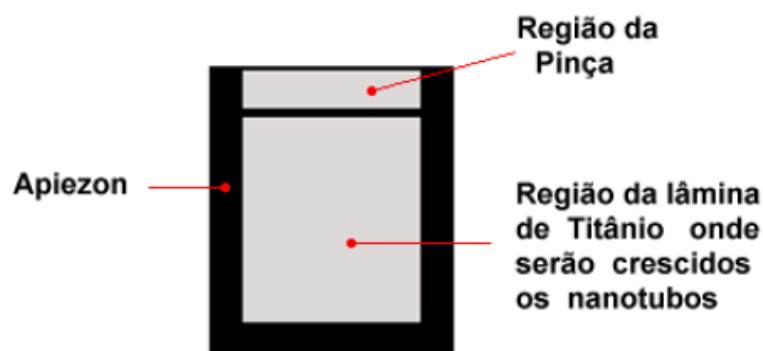


Figura 18 Frente das lâminas de titânio utilizadas para fabricar os nanotubos vazados [Imagem do autor]

A pintura na parte posterior da lâmina é realizada para proteger as mesmas durante o processo de anodização e não permitir a formação de nanotubos nessas regiões.

Já a pintura nas margens da lâmina foi feita para que os nanotubos só crescerem em uma determinada região da parte da frente da lâmina.

Conforme descrito no item 3.2 foram apontados parâmetros essenciais na realização do melhor destacamento dos nanotubos assim como a melhor geometria nos nanotubos formados.

- 1) **Voltagem da anodização:** Visto sua relação com o aumento do comprimento dos nanotubos seu ajuste é fundamental para o crescimento dos nanotubos.
- 2) **Tempo primeira anodização:** Análogo a voltagem da anodização, seu controle é necessário para que se ocorra um crescimento satisfatório dos nanotubos da primeira camada.
- 3) **Temperatura do tratamento térmico:** É necessário um tratamento térmico para que ocorra a formação de uma fase de dióxido de titânio física e quimicamente mais estável, favorecendo a cisão entre a primeira e segunda camada dos nanotubos
- 4) **Tempo da segunda anodização:** Necessário para que ocorra o crescimento da segunda camada dos nanotubos.

A tabela 1 mostra os parâmetros utilizados para avaliar os parâmetros chaves.

Tabela 1 Condições de formação dos nanotubos de TiO_2

	1° experimento	2° experimento	3° experimento	4° experimento
Voltagem	60V	60V	80V	80V
Tempo de anodização	15 minutos	20 minutos	15 minutos	20 minutos

Notou-se o aumento da temperatura da solução em função do valor de voltagem utilizada no processo de anodização de maneira linear, ou seja, quanto maior a temperatura, maior o comprimento final dos nanotubos. Diante disso optou-se por realizar o estudo da influência da temperatura da solução de anodização na morfologia dos nanotubos, realizando 4 experimento com voltagem e tempo de anodização fixas de 80V e 15 minutos, variando a temperatura da solução anodizante em 20°C, 24°C, 28°C e 32°C.

Dominado a técnica de fabricação dos nanotubos, compreendido o efeito de seus parâmetros e garantido a mudança de fase através do tratamento térmico, iniciou-se o processo de dupla anodização para a abertura das bocas nas duas extremidades.

Foram feitas no total, quatro tentativas de abertura das extremidades dos nanotubos, cada um variando um parâmetro com o intuito de melhorar as propriedades desejadas do material, assim como seu fácil destacamento.

A tabela 2 mostra os parâmetros utilizados assim como a variação deles.

Tabela 2 Condições de formação de nanotubos vazados nas duas extremidades

	1° Tentativa	2° Tentativa	3° Tentativa	4° Tentativa
Voltagem	60V	80V	80V	80V
Tempo(1°Anodização)	10 minutos	20 min	20 min	15 min
Tratamento térmico	2h a 250°C	2h a 250°C	2h a 250°C	2h a 250°C
Tempo(2°Anodização)	10 min	10 min	5 min	3 min
Tempo sob H_2O_2	1h	1h	1h	1h
Temperatura da solução	25°C	25°C	25°C	25°C

3.4 Limpeza da Lâmina

A fim de remover quaisquer resquícios da solução anodizante ou apiezon do filme de TiO_2 foi realizada uma limpeza após a anodização.

Quando a lâmina possuía apiezon, realizava-se inicialmente a remoção do excesso por meio da adição de tricloroetileno. Em seguida realiza-se uma limpeza utilizando novamente tricloroetileno durante 10 minutos sob ultrassom, logo após mais 10 minutos sob ultrassom utilizando acetona e por fim, mais 10 minutos sob ultrassom sob álcool isopropílico.

Quando a lâmina continha apenas resquícios da solução anodizante realizou-se apenas uma limpeza utilizando tricloroetileno durante 10 minutos sob ultrassom, 10 minutos sob ultrassom utilizando acetona e 10 minutos sob ultrassom com álcool isopropílico.

Após a limpeza, as lâminas eram secas com jato de nitrogênio.

3.5 Caracterização dos Nanotubos

A caracterização morfológica dos nanotubos obtidos foi realizada utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e para a caracterização química dos nanotubos, utilizou-se as técnicas de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e também a técnica de Espectroscopia Raman.

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em obter informações do material analisado através do espalhamento inelástico dos elétrons emitidos. Quando o feixe primário de elétrons interage com o material, os elétrons perdem energia por causa do efeito de absorção e espalhamento. Deste modo são obtidos diferentes sinais que podem ser coletados pelas interações inelásticas auxiliando na formação da imagem. A figura a seguir esquematiza o funcionamento de um MEV.

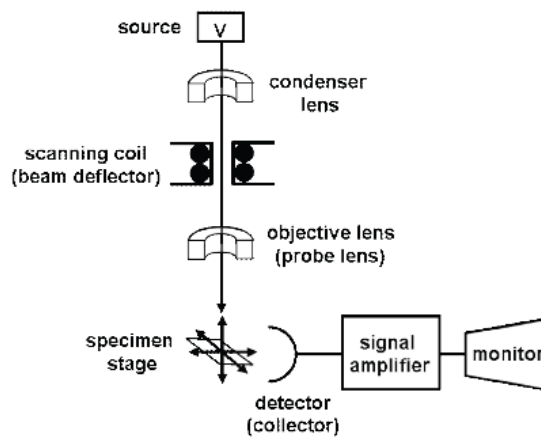


Figura 19 Esquematização do funcionamento de MEV

O feixe de elétrons de alta energia é gerado na fonte, posteriormente acelerado, e depois focalizado pelo sistema de lentes condensadoras e objetivas para atingir a amostra.

Nessa técnica de microscopia o feixe de elétrons é defletido vertical e horizontalmente (nas direções x e y) pela ação das bobinas de varredura e passa sobre a amostra, o sinal coletado pelo detector é formado pelos elétrons secundários e os elétrons retroespalhados, essas informações são amplificadas e projetadas no monitor

Nesse trabalho as medidas de MEV foram realizadas no Departamento de Engenharia de Metalurgia e Matérias (PMT-EPUSP) utilizando os equipamentos de Philips XL-30.

3.5.2 Espectroscopia de raio x por dispersão em energia

A técnica de EDS baseia-se na interação entre partículas e matérias através da emissão de partículas carregadas e sua resposta em raios X. A eficiência dessa técnica se deve ao fato de que cada elemento tem uma estrutura atômica singular, de modo que os raios X emitidos são característicos de apenas um elemento químico

As medidas de EDS foram feitas no Departamento de Engenharia de Metalurgia e Matérias (PMT-EPUSP) utilizando o equipamento EDS EDAX [43].

3.5.3 Espectroscopia Raman

O efeito Raman descreve o fenômeno de mudança na frequência da luz quando ela é espalhada por moléculas ou átomos de um cristal, esse espalhamento da luz carrega informações sobre o estado físico e químico do material onde a luz foi incidida. Utilizando a técnica de espectroscopia Raman é possível identificar as diferentes fases presentes em um mesmo material [44]. O óxido de titânio pode apresentar as fases anatase, rutilo e bruquita. A fase do TiO_2 mais interessante para aplicação em células solares e para a degradação de compostos orgânicos, foco maior deste trabalho, sensibilizadas por corante é a anatase, pois esta é a que apresenta maior eficiência fotocatalítica [45, 17, 46].

As medidas de Raman foram realizadas nos nanotubos utilizando o equipamento Raman Renishaw System 3000 do grupo GNMD com o laser verde de argônio (comprimento de onda da luz: 514 nm).

3.6 Construção do Dispositivo

A fim de avaliar o efeito fotocatalítico dos filmes de nanotubos de dióxido de titânio produzidos foram montados dispositivos microfluídicos contendo estes filmes como detalhado a seguir.

3.6.1 Molde

Foi construído um molde com o objetivo de se produzir uma cápsula de PDMS onde tal molde foi usinado a partir de uma peça de latão.

As Figura 21 e 22 referem se ao *sketch* que serviu como base para se usinar a peça de latão.

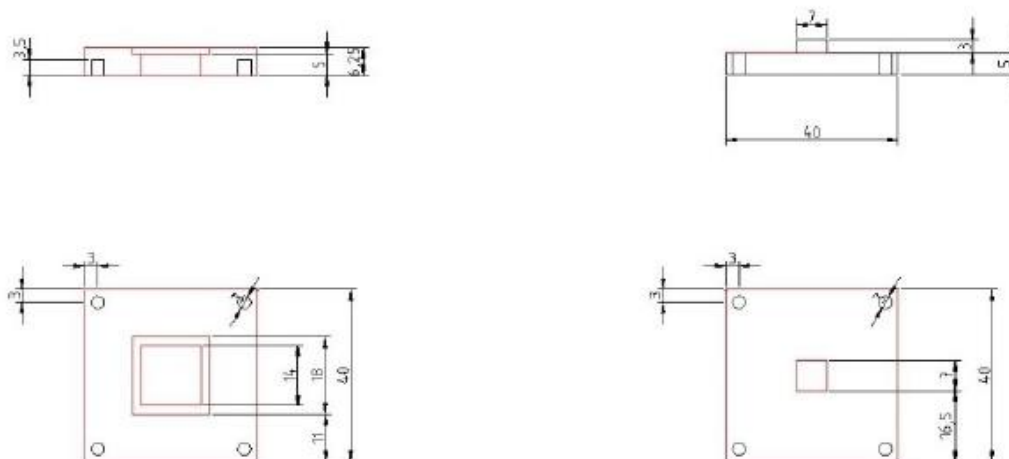


Figura 20 Vista da peça inferior, superior e peça montada [Imagem do autor]

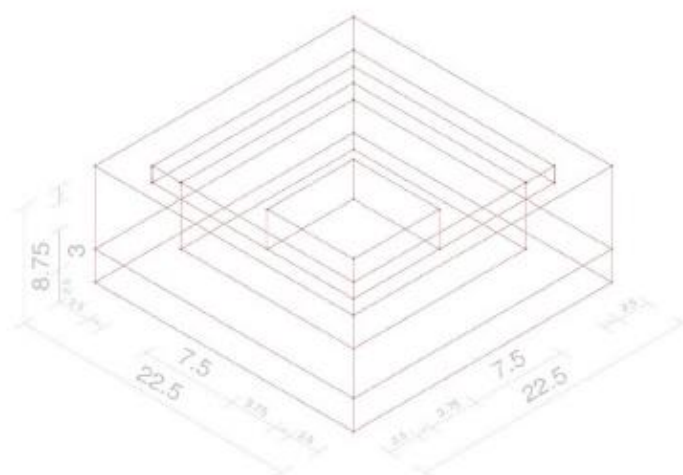


Figura 21 Perspectiva cavalheira [Imagem do autor]

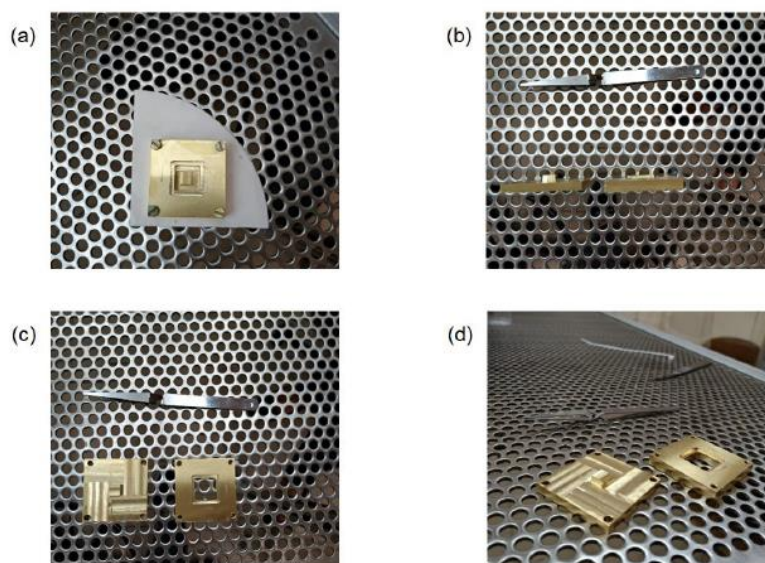


Figura 22 Peça usinada [Imagem do autor]

A figura 21 refere-se as cotas, em milímetros, do molde usinado. Já a figura 22 remete as cotas, também em milímetros, do molde usinado com ambas as peças juntas, resultando no objetivo final. Por fim, a figura 23 mostra a peça já usinada.

3.6.2 PDMS

Para a produção do PDMS (polidimetilpolisiloxano) foi realizada uma mistura de 10:1 de uma base de silicone com um agente de cura para reticular o polímero.

Tal mistura foi colocada no molde de latão e aquecida no hot plate a uma temperatura de 70°C durante 90 minutos para produzir a capsula desejada [47].

3.6.3 Spinner

Para fazer a adesão tanto da cápsula de PDMS como o filme de TiO₂ com o vidro foi realizado um microfilme de PDMS no vidro com o auxílio de um *spinner*. Foi depositada sobre um vidro de dimensões de 2,5 x 2,5 cm a mesma mistura descrita no item 3.6.2 e em seguida levada ao *Spinner*, rotacionando o vidro durante 60 segundos a uma rotação de 3000 rpm, desta maneira produziu-se o microfilme desejado. Após a obtenção deste filme, realizou-se uma pré-cura durante 90 minutos a uma temperatura de 50°C. Em seguida o filme com os nanotubos vazados nas duas extremidades foi adicionado e em seguida adicionada a cápsula de PDMS. Por fim, o dispositivo passou novamente pelo hot plate por 60 minutos a 80°C a fim de realizar a cura completa do microfilme e concluir a adesão entre a matriz de nanotubos, a cápsula e o vidro.

3.6.4 Processo de fabricação do dispositivo fotocatalítico

A figura 24 mostra um exemplo de processo de fabricação do dispositivo fotocatalítico com filme de nanotubos de TiO₂.

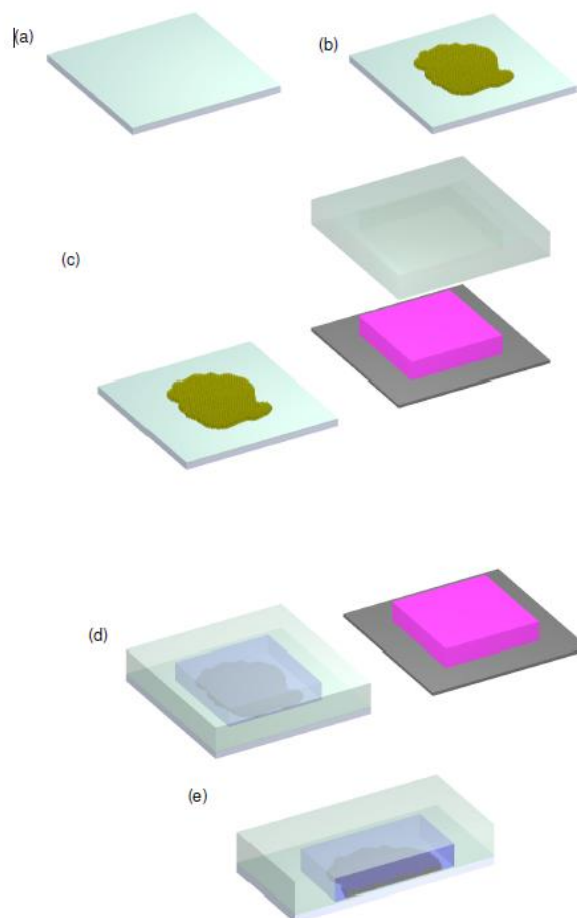


Figura 23 a) Vidro de microscópio coberto por um filme de PDMS, (b) Deposição do filme de nanotubos de TiO_2 , (c) Produção da capsula de PDMS a partir do molde, (d) Adesão da capsula de PDMS no sistema vidro+nanotubos com a adição do colorante azul de metileno e (e) Vista em corte do dispositivo finalizado. [Imagem do autor]



Figura 24 Dispositivo fabricado [Imagem do autor]

3.7 Caracterização do dispositivo

Para analisar a eficiência da fotocatalise dos nanotubos utilizou-se a técnica de Espectroscopia UV/visível (UV-VIS)

A técnica de Espectroscopia UV-Visível é amplamente utilizada para identificação e determinação de diferentes espécies químicas, sejam eles orgânicos

ou inorgânicos. Ela permite análise o espectro de absorção ou transmissão na região entre o ultravioleta e visível.

3.8 Avaliação do Efeito Fotocatalítico

Com o dispositivo finalmente montando foram realizadas medidas de UV-VIS.

A primeira medida foi realizada com o dispositivo sem a adição do azul de metileno, a fim de estabelecer uma linha base para a transmitância do dispositivo.

Em seguida foi adicionada solução de azul de metileno dentro da cápsula de PDMS e medido novamente no UV-Vis para estabelecer uma linha base do dispositivo junto com o azul de metileno ainda não degradado pelo efeito catalítico do TiO_2 .

Por fim, o dispositivo era deixado sob luz no padrão AM 1.5 e medido no UV-Vis a cada 10 minutos. O número de ensaios era realizado até que o azul de metileno fosse degradado completamente.

4 Resultados e Discussões

4.1 Nanotubos obtidos variando voltagem e tempo de anodização

A fim de entender a influência da voltagem e do tempo de anodização foram realizados quatro experimentos variando os parâmetros de tempo de anodização e voltagem onde foram realizados 4 experimentos diferentes, variando os valores de tensão entre 60 e 80V com 15 e 20 minutos de anodização.

Na Figura 26 são apresentadas as imagens de MEV dos nanotubos obtidos com 60 e 80 V durante 15 e 20 minutos.

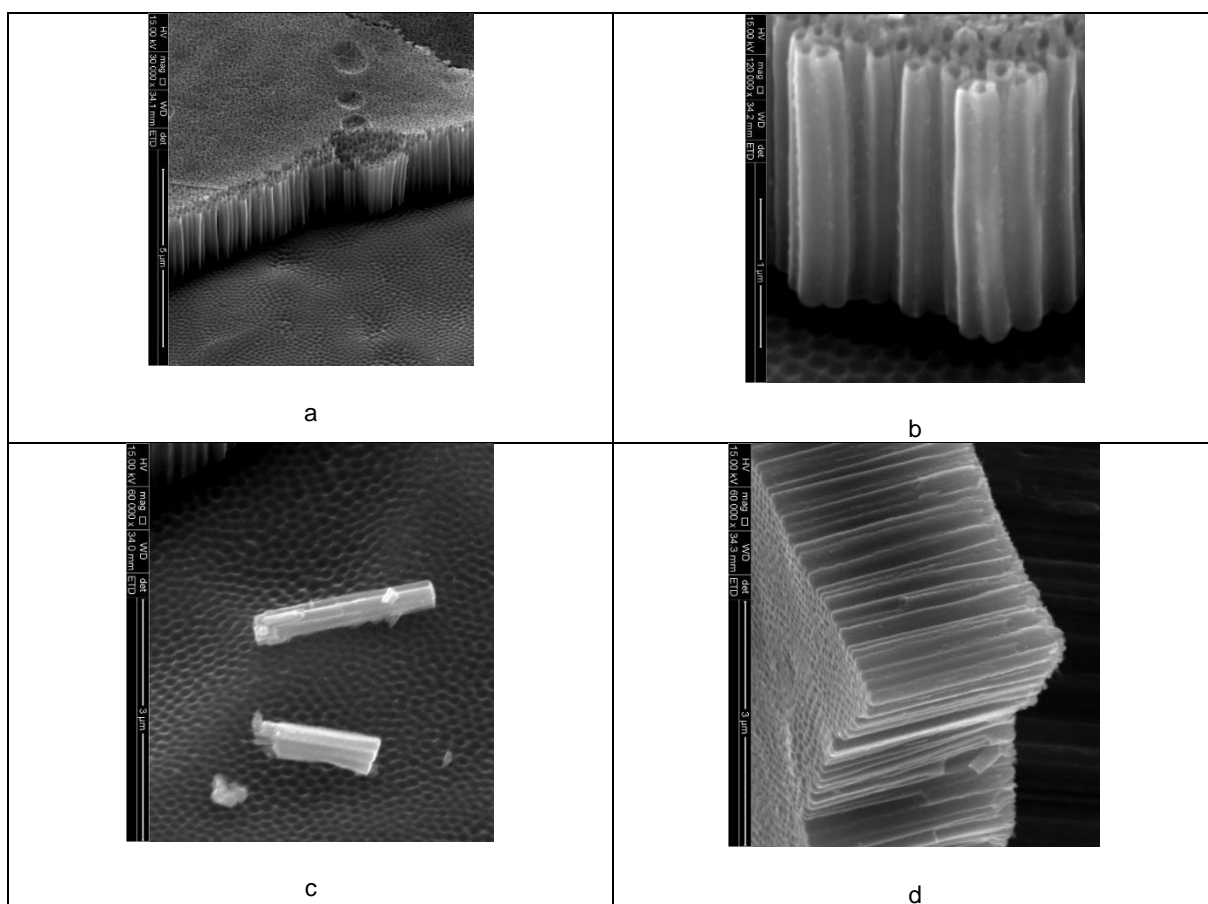


Figura 25 Imagens de MEV para diferentes tensões e temperatura constante de 25°C: (a) 15min – 60 v; (b) 20min – 60V; (c) 15min – 80V; (d) 20min – 80V [Imagem do autor]

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de comprimento médio dos nanotubos obtidos.

Tabela 3 Comprimento médio final de acordo com voltagem e tempo de anodização

	1° experimento	2° experimento	3° experimento	4° experimento
Voltagem	60V	60V	80V	80V
Tempo de anodização	15 minutos	20 minutos	15 minutos	20 minutos
Comprimento Nanotubos médio	1.49 μm	1.89 μm	2.05 μm	2.63 μm

Desta maneira, foi possível confirmar que o tanto o aumento da voltagem quanto do tempo de anodização contribuem para o aumento do comprimento final do nanotubos de titânia.

4.2 Efeito da Temperatura

Na Figura 27 são apresentadas as imagens de MEV das matrizes de nanotubos obtidas com valores de temperatura de solução de 20°C, 24°C, 28°C e 32°C sob voltagem constante de 80V durante 15 minutos.

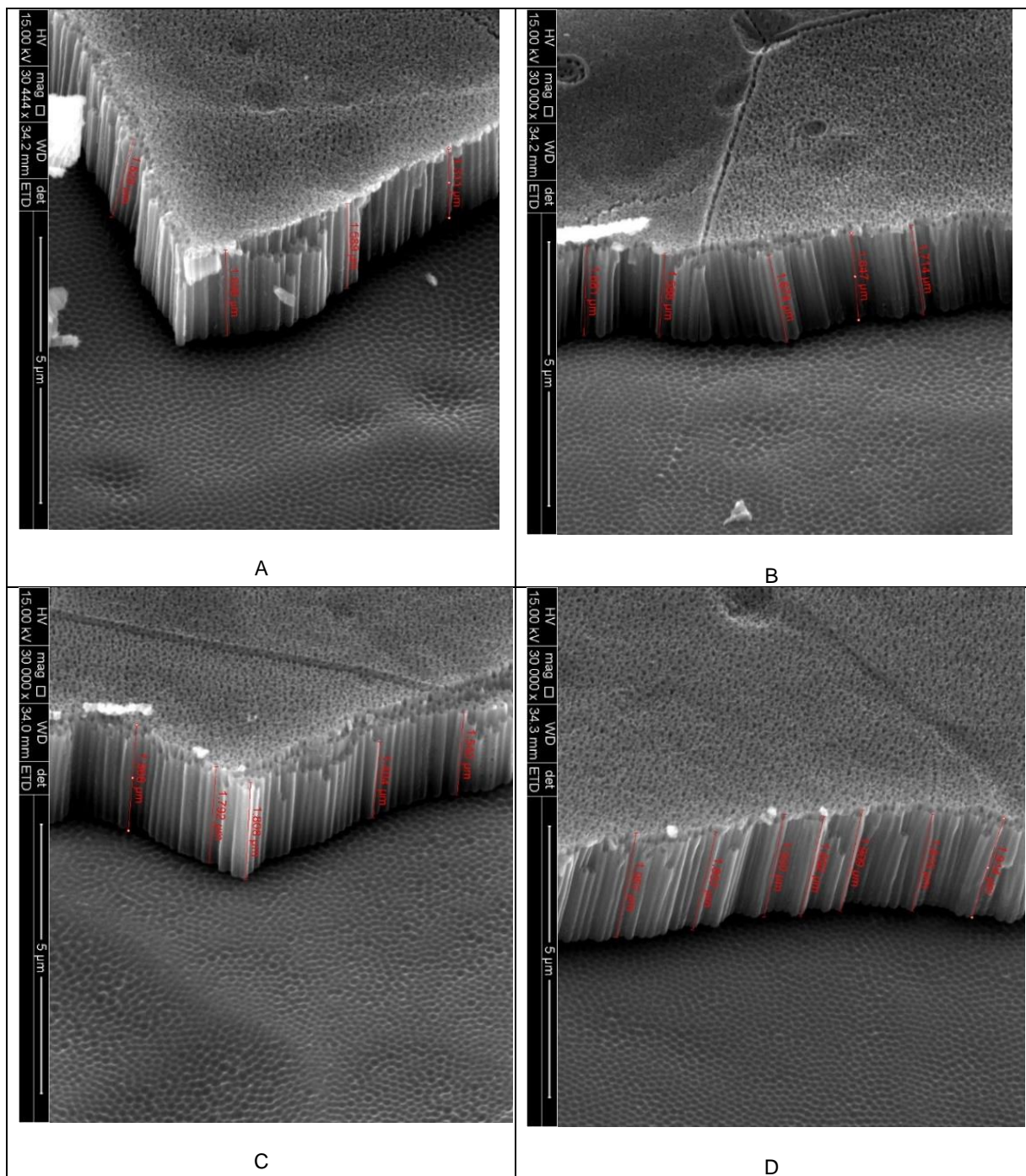


Figura 26 Imagens de MEV para diferentes temperaturas: (a)20°C; (b)24°C; (c)28°C; (d)32°C [Imagem do autor]

Mediu-se 5 vezes os nanotubos, e desta maneira foi possível calcular-se o tamanho médio dos nanotubos de acordo com os parâmetros de cada experimento, esses dados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Comprimento médio final de acordo com a temperatura de anodização

	1° experimento	2° experimento	3° experimento	4° experimento
Voltagem	80V			
Tempo de anodização	15 min			
Temperatura	20°C	24°C	28°C	32°C
Comprimento Médio Final	1.59 μm	1.67 μm	1.76 μm	1.91 μm

Foi possível construir o gráfico, apresentado na figura 28.

A partir das imagens obtidas por MEV, mediu-se os nanotubos de TiO_2 e conseguindo obter a médias dos nanotubos e ver a relação entre temperatura da solução anodizante e comprimento final dos nanotubos.

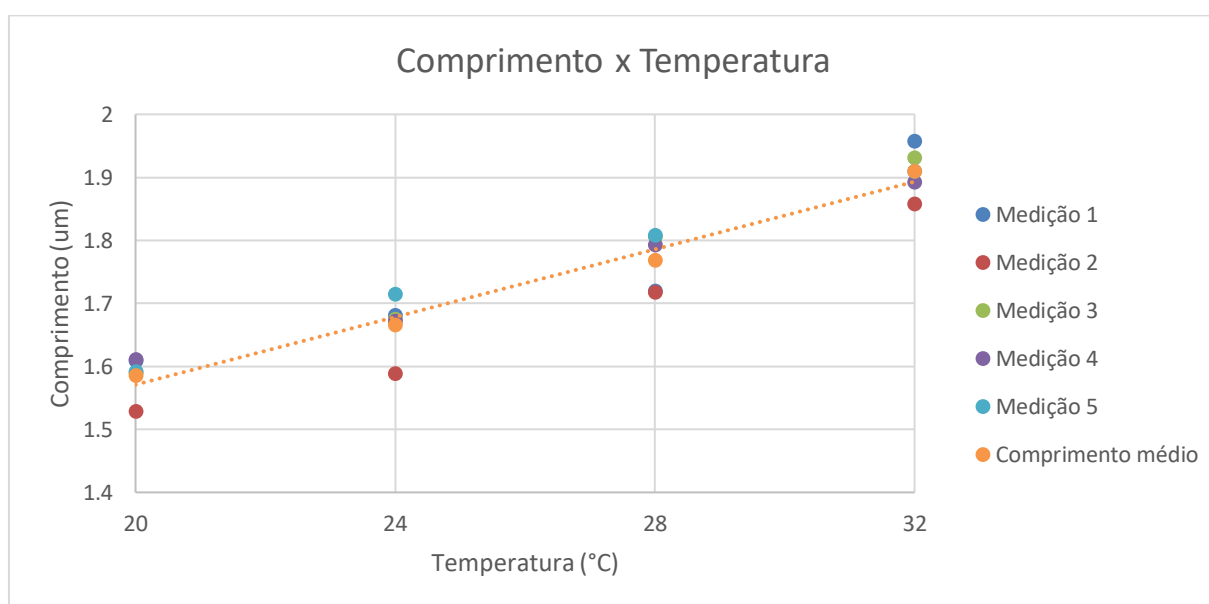


Figura 27 Gráfico comprimento dos nanotubos em função da temperatura de anodização [Imagem do autor]

Notou-se que a temperatura da solução altera o comprimento final dos nanotubos, e visando reprodutibilidade dos próximos testes, todas as soluções foram realizadas na temperatura controlada de 25°C com o objetivo de se padronizar os experimentos e eliminando uma variável de influência no tamanho final do NTs.

4.3 Tratamento térmico

O primeiro passo após a anodização, a fim de garantir o descolamento da lâmina é a mudança de fase através do tratamento térmico. Após a anodização e crescimento da primeira camada de nanotubos, o TiO_2 se encontra em estado amorfo e após o tratamento térmico a 350°C durante 3 horas é esperado que se cristalice e faça a transição para a fase amorfa.

O seguinte gráfico obtido da literatura serve como parâmetro para a mudança de fase desejada: [47]

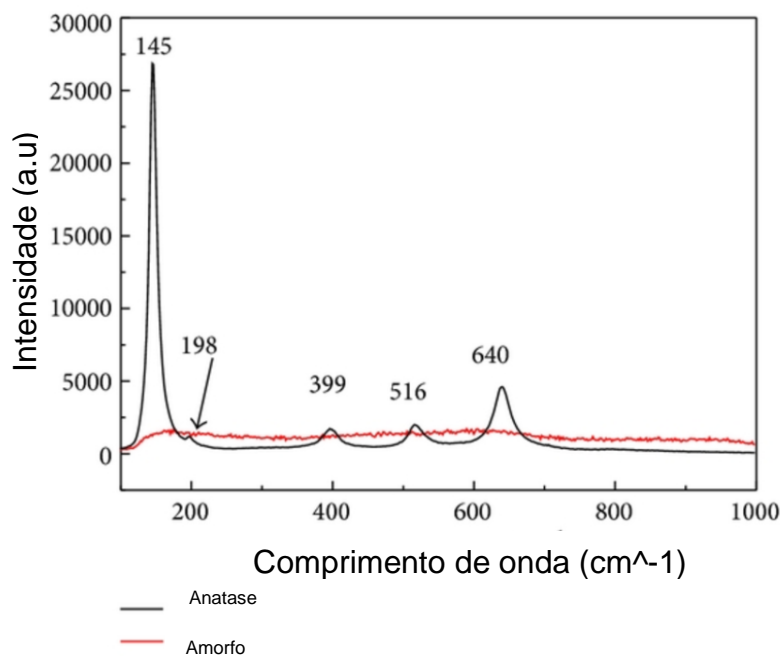


Figura 28 Espectroscopia Raman da fase Anatase e da fase amorfa [47]

A fase anatase apresenta bandas características em 150, 400, 500 e 650 cm^{-1} .

1.

Na Figura 30 são apresentados os espectros Raman da amostra de nanotubos obtida com e sem a etapa de tratamento térmico.

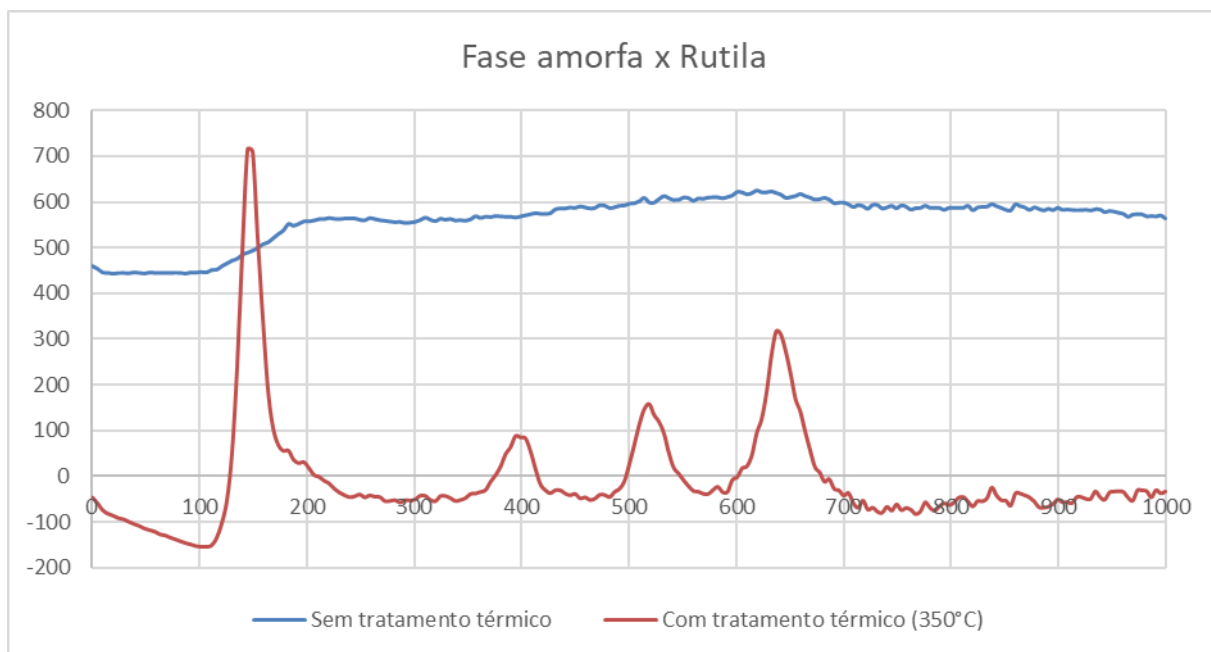


Figura 29 Espectroscopia Raman [Imagem do autor]

Nota-se que houve a mudança de fase evidenciado pela presença de bandas características da fase anatase em 145, 399, 516 e 640 cm^{-1} .

A partir deste estudo, verificou-se que o tratamento térmico realizado a temperatura de 350°C é efetivo para promover a mudança, do dióxido de titânio, da fase amorfa para a fase anatase.

4.4 Nanotubos vazados nas duas extremidades

A primeira tentativa foi realizada utilizando os parâmetros de acordo com os dados da literatura [41], porém os resultados não foram satisfatórios, pois não houve o destacamento do filme, e deste modo não foi possível realizar a caracterização do material. Acredita-se que não houve o crescimento adequado da primeira camada de nanotubos. Para contornar este problema, na segunda tentativa aumentou-se a voltagem e o tempo de processo de anodização para 80V e 20 minutos, mantendo em 10 minutos o tempo da segunda anodização, pois deste modo haveria um crescimento maior da primeira camada.

Houve, para esta condição, o descolamento do filme de nanotubos da placa de titânio, porém extremamente quebradiços e de difícil manuseio, impossibilitando,

novamente, a caracterização do material.

Na terceira tentativa foi utilizado um menor valor de tempo da segunda anodização, de 5 minutos, pois deste modo, esperava-se que a segunda camada cresceria com um comprimento menor, propiciando uma melhor cisão entre a camada que sofreu recozimento e a que não sofreu. Neste caso, foi possível destacar o filme de nanotubos da lâmina, mantendo a sua integridade e propiciando, também, um fácil manuseio do filme. Nas figuras 31(a) e 31(b) são apresentadas as imagens de MEV onde é possível observar a abertura das extremidades.

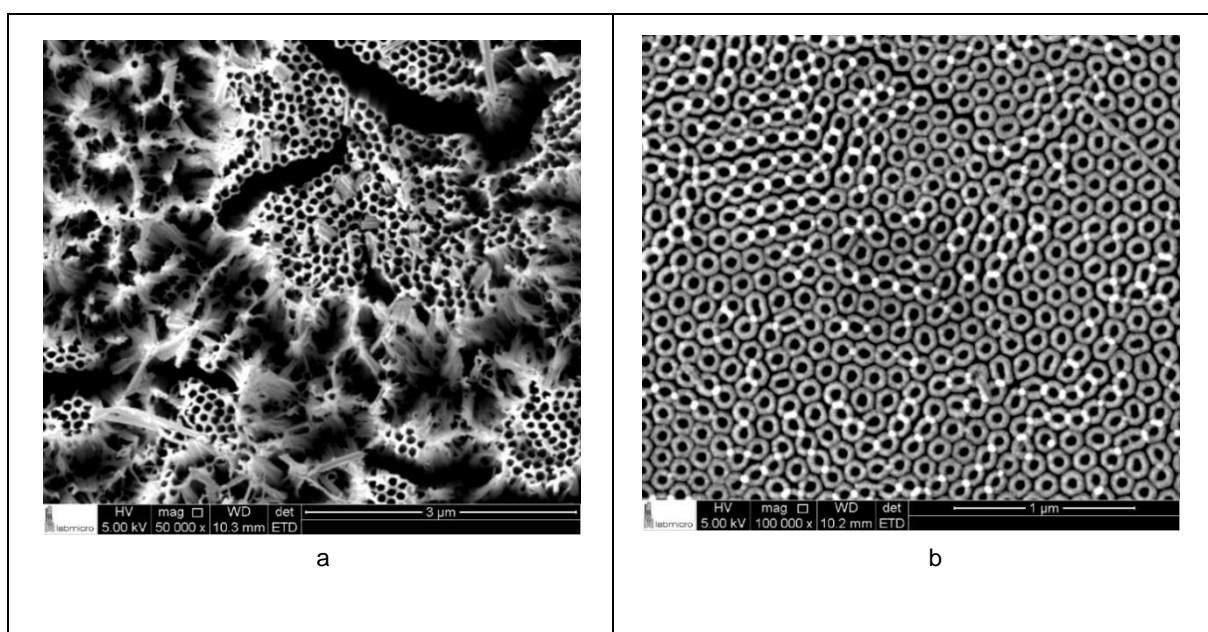


Figura 31(a) Vista superior dos nanotubos.(b) Vista inferior dos nanotubos [Imagem do autor]

Contudo, é possível observar na figura 31 (a) que as bocas superiores apresentaram um efeito chamado “grassing” [42]. Esse efeito ocorre pelo fato de as bocas do topo estarem mais tempo em contato com a solução fluorada apresentando, assim, um afunilamento no diâmetro das bocas e a formação de chumaços irregulares sobre ela. A Figura 31(b) representa a vista inferior dos nanotubos demonstrando o descolamento do filme de TiO_2 da placa de titânio assim como a abertura das mesmas.

Outra maneira de observar o destacamento do filme de TiO_2 da placa de titânio é a partir de análise de EDS.

Na Figura32 é apresentado o resultado da análise de EDS dos nanotubos de TiO_2 .

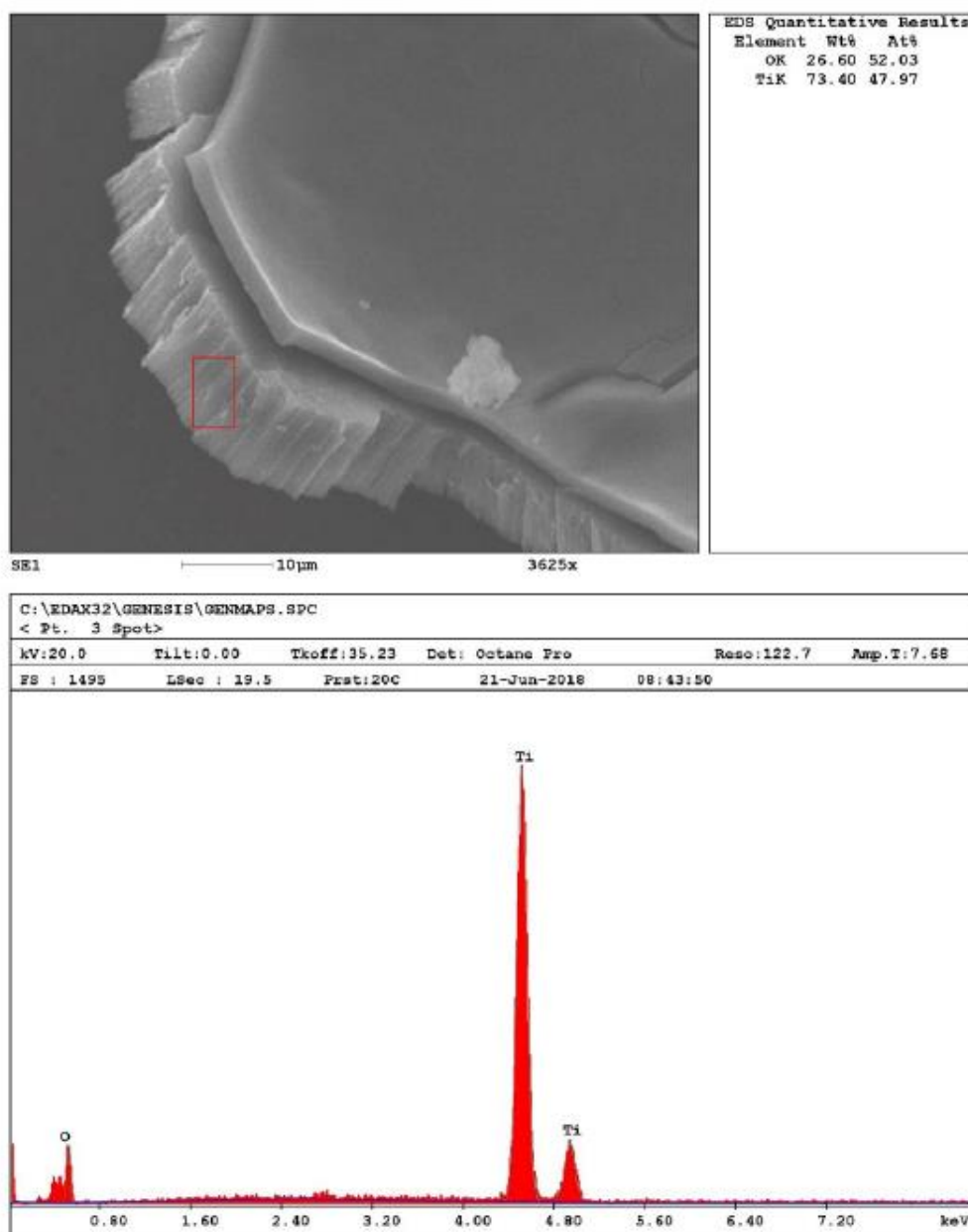


Figura 32 Análise de EDS dos nanotubos de TiO₂ [Imagem do autor]

A partir desta análise, denota-se que a composição média dos nanotubos apresenta, em porcentagem em massa, 73,4% de titânio e 26,6% de oxigênio. Observou-se que já uma proporção menor de oxigênio que o esperado para TiO₂, fato atribuído a o efeito do substrato de Ti Utilizando estes valores como parâmetro, foi caracterizada uma área da lâmina onde ocorreu o desprendimento dos nanotubos de TiO₂, evidenciada pela imagem a seguir:

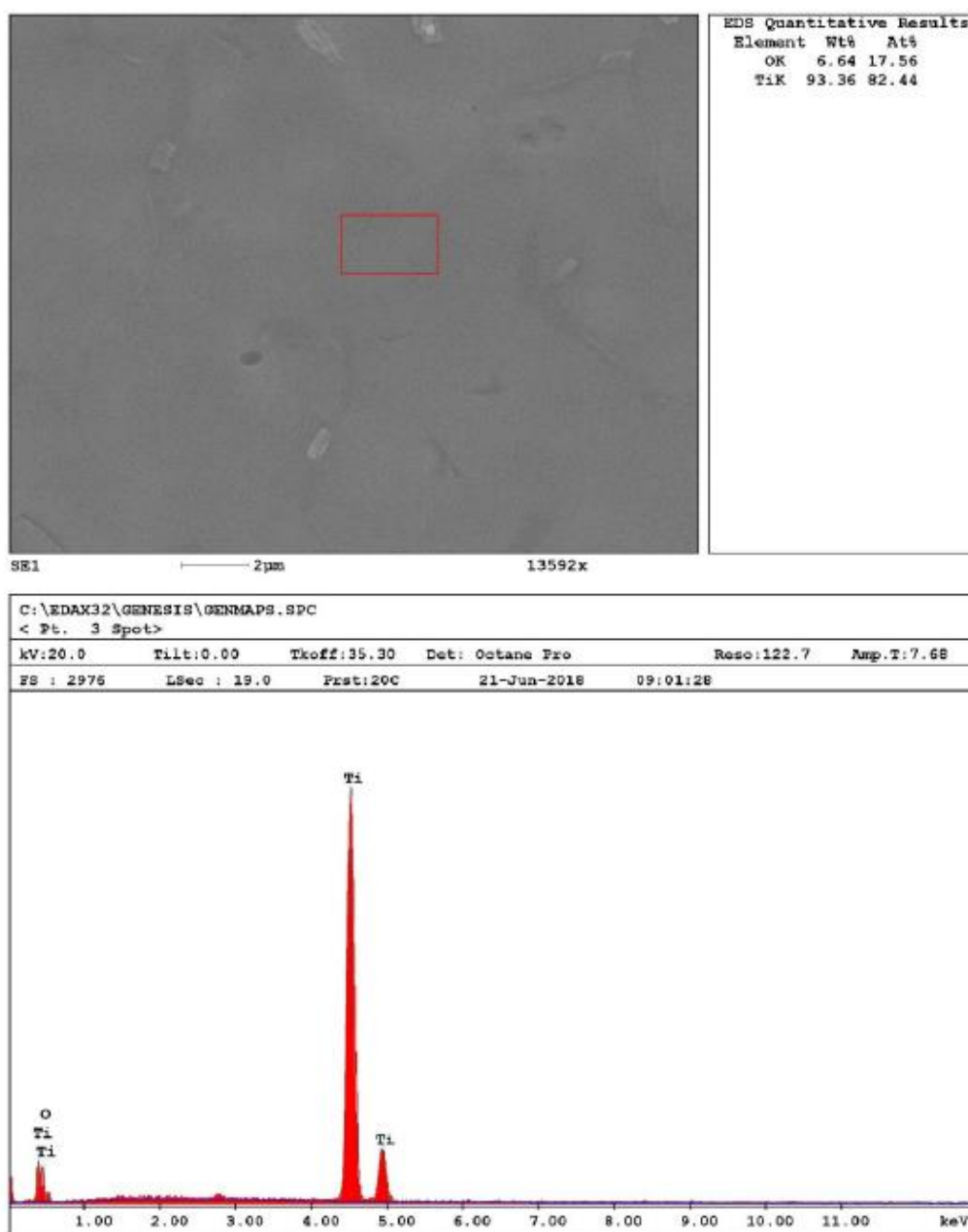


Figura 33 Análise de EDS da chapa de titânio [Imagem do autor]

A Figura 33 demonstra que ocorreu o cisalhamento dos nanotubos de TiO_2 de maneira eficiente, uma vez que se denota a grande presença de massa do elemento titânio (93,36%) conforme o esperado, assim como possíveis traços de oxigênio (6,64%), provavelmente provenientes de resquícios dos nanotubos como também do óxido nativo.

Corroborado o destacamento dos nanotubos de forma evitar o surgimento do fenômeno de “grassing” realizou-se uma quarta tentativa de destacamento. Para contornar este problema foram elaboradas algumas soluções para a quarta tentativa:

Diminuição do tempo da primeira anodização para evitar tal efeito para 3 minutos e aumento do tempo de tratamento térmico, para que haja uma maior percentagem de TiO_2 que sofra mudanças físico-químicas na estrutura.

Feitas estas alterações, a quarta tentativa comprovou ser a melhor maneira para se produzir os nanotubos, pois o efeito de grassing foi diminuído, houve um excelente destacamento do filme, assim como um fácil manuseio do mesmo, além da clara abertura das extremidades dos nanotubos. Na Figura 34 (a) e 34(b) são apresentadas as imagens de MEV da amostra obtida nessa etapa de estudo onde é possível observar os resultados do experimento.

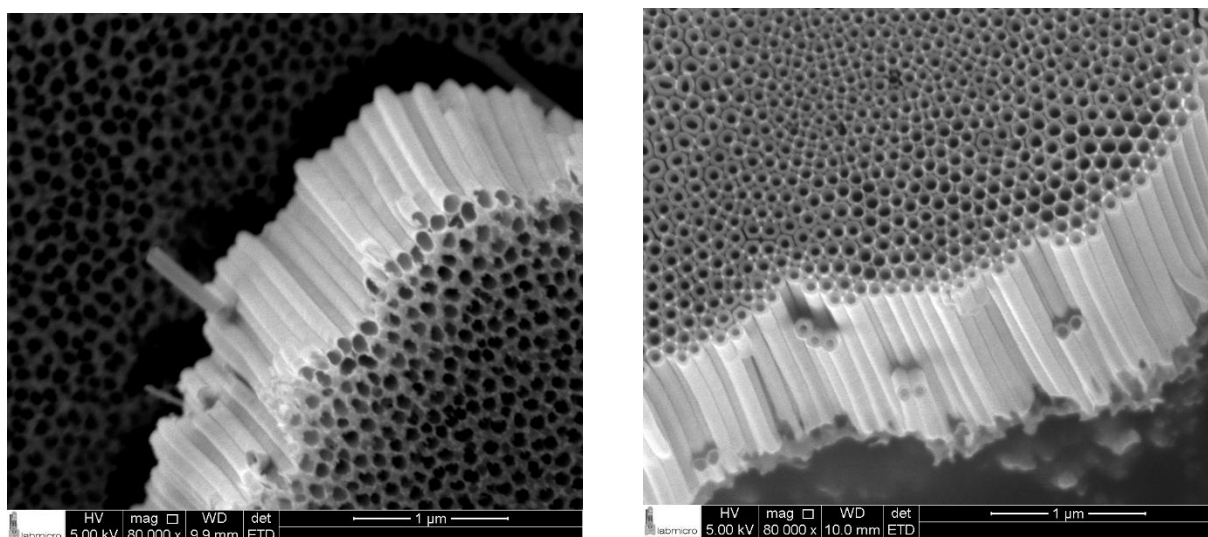


Figura 34 (a) Vista de topo dos nanotubos de TiO_2 referente a 4ª tentativa (b) Vista da base dos nanotubos de TiO_2 referente a 4ª tentativa [Imagem do autor]

4.5 Avaliação do Efeito Fotocatalítico

Para avaliar o efeito fotocatalítico das matrizes dos nanotubos de TiO_2 foi utilizado como indicador orgânico o azul de metileno. Essa escolha reside no fato do azul de metileno ser uma molécula orgânica ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), sendo degradada pelo efeito fotocatalítico além de apresentar uma coloração característica e conforme ocorre sua degradação, a tendência é que a tonalidade de azul diminua.

Desta maneira, para analisar o efeito do comprimento dos nanotubos na degradação do azul de metileno foram construídos dois dispositivos com diferentes tempos de anodização, um utilizando nanotubos de TiO_2 crescidos durante quinze minutos de anodização e outro de vinte minutos de anodização.

Os filmes de nanotubos tanto de quinze minutos quanto de vinte minutos de anodização sob tensão de 80V foram levadas para uma caracterização de MEV a fim de estudar o comprimento final dos nanotubos. Nas Figuras 35 e 36 são apresentados as imagens dos nanotubos obtidos.

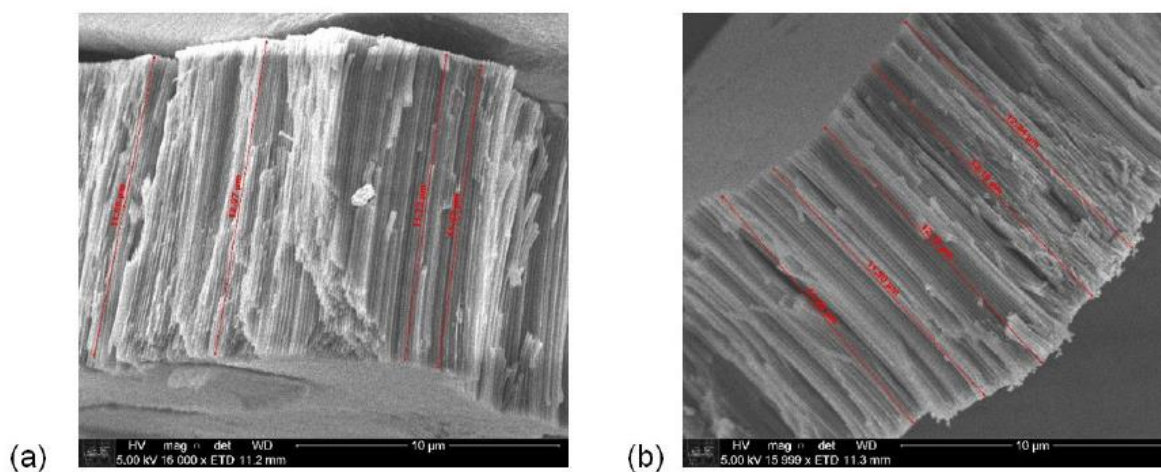


Figura 35 Nanotubos que sofreram anodização durante 15 minutos

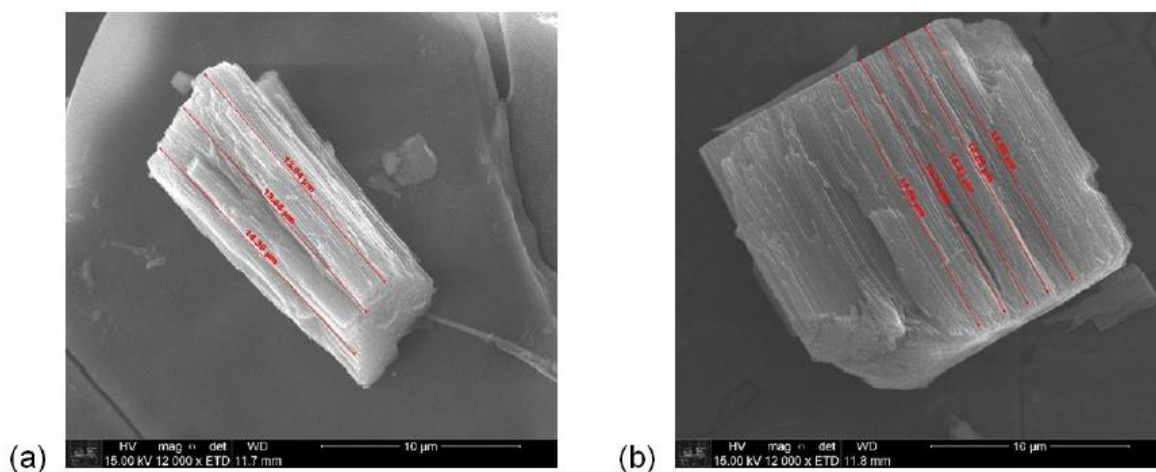


Figura 36 Nanotubos que sofreram anodização durante 20 minutos [Imagem do autor]

A partir das medidas obtidas a partir das imagens de MEV obteve-se para os nanotubos obtidos com 15 minutos de anodização um valor / comprimento médio de $11,85 \mu\text{m}$ e para o processo de 20 minutos um valor de comprimento médio de $14,50 \mu\text{m}$.

Outro fator que deve ser observado é o surgimento do efeito “grassing”
apontado anteriormente.

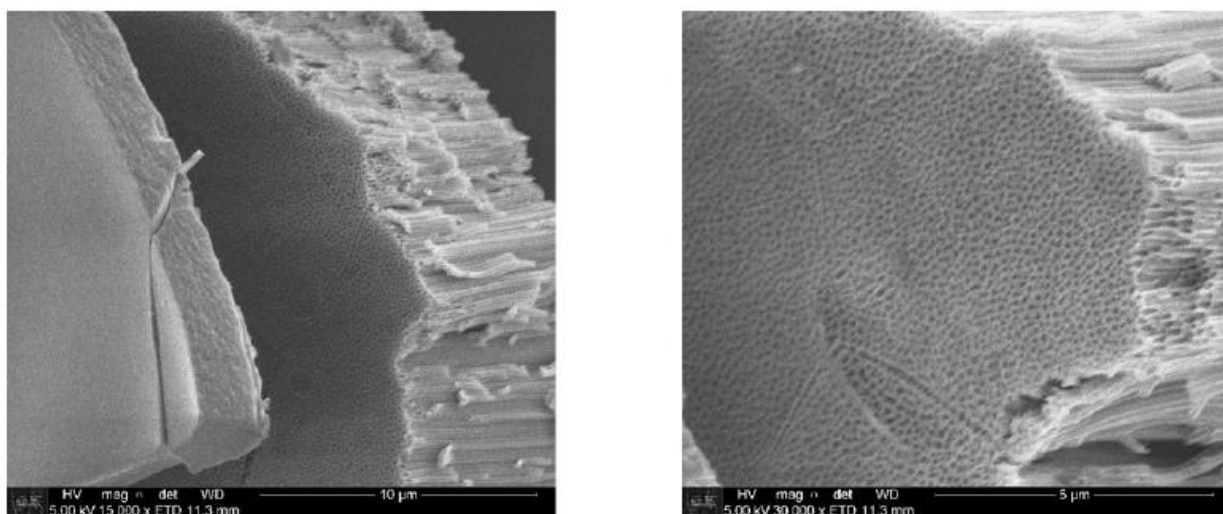


Figura 37 (a)Microscopia eletrônica de varredura de nanotubos de TiO_2 com 15 minutos de anodização com ampliação de 15000 vezes. (b)Microscopia eletrônica de varredura de nanotubos TiO_2 com 15 minutos de anodização com ampliação de 30000 vezes [Imagem do autor]

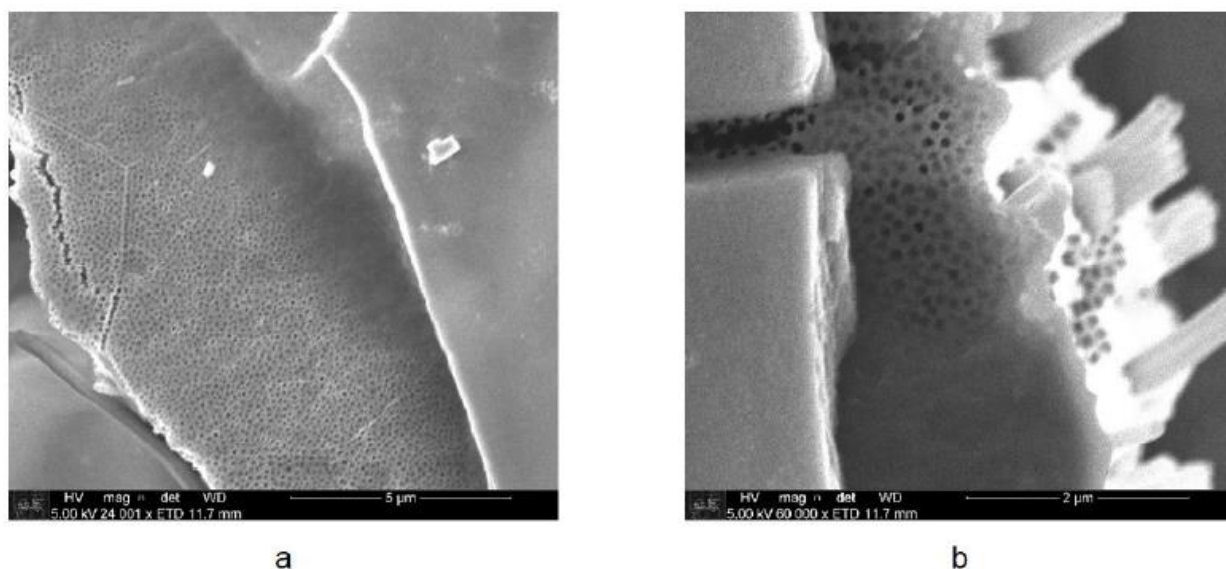


Figura 38 (a)Microscopia eletrônica de varredura de nanotubos de TiO_2 com 20 minutos de anodização com ampliação de 24000 vezes
(b)Microscopia eletrônica de varredura de nanotubos de TiO_2 com 20 minutos de anodização com ampliação de 60000 vezes [Imagem do autor]

Nas figuras 37(a) e 37(b) são apresentadas as imagens de MEV dos nanotubos que sofreram anodização durante quinze minutos, já as figuras 38(a) e 38(b), aos que sofreram anodização durante 20 minutos. Denota-se, como o esperado, que os nanotubos obtidos com um menor tempo de anodização não apresentam o fenômeno de “grassing”, ao contrário dos obtidos com um maior tempo de anodização. Por fim,

para analisar o efeito do comprimento dos nanotubos na degradação do azul de metileno foi realizada a análise de UV-Vis do azul de metileno. Na Figura 39 é apresentado o espectro de absorbância característica do azul de metileno [49].

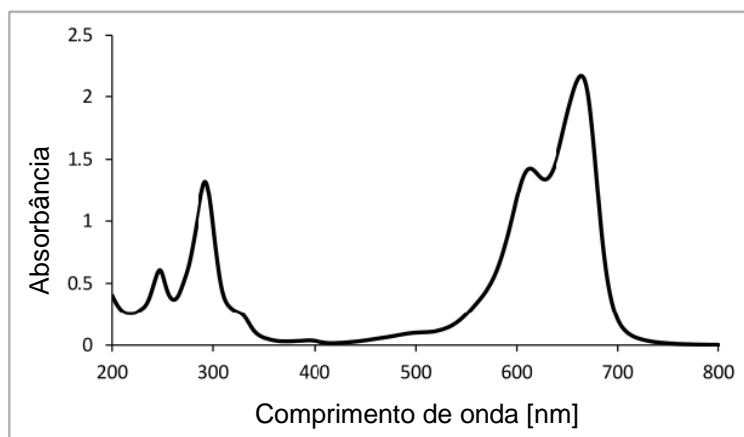


Figura 39 Curva de Absorbância típica do Azul de Metileno.[49]

Foram construídos dois dispositivos com diferentes tempos de anodização, um utilizando nanotubos de TiO_2 crescidos durante quinze minutos de anodização e outro de vinte minutos de anodização. Na Figura 40 são apresentados os espectros de UV-Vis do estudo de degradação de azul de metileno, pelos nanotubos obtidos com os diferentes tempos.

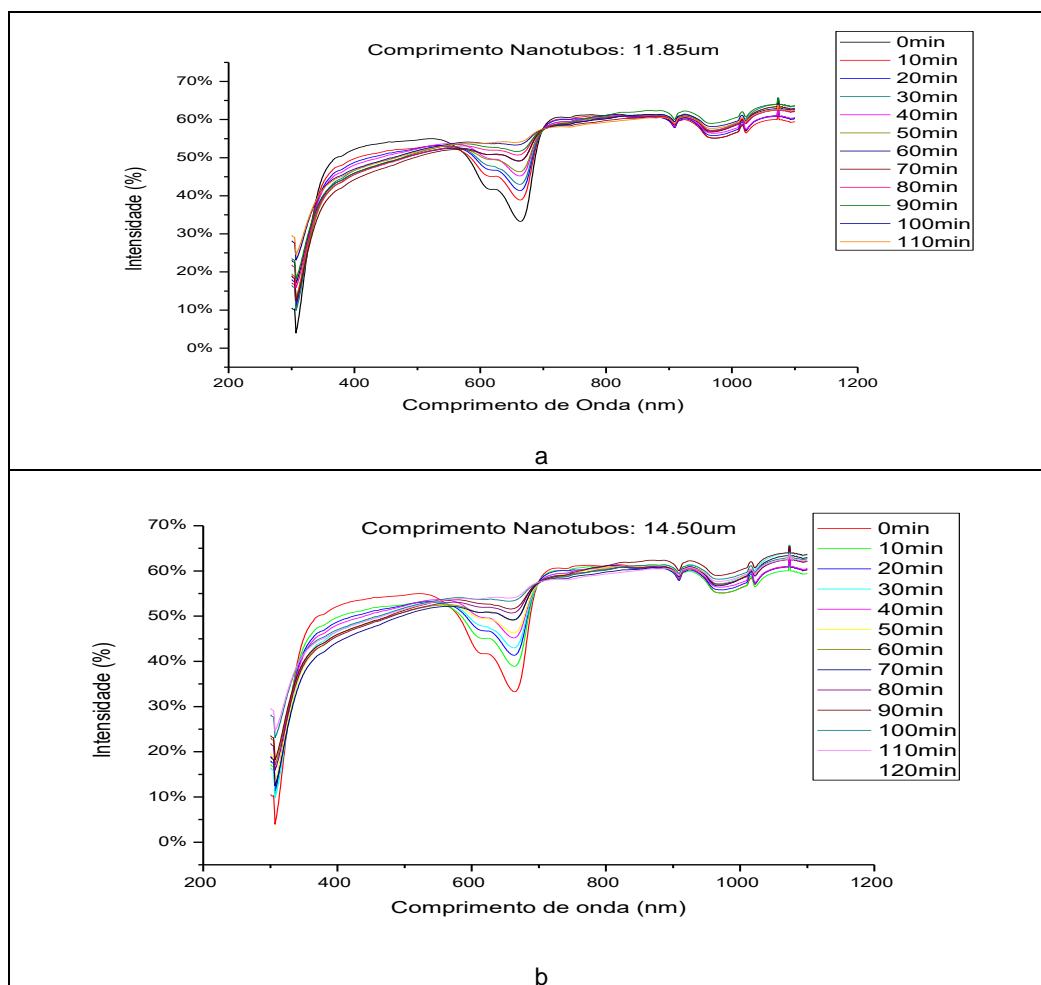


Figura 40 Curvas de Transmitância obtida com nanotubos de TiO₂ com (a) quinze e (b) vinte minutos de Anodização [Imagem do autor]

Denota-se que em ambos os gráficos se tem o espectro característico do azul de metileno (faixa de comprimento de onda entre 600nm-800nm) e que sobre o efeito da luz, conforme o aumento do tempo de exposição, ocorre a degradação do mesmo observado pelo o aumento da transmitância, evidenciando o efeito fotocatalítico dos nanotubos de TiO₂ conforme o esperado.

Para avaliar de maneira mais analítica o efeito fotocatalítico foi construído um gráfico onde é apresentado a diferença entre a intensidade no pico de 664 nm, da amostra padrão com a analisada, variando em um intervalo de tempo de 10 minutos, obtendo os seguintes gráficos:

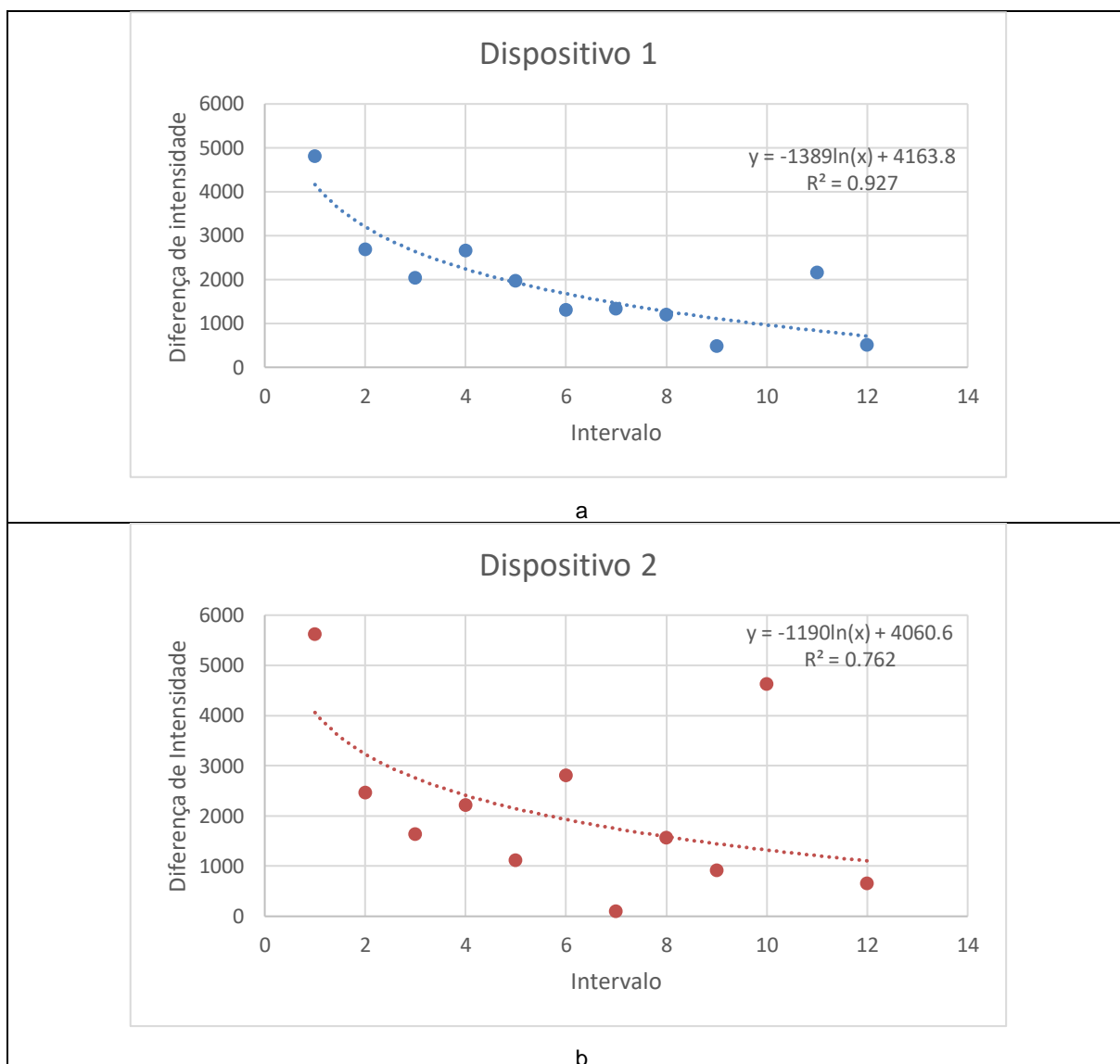


Figura 41 (a) Evolução da degradação do azul de metileno com NTs de TiO_2 com 15 minutos de anodização
 (b) Evolução da degradação do azul de metileno com NTs de TiO_2 com 20 minutos de anodização [Imagem do autor]

Com base nos dados fornecidos pelo gráfico 38(b), foi possível constatar que o efeito fotocatalítico foi mais acentuado nos nanotubos que sofreram vinte minutos de anodização, porém apresentou maior dispersão. Acredita-se que os nanotubos que cresceram durante 20 minutos de anodização apresentem a melhor eficácia, na degradação do azul de metileno, devido a um maior valor área superficial.

Contudo o efeito de grassing apresentando pode justificar a grande dispersão obtida na degradação do azul de metileno, visto que a degradação não necessariamente é homogênea.

5 Conclusão

De acordo com os objetivos iniciais deste trabalho de estudar os parâmetros essenciais na produção dos nanotubos e de montar um dispositivo fotocatalítico para avaliar a eficiência do dióxido de titânio, podemos concluir que conseguiu-se finalizar as duas etapas propostas, dominando a produção dos nanotubos de TiO_2 de forma reprodutiva e também dispositivo elaborado se demonstrou efetivo na caracterização do efeito fotocatalítico.

Em relação aos estudos da técnica de oxidação anódica, entendeu-se a influência dos principais parâmetros, voltagem e tempo de anodização, e entender como outro parâmetro, temperatura da solução anodizante, influem na morfologia final da matriz de nanotubos devido a utilização das técnicas de caracterização de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia EDS,

Dominada a técnica de oxidação anódica, comentada anteriormente, foi possível fabricar os nanotubos abertos nas duas extremidades de forma primorosa, possibilitando o destacamento do filme de TiO_2 da lâmina de titânio, abrindo a possibilidade para a montagem do dispositivo fotocatalítico, objetivo almejado inicialmente. Nesta etapa foi essencial o uso das técnicas de caracterização de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman além da espectroscopia EDS.

Através dos equipamentos de caracterização de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia UV-Vis, das técnicas de microfluídica e o conhecimento acumulado obtido graças ao entendimento de todos os processos anteriores, foi possível montar o dispositivo microfluídico de PDMS e utilizar tais conhecimentos com o objetivo de avaliar a propriedade fotocatalítica do material em questão além de poder entender como diferentes morfologias destes mesmos nanotubos influenciam na fotocatalise do material nanoestruturado.

Finalmente, este trabalho apresenta ideias para que seja possível a construção de dispositivos funcionais que se apropriem das propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio. Vale ressaltar que também há espaço para se utilizar toda a

infraestrutura debatida e aproveitá-las em outras aplicações de assuntos em voga no momento como sensores de gases, produção de hidrogênio e células solares

6 Estudos Futuros

Este estudo demonstrou a possibilidade de se construir um dispositivo fotocatalítico capaz de degradar moléculas orgânicas utilizando os nanotubos de dióxido de titânio.

Porém, há um grande gargalho tecnológico: A elevada energia de band-gap do TiO_2 ($E_g = 2.8\sim 3.5$ eV)

Este valor limita a viabilidade do uso de luz natural, uma vez que esta faixa se refere apenas à radiação UV no espectro solar. O espectro solar em um dia de verão sem nuvens ao meio-dia consiste em aproximadamente 50% de infravermelho (IR), 45% de luz visível (VIS) e apenas 5% de ultravioleta (UV)

A literatura demonstra que a criação de uma heteroestrutura de dióxido de titânio com Sulfato de molibdênio é possível que haja a diminuição a energia de band-gap do material, tornando factível absorver comprimentos de onda na faixa da luz visível, aumentando consideravelmente a eficácia do dispositivo.

Com isto, um próximo passo seria estudar o desenvolvimento e viabilidade da heteroestrutura de nanotubos de dióxido de titânio com sulfeto de molibdênio afim de diminuir o band-gap do material e como consequência, aumentando a eficiência do dispositivo fotocatalítico.

7 Referências

- [1] Ollis, D. F., E. Pelizzetti, and N. Serpone. "Photocatalysis: fundamentals and applications." *Serpone and E. Pellizzetti (eds.) John Wiley and Sons, New York* 603 (1989).
- [2] Byrne, John Anthony, et al. "A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection." *Molecules* 20.4 (2015): 5574-5615.
- [3] Nogueira, Raquel FP, and Wilson F. Jardim. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental." *Química nova* 21.1 (1998): 69-72.
- [4] Etacheri, Vinodkumar, et al. "Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 25 (2015): 1-29.
- [5] Periyat, Pradeepan, et al. "Improved high-temperature stability and sun-light-driven photocatalytic activity of sulfur-doped anatase TiO₂." *The Journal of Physical Chemistry C* 112.20 (2008): 7644-7652.
- [6] Carp, Oana, Carolien L. Huisman, and Armin Reller. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide." *Progress in solid state chemistry* 32.1-2 (2004): 33-177.
- [7] Samat, M. H., et al. "Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO₂." *Results in physics* 6 (2016): 891-896.
- [8] Di Paola, Agatino, Marianna Bellardita, and Leonardo Palmisano. "Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst." *Catalysts* 3.1 (2013)
- [9] Ceresa, Emiliano Mello, Leo Burlamacchi, and Mario Visca. "An ESR study on the photoreactivity of tio 2 pigments." *Journal of Materials Science* 18.1 (1983): 289-294.
- [10] Park, Jin-Koo, Jong-Kil Kim, and Ho-Kun Kim. "TiO₂–SiO₂ composite filler for thin paper." *Journal of Materials Processing Technology* 186.1-3 (2007): 367-369.
- [11] Montazer, Majid, and Samira Seifollahzadeh. "Enhanced self-cleaning, antibacterial and UV protection properties of nano TiO₂ treated textile through enzymatic pretreatment." *Photochemistry and photobiology* 87.4 (2011): 877-883.
- [12] Serpone, Nick, Daniele Dondi, and Angelo Albini. "Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products." *Inorganica chimica acta* 360.3 (2007): 794-802.

- [13] Murugan, R., and C. Ganesh Ram. "Energy efficient drinking water purification system using TiO₂ solar reactor with traditional methods." *Materials Today: Proceedings* 5.1 (2018): 415-421.
- [14] Madian, Mahmoud, Alexander Eychmüller, and Lars Giebeler. "Current advances in TiO₂-based nanostructure electrodes for high performance lithium ion batteries." *Batteries* 4.1 (2018)
- [15] Shalini Reghunath, Dephan Pinheiro, Sunaja Devi KR, "A review of hierarchical nanostructures of TiO₂: Advances and applications", *Applied Surface Science Advances*, Volume 3, (2021)
- [16] Iijima, Sumio. "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature* 354.6348 (1991): 56-58.
- [17] Mor, Gopal K., et al. "A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90.14 (2006): 2011-2075.
- [18] Tan, Lee Kheng, et al. "Transparent, well-aligned TiO₂ nanotube arrays with controllable dimensions on glass substrates for photocatalytic applications." *ACS applied materials & interfaces* 2.2 (2010): 498-503.
- [19] Mura, Francesco, et al. "Stable TiO₂ nanotube arrays with high UV photoconversion efficiency." *Electrochimica Acta* 55.7 (2010): 2246-2251.
- [20] Kuang, Daibin, et al. "Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sensitized solar cells." *ACS nano* 2.6 (2008): 1113-1116.
- [21] García-Fernández, Irene, et al. "Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: a study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix." *Catalysis today* 240 (2015): 30-38.
- [22] Fujishima, Akira, and Kenichi Honda. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *nature* 238.5358 (1972): 37-38.
- [23] Xu, Qunying, and Marc A. Anderson. "Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO₂ and ZrO₂ xerogels." *Journal of the American Ceramic Society* 77.7 (1994): 1939-1945.
- [24] Feinle, A., Elsaesser, M.S., Hüsing, N.: Sol-gel synthesis of monolithic materials with hierarchical porosity. *Chem. Soc. Rev.* (2016)

- [25] Hong, Inkwon. "VOCs degradation performance of TiO₂ aerogel photocatalyst prepared in SCF drying." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 12.6 (2006): 918-925.
- [26] Zhang, Yabin, et al. "Mullite fibres prepared by sol–gel method using polyvinyl butyral." *Journal of the European Ceramic Society* 29.6 (2009): 1101-1107.
- [27] Chen, Jian-Feng, et al. "Synthesis of nanoparticles with novel technology: high-gravity reactive precipitation." *Industrial & engineering chemistry research* 39.4 (2000): 948-954.
- [28] Zhou, Minghua, et al. "Spray-hydrolytic synthesis of highly photoactive mesoporous anatase nanospheres for the photocatalytic degradation of toluene in air." *Applied Catalysis B: Environmental* 89.1-2 (2009): 160-166.
- [29] Imhof, Arnout, and David J. Pine. "Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating." *Advanced Materials* 10.9 (1998): 697-700.
- [30] Ullattil, Sanjay Gopal, and Pradeepan Periyat. "Sol-gel synthesis of titanium dioxide." *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*. Springer, Cham, (2017). 271-283.
- [31] Schubert, Ulrich. "Chemical modification of titanium alkoxides for sol–gel processing." *Journal of Materials Chemistry* 15.35-36 (2005): 3701-3715.
- [32] Chen, Xiaobo, and Samuel S. Mao. "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications." *Chemical reviews* 107.7 (2007): 2891-2959.
- [33] Andersson, Martin, et al. "Preparation of nanosize anatase and rutile TiO₂ by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.41 (2002): 10674-10679.
- [34] Chae, Seung Yong, et al. "Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films." *Chemistry of Materials* 15.17 (2003): 3326-3331.
- [35] Cot, F., et al. "Preparation and characterization of colloidal solution derived crystallized titania powder." *Journal of the European ceramic society* 18.14 (1998): 2175-2181.

- [36] Yang, Juan, Sen Mei, and J. M. F. Ferreira. "Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols." *Materials Science and Engineering: C* 15.1-2 (2001): 183-185.
- [37] Li, Xiao-Lin, et al. "Near monodisperse TiO₂ nanoparticles and nanorods." *Chemistry—A European Journal* 12.8 (2006): 2383-2391.
- [38] Xu, Jian, Jian-Ping Ge, and Ya-Dong Li. "Solvochemical synthesis of monodisperse PbSe nanocrystals." *The Journal of Physical Chemistry B* 110.6 (2006): 2497-2501.
- [39] Wang, Xun, et al. "A general strategy for nanocrystal synthesis." *Nature* 437.7055 (2005): 121-124.
- [40] Fraga, Tiago Marques. *Produção de nanotubos de TiO₂ visando sua aplicação em células solares*. Diss. Universidade de São Paulo, 2012.
- [41] Choi, Jongmin, et al. "Facile fabrication of aligned doubly open-ended TiO₂ nanotubes, via a selective etching process, for use in front-illuminated dye sensitized solar cells." *Chemical Communications* 48.70 (2012): 8748-8750.
- [42] Kim, Doohun, Andrei Ghicov, and Patrik Schmuki. "TiO₂ Nanotube arrays: Elimination of disordered top layers ("nanograss") for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells." *Electrochemistry Communications* 10.12 (2008): 1835-1838.
- [43] Pelegrini, Marcus Vinícius. *Estudo de materiais piezoelétricos da família III-V obtidos por sputtering reativo visando sua aplicação em sensores e MEMS*. Diss. Universidade de São Paulo, 2010.
- [44] Regonini, Domenico. *Anodised TiO₂ nanotubes: synthesis, growth mechanism and thermal stability*. Diss. University of Bath, 2008.
- [45] Ferreira, Ivete Vasconcelos Lopes, and Luiz Antonio Daniel. "Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário." *Engenharia Sanitária e Ambiental* 9 (2004): 335-342.
- [46] Costa, Ana Cristina F. Melo, et al. "Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂." *Cerâmica* 52.324 (2006): 255-259.
- [47] Patel, Radhen B. *A Unified Visual-haptic Fingertip Sensor for Advanced Robot Dexterity*. Diss. University of Colorado at Boulder, 2019.
- [48] Zhang, Qiang, et al. "Anodic oxidation synthesis of one-dimensional TiO₂ nanostructures for photocatalytic and field emission properties." *Journal of Nanomaterials* 2014 (2014).

[49] Martínez Hernández, A. *Degradación de azul de metileno y 4-clorofenol por fotocátalisis con luz ultravioleta, utilizando TiO₂ como catalizador*. Diss. Tesis para optar el Grado De Ingeniero Químico, 2010.