



UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Juliano Carvalho Cardoso

ELETRODOS NANOESTRUTURADOS DE TiO₂
APLICADOS NA DEGRADAÇÃO
FOTOELECTROCATALÍTICA DE AMINAS AROMÁTICAS E
DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO FOTOVOLTAICO
DE TiO₂ / Sb₂S₃ / P3HT

Araraquara
2011

JULIANO CARVALHO CARDOSO

**ELETRODOS NANOESTRUTURADOS DE TiO₂ APLICADOS NA
DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE AMINAS
AROMÁTICAS E DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO
FOTOVOLTAICO DE TiO₂ / Sb₂S₃ / P3HT**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Doutor
em Química.

Orientadora: Maria Valnice Boldrin Zanoni

**Araraquara
2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

C268e Cardoso, Juliano Carvalho
Eletrodos nanoestruturados de TiO_2 aplicados na
degradação fotoeletrocatalítica de aminas aromáticas e
desenvolvimento de dispositivo fotovoltaico de $\text{TiO}_2 / \text{Sb}_2\text{S}_3$
/ P3HT / Juliano Carvalho Cardoso. – Araraquara : [s.n],
2011
171f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Maria Valnice Boldrin Zanoni

1. Nanotubos de TiO_2 . 2. Aminas aromáticas.
3. Nanopartículas de Sb_2S_3 . 4. Célula solar. I. Título.

JULIANO CARVALHO CARDOSO

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 04 de novembro de 2011.

BANCA EXAMINADORA



Prof.ª Dr.ª Maria Valnice Boldrin (Orientadora)
Instituto de Química - UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno
Instituto de Química - UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza
Instituto de Química - USP, São Carlos



Prof.ª Dr.ª Christiane de Arruda Rodrigues
Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP, São Paulo



Prof.ª Dr.ª Simone Stulp
Centro Universitário Univates - UNIVATES, Lajeado - RS

Para realizar grandes conquistas, devemos não apenas agir, mas também sonhar; não apenas planejar, mas também acreditar."

Anatole France

**Aos meus pais, Wilson e Edma,
à minha irmã Janaína**

“Para conhecermos os amigos é necessário passar pelo sucesso e pela desgraça. No sucesso, verificamos a quantidade e, na desgraça, a qualidade.”

Confúcio

A Tânia pelo apoio, dedicação, compartilhamento e a presença nesta conquista.

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dr^a. Maria Valnice, pela orientação, incentivo, otimismo e confiança depositado em mim, a sua ajuda foi fundamental para a minha evolução pessoal e profissional.

Ao professor Craig A. Grimes, pela oportunidade de poder trabalhar em seu grupo de pesquisa e por todos os conhecimentos adquiridos durante o estágio na Pennsylvania State University.

Ao incondicional apoio da minha família em todas as minhas decisões tomadas.

À Tânia Ramires, mulher que me suporta e me atura, me fortalece e me inspira, me encoraja e me estimula, um simples obrigado seria muito pouco para expressar o quão grato eu sou por você estar presente em minha vida.

Os professores Nelson R. Stradiotto, Hideko Yamanaka e Maria Del Pilar Taboada Sotomayor pela convivência, amizade e discussões de trabalhos.

To Dr. Gopal Mor for the mobility measurements, discussions concerning solar cells and friendship.

Ao Instituto de Química pela oportunidade oferecida.

A todos os integrantes do grupo do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica pela convivência diária.

Aos companheiros de Grimes Group pelo suporte e paciência no estágio realizado.

Ao FBI por ter me proporcionado o meu maior susto neste estágio na PENN STATE.

A todos os membros do apartamento: Magno, Émerson, João Batista, Luciano, Talal “Britadeira” e João que proporcionaram momentos memoráveis, os meus mais sinceros agradecimentos.

Aos amigos de State College – PA: Rodrigão, Gustavo, Bernardo, Daniel, Laura, Renata, Flávia, Renato, Lisa, Lara pela convivência, ajuda, cooperação e amizade nos EUA.

Aos companheiros: Jose, Jack e Johnnie pela companhia em todos os momentos de pouca inspiração e nas celebrações.

A agência de fomento FAPESP, processo n° 2007/07313-3 pela bolsa de doutorado concedida.

A agência de fomento CNPq, processo n° 201498/2009-0 pela bolsa de doutorado sanduíche concedida.

Ao pessoal de serviços de manutenção, de infra-estrutura, oficina mecânica e vidraria, pela colaboração silenciosa e indireta.

Aos funcionários do Instituto de Química de Araraquara.

Enfim, a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, me auxiliaram.

CURRICULUM VITAE

Formação acadêmica

Mestrado em Físico-Química

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, Campo Grande, MS; 2004-2006

Graduação em Bacharelado com atribuições em Química Tecnológica.

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, UFMS, Campo Grande, MS; 2000-2003

Produção Bibliográfica

Artigos publicados em periódicos

1. BRUGNERA, M. F.; RAJESHWAR, K.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, p. 569-575, 2010.
 2. CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Structural Effects of Nanotubes, Nanowires, and Nanoporous Ti/TiO₂ Electrodes on Photoelectrocatalytic Oxidation of 4,4-Oxydianiline. **Separation Science and Technology**, v. 45, p. 1628-1636, 2010.
 3. CARDOSO, J. C.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis. B, Environmental**, v. 99, p. 96-102, 2010.
 4. ESBENSHADE, J. L.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Removal Of Sunscreen Compounds From Swimming Pool Water Using Self- Organized TiO₂ Nanotubular Array Electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry**, v. 214, p. 257-263, 2010.
 5. ARAÚJO, T. A.; CARDOSO, J. C.; BARBOSA, A. M. J.; FERREIRA, V. S. Influence of the surfactant bromide of cetyltrimethyl ammonium in the determination of chlorogenic acid in instant coffee and mate tea samples. **Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces**, v. 73, p. 408-414, 2009.
 6. CARDOSO, J. C.; ARMONDES, B. M. L.; ARAUJO, T. A.; RAPOSO JR, J. L.; POPPI, N. R.; FERREIRA, V. S. Determination of 4-methylbenzilidene camphor in sunscreen by square wave voltammetry in media of cationic surfactant. **Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces**, v. 85, p. 301-307, 2007.
 7. CARDOSO, J. C; ARMONDES, B. M. L.; FERREIRA, V. S. Simultaneous electrochemical determination of three sunscreens using cetyltrimethylammonium bromide. **Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces**, p. 34, 2007.
-

Produção técnica

Processos ou técnicas

1. ZANONI, M. V. B.; PASCHOAL, F. M. M.; CARDOSO, J. C.; GUARALDO, T. T. **Processo de Tratamento de Efluentes Têxteis por Oxidação Fotoeletrocatalítica e Respectivo Eletrodo Semicondutor de Ti/TiO₂**. 2011.

Trabalhos submetidos

1. Juliano C. Cardoso, Michelle F. Brugnera e Maria Valnice Boldrin Zanoni. **“PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS DE NANOTUBOS DE TiO₂ AUTO ORGANIZADOS NA REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS”**, submetido como capítulo de ebook.
2. Grimes, A. C.; Cardoso, J. C.; Feng, X.; Zha, C.; Shao, S.; Komarneni, S.; Zanoni, M. V. B.; Bao, N. **"Fabrication of Coaxial TiO₂/Sb₂S₃ Nanowire Hybrids for Nanostructured Organic-Inorganic Thin Film Photovoltaics"**. Submetido ao Journal of American Chemical Society

Apresentação de Trabalho

1. CARDOSO, J. C.; BRUGNERA, M. F.; ESBENSHADE, J. L.; ZANONI, M. V. B. **Materiais nanotubulares de TiO₂ aplicados na degradação fotoeletrocatalítica de poluentes orgânicos de interesse ambiental**. (Apresentação de Trabalho/Simpósio) XVIII SIBEE, 2011.
 2. CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. **Fabrication of nanotubes, nanowires and nanoparticles of Ti/TiO₂ electrodes and their photoelectrocatalytic properties for aromatic amines degradation**. (Apresentação de Trabalho/Encontro) 219th ECS, 2011.
 3. CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. **Preparação e caracterização de eletrodos de nanotubos de TiO₂ para a degradação de amins aromáticas**. (Apresentação de Trabalho/Simpósio) XVII SIBEE, 2009.
 4. CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. **Preparation and characterization photoelectrochemistry of nanotubes of Ti/TiO₂**. (Apresentação de Trabalho/Congresso) EAAOP2, 2009.
 5. CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. **Effect of structure of nanotubes, nanowires and nanoporous of Ti/TiO₂ electrodes on photoelectrocatalytic activity for the degradation of 4,4- oxydianiline**. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra) VII SBPMat, 2008.
 6. CARDOSO, J. C.; ARMONDES, B. M. L.; FERREIRA, V. S. **Determinação polarográfica de Benzofenona-3, 4-metilbenzilideno cânfora e metóxicinamato de octila em meio micelar**. (Apresentação de Trabalho/Congresso) SBQ, 2005.
-

7. CARDOSO, J. C.; ARMONDES, B. M. L.; FERREIRA, V. S. **Determinação eletroanalítica de 4-metilbenzilideno cânfora em protetores solares.** (Apresentação de Trabalho/Simpósio) XV SIBEE, 2005.
 8. CARDOSO, J. C.; ARMONDES, B. M. L.; FERREIRA, V. S. **Determinação simultânea de filtros solares por voltametria de onda quadrada.** (Apresentação de Trabalho/Simpósio) XV SIBEE, 2005.
 9. CARDOSO, J. C.; FERREIRA, V. S. **Determinação polarográfica do 4-metilbenzilideno cânfora em amostras de protetores solares.** (Apresentação de Trabalho/Congresso) SBQ, 2004.
-

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos o desenvolvimento de estruturas nanotubulares auto organizadas de dióxido de titânio (TiO_2) preparadas pela técnica de oxidação eletroquímica utilizando eletrólito não aquoso na presença de íons fluoreto. Sob condições otimizadas de anodização: 30V por 50 horas nanotubos altamente alinhados, perpendiculares à superfície metálica de titânio metálico, foram produzidas. As caracterizações destas superfícies foram realizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-X e voltametria de varredura linear. Outras estruturas tais como nanofios e nanoporos de TiO_2 foram sintetizadas e estes materiais foram utilizados para promover a degradação fotoeletrocatalítica de seis aminas aromáticas. Os resultados obtidos mostram que os nanotubos de TiO_2 promovem com grande eficiência na degradação e mineralização de todos os compostos avaliados com quase 100% de rendimento em menos de 3 horas de reação. Ensaio em cromatografia líquida de alta eficiência revelam a formação de subprodutos gerados durante este tratamento, entretanto, todos estes produtos são degradados ao final do processo. Outros poluentes emergentes tais como filtros solares foram submetidos ao mesmo tratamento e as respostas alcançadas revelam uma eficiência no tratamento satisfatória, indicando assim, a versatilidade do sistema de tratamento.

A segunda parte deste trabalho consistiu na produção de células solares baseando-se na investigação de heterojunções de nanofios de TiO_2 / P3HT (poli(3-hexil tiofeno)) como camadas ativas em dispositivos fotovoltaicos híbridos. Entre estas camadas foi depositada partículas de sulfeto de antimônio (Sb_2S_3) no propósito de aumentar a fotoeficiência em virtude da absorção na região do visível. Esta deposição foi realizada através do processo de deposição em banho químico a baixas temperaturas por um período de 4 horas. Como eletrodos, foram utilizados o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e ouro (Au). A deposição dos nanofios de TiO_2 foi realizada através do método hidrotérmico, enquanto, aqueles de P3HT foram obtidos a partir de uma solução de 1,2-diclorobenzeno. As caracterizações elétricas e espectroscópicas indicaram uma percentagem de 76% de IPCE (índice de eficiência de fotocorrente). A infiltração do polímero entre as camadas de nanofios de TiO_2 e Sb_2S_3 levou a obtenção de um dispositivo fotovoltaico de considerável estabilidade e de eficiência de fotoconversão de 4,7%.

ABSTRACT

Here we report the development of self-organized structures of titanium dioxide (TiO₂) nanotubes prepared by an electrochemical oxidation technique using non-aqueous electrolyte in the presence of fluoride ions. Under optimized conditions of anodizing, 30V for 50 hours, highly aligned nanotubes perpendicular to the surface of metallic titanium were produced. The surfaces of these were characterized using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and linear sweep voltammetry. Other structures such as nanowires and TiO₂ nanoparticles were synthesized and these materials were used to promote the photoelectrocatalytic degradation of six aromatic amines. The results show that TiO₂ nanotubes very efficiently promote the degradation and mineralization of all compounds evaluated with almost 100% efficiency in less than 3 hours of reaction. Tests on high performance liquid chromatography revealed the formation of by-products generated during this treatment; however, all these products are degraded by the end of the process. Other emerging pollutants such as endocrine disruptors and sunscreens underwent the same treatment and resulted in satisfactory treatment effectiveness, indicating the versatility of the treatment system.

The second part of this work was the production of solar cells based on heterojunctions investigation of TiO₂ nanowires / P3HT (poly (3-hexyl thiophene)) as active layers in hybrid photovoltaic devices. Between layers were deposited particles of antimony sulfide (Sb₂S₃) in order to increase photoefficiency due to absorption in the visible region. This deposition was made through the process of chemical bath deposition at low temperatures for a period of 4 hours. Electrodes used were tin oxide doped with fluorine (FTO) and gold (Au). The deposition of TiO₂ nanowires was performed using the hydrothermal method, while those of P3HT were obtained from a solution of 1,2-dichlorobenzene. The electrical and spectroscopic characterizations indicate a percentage of 76% IPCE (incident photon to charge carrier efficiency). The infiltration of the polymer between the layers of TiO₂ nanowires and Sb₂S₃ led to obtaining a photovoltaic device of considerable stability and photoconversion efficiency of 4.7%.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação do transporte de elétrons através de estruturas: (A) nanoparticuladas e (B) nanotubulares de TiO_2 . 28
- Figura 2 - Esquema da evolução de um conjunto de nanotubos, onde: (a) formação da camada de óxido ou camada de barreira (b) formação de pits sobre a camada de óxido, (c) o crescimento dos pits em forma de poros (d) Parte metálica entre os poros e de campo dissolução e (e) nanotubos totalmente desenvolvido e a vista superior correspondente. 32
- Figura 3 - Esquema representativo de um semiconductor sob irradiação ultravioleta. BV= banda de valência e BC= banda de condução 34
- Figura 4 - Representação esquemática de um sistema de reator fotoeletrocatalítico usando um semiconductor tipo n sob irradiação de luz UV de $\lambda < 380$ nm. 36
- Figura 5 - (a) condição de curto-circuito, onde sob iluminação os portadores fotogerados são transportados até os contatos; (b) em condição de circuito aberto, onde a corrente registrada é nula; (c) em polarização reversa e (d) em polarização direta ($V > V_{oc}$). 49
- Figura 6 - Esquema de montagem do dispositivo fotovoltaico geral. 50
- Figura 7 - Esquema de formação do par elétron-buraco (“electron-hole”), após absorção de fótons de energia igual ou superior à energia de gap do semiconductor orgânico. D representa a camada doadora de elétrons e A, aceptora de elétrons. 51
- Figura 8 - Curva de retificação característica de uma célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação. 51
- Figura 9 - Efeito das resistências R_s e R_{sh} na forma da curva J-V. 53
- Figura 10 - Representação dos mecanismos de conversão e de perda que ocorrem simultaneamente em uma célula fotovoltaica. 55
- Figura 11 - Cadeia principal do PEDOT. 57
- Figura 12 - Interação entre PEDOT (polímero mostrado abaixo) e PSS. 58
- Figura 13 - Reator fotoeletroquímico 65
- Figura 14 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas para amostras de TiO_2 na forma (A) nanotubular sob 30V e 50 horas e calcinação a 450°C e (B) nanofios sob anodização a 30V e 20 horas e calcinação a 450°C e (C) nanoporos obtido pelo método sol-gel; 73
- Figura 15 - Difractogramas de raio-X para amostras de TiO_2 na forma de nanotubos auto organizados e nanoporos nas seguintes condições: (A) placa de Ti polido; (B) NT 1(B); (C) NT 2(C); (D) NT 3(D); (E) NT 4(E); (F) NT 5(F); (G) NT 6(G); (H) NT 7(H) e (I) NP 9(J). 75
-

- Figura 16 - Difratoograma de raio-X para amostras de nanotubos de TiO₂ auto organizados em eletrólito de suporte glicerol/água/NH₄F aplicando-se 20V por 5 horas, onde: (B) NT 2(C) e (C) NT 1(B). 77
- Figura 17 - Difratoograma de raio X para amostras de nanotubos de TiO₂ auto organizados em eletrólito de suporte glicerol/água/NH₄F aplicando-se 20V por 20 horas, onde: (B) NT 3(D) e (C) NT 4(E). 78
- Figura 18 - Difratoograma de raio X para amostras de nanotubos de TiO₂ auto organizados em eletrólito de suporte glicerol/água/NH₄F aplicando-se 30V por 50 horas, onde: (B) NT 6(G) e (C) NT 5(F). 79
- Figura 19 - Difratoograma de raio X para amostras de nanotubos de TiO₂ auto organizados em eletrólito de suporte glicerol/água/NH₄F aplicando-se 30V e calcinado a 450⁰C onde: (B) NT 6(G) e (C) NT 7(H). 80
- Figura 20 - Difratoograma de raio X para amostras de nanotubos de TiO₂ auto organizados em eletrólito de suporte glicerol/água/NH₄F calcinado a 450⁰C por 20 horas de anodização onde: (B) NT 7(H) e (C) NT 4(E). 81
- Figura 21 - Difratoograma de raio-X para amostras de nanofios e nanotubos de TiO₂ auto organizados sob condições de anodização de 30V e 20 horas e calcinação a 450⁰C alterando a composição do eletrólito de suporte, onde: (B) DMSO/HF (NT 8) e (C) Glicerol/água/NH₄F (NT 7). 82
- Figura 22 - Voltamogramas lineares registrados para os eletrodos de nanotubos de TiO₂ auto organizados e para as nanoporos obtidos pelo método sol-gel, onde (A) NT 6(G) sem iluminação UV; (B) NP 9(J); (C) NT 6(G) e (D) NT 8(I) sob irradiação UV. 84
- Figura 23 - Espectro de absorção na região UV-Vis de 5,0x10⁻⁵ molL⁻¹ da ODAN em Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹. 86
- Figura 24 - Espectros de absorção na região UV-VIS para uma solução 1,0x10⁻⁴ molL⁻¹ de ODAN em Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 6,5 sob irradiação UV e potencial aplicado de 1 V para os eletrodos de nanotubos de TiO₂, onde: (A) 0; (B) 20; (C) 60; (D) 90; (E) 120 e (F) 180 minutos. 87
- Figura 25 - Gráfico de ln[A_t/A_o] versus tempo de fotoeletrocatalise da ODAN em Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹, sob potencial aplicado de 1V. 88
- Figura 26 - Porcentagem de degradação fotoeletrocatalítica de 1,0x10⁻⁴ molL⁻¹ de ODAN em meio de sulfato de sódio 0,1 molL⁻¹ pH 6,5 sob radiação UV e potencial aplicado de 1V ODAN monitorando em 244 nm utilizando eletrodos nanotubulares (A); nanofios (B) e nanoporos (C). 89
- Figura 27 - Porcentagem de mineralização do carbono orgânico total para a ODAN em Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ submetidos a fotoeletrocatalise sob 1V em: (A) NP 9(J); (B) NT 6(G) e (C) NT 8(I). 90
-

Figura 28 - Espectros de absorção na região UV-Vis da ODAN antes e após 3 horas de fotoeletrocatalise aplicando 2V sob irradiação UV em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5, onde: (A) 0; (B) 20; (C) 60; (D) 90; (E) 120 e (F) 180 minutos. 91

Figura 29 - Porcentagem de degradação de $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em 244 nm em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob radiação UV, variando o potencial aplicado para a fotoeletrocatalise, onde: (A) 2V; (B) 1,5V; (C) 1V; (D) 0,5V; (E) 0V e (F) -0,5V. 92

Figura 30 - Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para a ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 e irradiação UV, variando o potencial aplicado na fotoeletrocatalise utilizando eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados, onde: (A) 2V; (B) 1,5V; (C) 1V; (D) 0,5V; (E) 0V e (F) -0,5V. 93

Figura 31 - Efeito da concentração na percentagem de oxidação fotoeletrocatalítica da ODAN monitorada em 244 nm em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob irradiação UV e potencial de 1,5V sobre eletrodo de nanotubo de TiO_2 . Concentração da ODAN: (A) $1,0 \times 10^{-4}$; (B) $5,0 \times 10^{-5}$; (C) $1,0 \times 10^{-5}$; (D) $5,0 \times 10^{-6}$ e (E) $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$. 95

Figura 32 - Porcentagens de degradação do carbono orgânico total da ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5, sob irradiação UV e 1,5V de potencial aplicado através da oxidação fotoeletrocatalítica, variando a concentração da amina aromática onde: (A) $1,0 \times 10^{-6}$; (B) $5,0 \times 10^{-6}$; (C) $1,0 \times 10^{-5}$; (D) $5,0 \times 10^{-5}$ e (E) $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$. 96

Figura 33 - Espectros de absorção para a degradação fotoeletrocatalítica de $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN monitorado em 500 nm em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 e 1,5 V de potencial aplicado sob irradiação UV sendo: (A) Espectro completo e (B) Espectro limitado no intervalo de $\lambda=450$ a 550nm, onde: (c) 0; (d) 40; (e) 60; (f) 90; (g) 120 e (h) 180 minutos de fotoeletrodegradação. 97

Figura 34 - Comparação entre a porcentagem de degradação e a formação de intermediário para uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob irradiação UV e potencial aplicado de 1,5V onde: (A) degradação da ODAN monitorada em 244 nm e (B) formação de intermediários monitorado em 500 nm. 98

Figura 35 - Influência do pH na degradação de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN monitorada em 244 nm em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ sob irradiação UV e 1,5V de potencial aplicado para a degradação fotoeletrocatalítica utilizando eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados, onde: (A) pH 2; (B) pH 5; (C) pH 6,5; (D) pH 9,5 e (E) pH 11,5. 99

Figura 36 - Influência do pH na mineralização de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ sob irradiação UV e 1,5V de potencial aplicado para a degradação fotoeletrocatalítica utilizando eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados, onde: (A) pH 2; (B) pH 5; (C) pH 7,5; (D) pH 9,5 e (E) pH 11,5. 100

Figura 37 - Efeito da variação do pH monitorado durante o processo de fotoeletrocatalise, onde: (A) pH 2; (B) pH 5; (C) pH 7,5 e (D) pH 9,5. 101

Figura 38 - Influência do eletrólito de suporte na oxidação fotoeletrocatalítica de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ da ODAN utilizando eletrodos de nanotubos de TiO₂ sob irradiação UV e 1,5V de potencial aplicado monitorando em 244 nm, onde: (A) sulfato de sódio; (B) nitrato de sódio e (C) cloreto de sódio. 102

Figura 39 - Influência do tipo do eletrólito de suporte na mineralização de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ da ODAN sob irradiação UV em pH 2. 103

Figura 40 - Efeito na degradação fotoeletrocatalítica de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ da ODAN monitorado em 244 nm em meio de Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 2 sob irradiação UV e potencial aplicado de 1,5V utilizando os eletrodos de nanotubos de TiO₂ auto organizados – NT 6(G) (A); eletrodos de nanofios – NT 8(I) (B) e eletrodos nanoporosos – NP 9(J) (C). 105

Figura 41 - Porcentagem de diminuição do carbono orgânico total para $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ da ODAN em Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 2,5 sob radiação UV e potencial aplicado de 1,5V para a fotoeletrocatalise utilizando eletrodos de nanotubos de TiO₂ auto organizados – NT 6(G) (A); eletrodos de nanofios – NT 8(I) (B) e eletrodos nanoporosos – NP 9(J) (C). 107

Figura 42 - Porcentagem de degradação de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ da ODAN em Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 2,5 sob irradiação UV utilizando a técnica de fotocatalise com os semicondutores do tipo nanotubos de TiO₂ (A); nanofios (B) e nanoporos (C) além da técnica de fotólise (D). 108

Figura 43 - Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ da ODAN em Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 2 sob radiação UV para as técnicas de fotocatalise utilizando os semicondutores de nanotubos de TiO₂ (A) nanofios (B) e nanoporos (C) além da técnica de fotólise com radiação UV. 110

Figura 44 - Espectros de absorção na região do ultravioleta das aminas aromáticas na concentração de $5,0 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ em meio de Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ e pH 2,0. 111

Figura 45 - Espectros de absorção na região UV-VIS para a degradação fotoeletrocatalítica das aminas aromáticas ($5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹) (A) 2-naftilamina; (B) o-anisidina; (C) 4-cloro-anilina; (D) 4-cloro-2-metilnilina e (D) 3,3'-dicloro-benzidina em Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 2,0 sob irradiação UV e potencial aplicado de 1,5 V utilizando os eletrodos de nanotubos de TiO₂, onde: (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 20 minutos. 113

Figura 46 - Gráfico de $\ln[A_t/A_0]$ vs tempo de fotoeletrocatalise da 2-naftilamina em Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ e pH 2,0 sob potencial aplicado de 1,5 V. 113

Figura 47 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ de 2-naftilamina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 50:50 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ (pH 6,9). T = 40 °C; fluxo = 1,0 mL min⁻¹ e $\lambda = 244$ nm. 118

Figura 48 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ de 4,4'-oxidianilina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 50:50 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ (pH 6,9). T = 40 °C; fluxo = 1,0 mL min⁻¹ e $\lambda = 244$ nm. 119

- Figura 49 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ de o-anisidina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 50:50 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ (pH 6,9). T = 40 °C; fluxo = 1,0 mL min⁻¹ e λ = 244 nm. 120
- Figura 50 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ de 4-cloro-anilina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 50:50 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ (pH 6,9). T = 40 °C; fluxo = 1,0 mL min⁻¹ e λ = 244 nm. 121
- Figura 51 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ de 3,3'- diclorobenzidina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 80:20 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ (pH 6,9). T = 40 °C; fluxo = 1,0 mL min⁻¹ e λ = 244 nm. 122
- Figura 52 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ de 2-cloro-metilanilina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 80:20 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ (pH 6,9). T = 40 °C; fluxo = 1,0 mL min⁻¹ e λ = 244 nm. 123
- Figura 53 - Nanofios de TiO₂ sobre lâminas de FTO 130
- Figura 54 - Microscopia eletrônica de varredura de nanofios de TiO₂. 131
- Figura 55 - Imagens de Sb₂S₃ sobre nanofios de TiO₂ antes e após a calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 133
- Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura para a deposição de partículas de Sb₂S₃ sobre nanofios de TiO₂ após 1 hora de tratamento e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 134
- Figura 57 - Microscopia eletrônica de varredura para a deposição de partículas de Sb₂S₃ sobre nanofios de TiO₂ após 2 horas de tratamento e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 134
- Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura para a deposição de partículas de Sb₂S₃ sobre nanofios de TiO₂ após 3 horas de tratamento e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 134
- Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura para a deposição de partículas de Sb₂S₃ sobre nanofios de TiO₂ após 4 horas de tratamento e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 134
- Figura 60 - Microscopia eletrônica de varredura para a deposição de partículas de Sb₂S₃ sobre nanofios de TiO₂ após 5 horas de tratamento e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 135
- Figura 61 - Difratoograma de raio-X obtido para amostras de partículas de Sb₂S₃ após a calcinação a 200°C por 30 minutos em Ar. 138
-

- Figura 62 - Difratoograma de raio-X obtido para amostras de partículas de Sb_2S_3 após a calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 138
- Figura 63 - Difratoograma de raio-X obtido para amostras de partículas de Sb_2S_3 após a calcinação a 300°C por 30 minutos em Ar. 139
- Figura 64 - Difratoograma de raio-X obtido após 1 hora de deposição em banho químico para a formação de partículas de Sb_2S_3 e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 140
- Figura 65 - Difratoograma de raio-X obtido após 2 horas de deposição em banho químico para a formação de partículas de Sb_2S_3 e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 140
- Figura 66 - Difratoograma de raio-X obtido após 3 horas de deposição em banho químico para a formação de partículas de Sb_2S_3 e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 141
- Figura 67 - Difratoograma de raio-X obtido após 4 horas de deposição em banho químico para a formação de partículas de Sb_2S_3 e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 141
- Figura 68 - Difratoograma de raio-X obtido após 5 horas de deposição em banho químico para a formação de partículas de Sb_2S_3 e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar. 142
- Figura 69 - Microscopia eletrônica de varredura para um sistema FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 /PEDOT:PSS. 144
- Figura 70 - Representação do sistema fotovoltaico FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 /P3HT/PEDOT:PSS/Au elaborado e o diagrama de energia proposto. 145
- Figura 71 - IPCE das células solares preparadas variando-se a temperatura de calcinação das partículas de Sb_2S_3 no intervalo de 400 a 800 nm. 146
- Figura 72 - IPCE das células solares preparadas variando-se o tempo de deposição das partículas de Sb_2S_3 calcinadas a 250°C , no intervalo de 400 a 800 nm. 146
- Figura 73 - Curvas J-V para células fotovoltaicas irradiadas a 100 mW cm^{-2} (área ativa $\sim 0,0314 \text{ cm}^2$) variando a temperatura de calcinação. 148
- Figura 74 - Curvas J-V para células fotovoltaicas irradiadas a 100 mW cm^{-2} (área ativa $\sim 0,0314 \text{ cm}^2$) variando o tamanho da cadeia polimérica do P3HT. 150
- Figura 75 - Curvas J-V para células fotovoltaicas irradiadas a 100 mW cm^{-2} (área ativa $\sim 0,0314 \text{ cm}^2$) variando a velocidade de rotação do processo spin-coating. 151
- Figura 76 - Curvas J-V para células fotovoltaicas irradiadas a 100 mW cm^{-2} (área ativa $\sim 0,0314 \text{ cm}^2$) variando o tempo de deposição para a formação das partículas de Sb_2S_3 . 153
-

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Retrospecto dos dados gerais apresentados pelo setor têxtil no período 2009 e 2010.	39
Tabela 2 - Condições otimizadas para os eletrodos de nanotubo de TiO ₂ auto organizados e nanoporosos.	63
Tabela 3 - Constantes de velocidade de degradação da ODAN em 244 nm variando o potencial de fotoeletrodegradação.	93
Tabela 4 - Constantes de velocidade de degradação variando a concentração da ODAN.	95
Tabela 5 - Constantes de velocidades de degradação para a ODAN monitorada em 244 nm variando o pH do meio.	99
Tabela 6 - Constantes de velocidades de degradação para a ODAN monitorada em 244 nm variando o tipo de eletrólito.	103
Tabela 7 - Constantes de velocidade de degradação fotoeletrocatalítica da ODAN monitoradas em 244 nm variando os tipos de eletrodos.	106
Tabela 8 - Constantes de velocidade de degradação fotocatalítica e fotolítica da ODAN monitoradas em 244 nm variando os tipos de eletrodos.	109
Tabela 9 - Comprimentos de onda das aminas aromáticas estudadas	111
Tabela 10 - Percentuais de degradação de aminas aromáticas e respectivas constantes de velocidades de oxidação fotoeletrocatalítica durante 30 minutos de tratamento.	114
Tabela 11 - Estruturas químicas das aminas aromáticas e tempo de retenção obtidos de cromatogramas CLAE/DAD. Fase móvel: metanol / tampão fosfato 5,0x10 ⁻⁵ molL ⁻¹ pH 6,9 na proporção 50:50 (v/v).	115
Tabela 12 - Estruturas químicas das aminas aromáticas e tempo de retenção obtidos de cromatogramas CLAE/DAD. Fase móvel: metanol / tampão fosfato 5,0x10 ⁻⁵ molL ⁻¹ pH 6,9 na proporção 80:20 (v/v).	116
Tabela 13 - Parâmetros correspondentes as respectivas curvas analíticas obtidas para cada padrão selecionado por CLAE/DAD nas seguintes condições otimizadas: injeção de 20µL de solução padrão em metanol, T = 40°C, vazão = 1 mL.min ⁻¹ , detectados em 230 nm. Fase móvel: Metanol / tampão fosfato 5,0x10 ⁻⁵ molL ⁻¹ (pH 6,9) 50:50 (v/v).	117
Tabela 14 - Parâmetros correspondentes as respectivas curvas analíticas obtidas para cada padrão selecionado por CLAE/DAD nas seguintes condições otimizadas: injeção de 20µL de solução padrão em metanol, T = 40°C, vazão = 1mL.min ⁻¹ , detectados em 230 nm. Fase móvel: Metanol / tampão fosfato 5,0x10 ⁻⁵ molL ⁻¹ (pH 6,9) 80:20 (v/v).	117

- Tabela 15 - Percentagens de remoção de carbono orgânico total das aminas aromáticas estudadas. 124
- Tabela 16 - Percentagens de remoção das bandas de absorbâncias após a oxidação fotoeletrocatalítica das aminas aromáticas utilizando os eletrodos de nanotubos, nanofios e nanoparticulados de TiO₂. 125
- Tabela 17 - Percentagens de remoção de COT para as aminas aromáticas após tratamento fotoeletrocatalítico utilizando os eletrodos de nanotubos, nanofios e nanoporos de TiO₂. 126
- Tabela 18 - Condições otimizadas para a degradação fotoeletrocatalítica de filtros solares e disruptores endócrinos. 127
- Tabela 19 - Percentagem de remoção de COT para a classe dos filtros solares e disruptores endócrinos utilizando eletrodos de nanotubos e nanoporos de TiO₂. 128
- Tabela 20 - Valores do diâmetro e comprimento da camada das partículas de Sb₂S₃ obtidos a partir da variação do tempo de deposição. 135
- Tabela 21 - Percentagens de fotoabsorção máximas obtidas após 4 horas de deposição em banho químico para o crescimento das partículas de Sb₂S₃. 147
- Tabela 22 - Valores dos principais parâmetros extraídos a partir das curvas apresentadas pela Figura 29. 149
- Tabela 23 - Valores dos principais parâmetros extraídos a partir das curvas apresentadas pela Figura 30. 154
-

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIQUIM = Associação Brasileira da Indústria Química
ABIT = Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ADN = ácido desoxirribonucleico
Bandgap = Banda proibida
CLAE = cromatografia líquida de alta eficiência
CLAE-DAD = cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo
CI = carbono inorgânico
COT = carbono orgânico total
CT = carbono total
ddp = diferença de potencial
DRX = Difração de Raios-X
FEC = fotoeletrocatalise
FTO = óxido de estanho dopado com flúor
HOMO = highest occupied molecular orbital
IPCE = índice de eficiência de fotocorrente
INMETRO = Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
ITO = óxido de estanho dopado com índio
LD = limite de detecção
LQ = limite de quantificação
LUMO = lowest unoccupied molecular orbital
MEV = microscopia eletrônica de varredura
MIM = metal / isolante / metal
NP = nanoporos
NT = nanotubos
ODAN = 4,4'-oxidianilina
P3HT = poli (3-hexiltiofeno)
PEDOT = poli (3,4-etilenodioxítiofeno)
PIB = Produto interno bruto
ppm = partes por milhão
POA = Processos Oxidativos Avançados

Lista de Abreviaturas e Siglas

PSS = poli(4-sulfonato de estireno)

RNA = Ácido ribonucleico

VVL = Voltametria de Varredura Linear

LISTA DE SÍMBOLOS

λ = comprimento de onda

Ω = ohm

Abs = Absorbância

A = Ampere

A_0 = absorbância inicial

A_t = absorbância em um determinado tempo de análise

Ag/AgCl = Eletrodo de prata/cloreto de prata

b = coeficiente angular

BC = banda de condução

BV = banda de valência

c = velocidade da luz

cm = centímetros

e^- = elétron

E = potencial

E_{bg} = Energia do *bandgap*

E_g = potencial de *bandgap*

eV = elétron-volt

FF = fator de preenchimento

FM = fase móvel

g = gramas

$^{\circ}\text{C}$ = graus Celsius

h = constante de Planck

h = horas

h^+ = lacuna

k = constante de velocidade

J = densidade de corrente

J_m = densidade de corrente máxima

J_{sc} = densidade de corrente de curto circuito

L = litros

mA = miliamperes

ms = mili-segundos

mV = milivolt

m/v = massa/volume

min = minutos

η = eficiência

nm = nanômetros

% = percentagem

•OH = Radical hidroxila

P_{\max} = potencia máxima

P_{th} = potencia teórica

R = coeficiente de correlação linear

R_{sh} = resistência por recombinação (resistência em paralelo)

R_{s} = resistência por contato (resistência em série)

v = volume

V_{apl} = voltagem externa

V_{m} = potencial máximo

V_{oc} = potencial de circuito aberto

vs. = versus

UV-Vis = ultravioleta – visível

UV = ultravioleta

μL = microlitro

μm = micrometro

μs = micro-segundos

fs = Fenton-segundo

T = Temperatura

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	27
1.1.	NANOTUBOS DE TiO₂	29
1.1.1.	HISTÓRICO SOBRE A GERAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	29
1.1.2.	MODELO DE FORMAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO ₂	31
1.1.3.	APLICAÇÕES DOS MATERIAIS NANOTUBULARES DE TiO ₂	33
1.1.3.1.	Fotoeletrocatalise	33
1.1.3.2.	Aminas Aromáticas	36
1.2.	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	43
1.2.1.	CÉLULAS FOTOVOLTAICAS BASEADAS EM SILÍCIO	45
1.2.2.	CÉLULAS SOLARES DE FILMES FINOS	45
1.2.3.	CÉLULAS SOLARES EXCITÔNICAS	45
1.2.4.	CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS E HÍBRIDAS	46
1.2.5.	CONCEITOS BÁSICOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	48
1.2.5.1.	Parâmetros de caracterização e circuito equivalente	48
1.2.6.	MONTAGEM DE UM SISTEMA FOTOVOLTAICO	50
1.2.7.	POLÍMEROS CONDUTORES	55
1.2.7.1.	Politiofenos	56
1.2.7.2.	PEDOT:PSS	57
1.2.7.3.	Sulfeto de Antimônio – Sb ₂ S ₃	58
1.2.8.	MÉTODO DE DEPOSIÇÃO EM BANHO QUÍMICO	59
2	OBJETIVOS	61
3	PARTE EXPERIMENTAL	62
3.1.	PREPARAÇÃO DE ELETRODOS PARA A DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE AMINAS AROMÁTICAS	62
3.1.1.	NANOTUBOS DE TiO ₂ PREPARADOS POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	62
3.1.2.	NANOPOROS DE TiO ₂ PREPARADO PELO MÉTODO SOL-GEL	62
3.1.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PREPARADOS POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E MÉTODO SOL-GEL	64
3.1.3.1.	Difração de Raio-X - DRX	64
3.1.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	64
3.1.3.3.	Voltametria de Varredura Linear - VVL	64
3.1.4.	MATERIAIS E REAGENTES	64
3.1.4.1.	Reator fotoeletroquímico	64
3.1.4.2.	Reagentes e Soluções	65
4	METODOLOGIA	67
4.1.	ENSAIOS FOTOELETROQUÍMICOS	67
4.2.	MONITORAMENTO DA OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA	67
4.2.1.	ESPECTROMETRIA DE UV-VIS	67
4.2.2.	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA – CLAE	67

4.2.3. CARBONO ORGÂNICO TOTAL - COT	68
4.3. PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	68
4.3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	68
4.3.1.1. FTO	68
4.3.1.2. PEDOT:PSS	68
4.3.1.3. P3HT	69
4.3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	69
4.3.2.1. Limpeza das Lâminas de FTO	69
4.3.2.2. Deposição da camada de barreira	69
4.3.2.3. Nanofios de TiO ₂	69
4.3.2.4. Deposição de nanopartículas de Sb ₂ S ₃	70
4.3.2.5. Tratamento térmico das amostras de Sb ₂ S ₃	70
4.3.2.6. DEPOSIÇÃO DO P3HT e PEDOT:PSS	70
4.3.2.7. TRATAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS	71
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1. PREPARAÇÃO DE ELETRODOS NANOESTRUTURADOS DE TiO₂	72
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS	72
5.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV	72
5.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIO-X	74
5.2.2.1. Influência da calcinação	76
5.2.2.2. Influência da variação de temperatura	77
5.2.2.3. Influência do tempo de deposição	79
5.2.2.4. Influência do potencial de anodização	80
5.2.2.5. Comparação entre nanotubos e nanofios de TiO ₂	81
5.2.3. FOTOATIVIDADE DOS ELETRODOS	83
5.3. OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DA AMINA AROMÁTICA: 4,4'-OXIDIANILINA	86
5.3.1. COMPORTAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA ODAN	86
5.3.2. DESEMPENHO DAS ESTRUTURAS DE NANOFIOS E NANOPOROS DE TiO ₂ NA DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DA ODAN	88
5.3.3. REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT	90
5.3.4. INFLUÊNCIA DO POTENCIAL APLICADO	91
5.3.5. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA ODAN	94
5.3.6. INFLUÊNCIA DO pH	98
5.3.7. INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO DE SUPORTE	102
5.3.8. DESEMPENHO DOS ELETRODOS DE NANOTUBOS DE TiO ₂ , NANOPARTICULADOS E NANOFIOS NA OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DA ODAN	105
5.4. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO UV-VIS DE AMINAS AROMÁTICAS SELECIONADAS	110
5.5. DEGRADAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS SELECIONADAS UTILIZANDO-SE ELETRODOS DE NANOTUBOS DE TiO₂	112
5.6. IDENTIFICAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS E SUBPRODUTOS GERADOS POR FOTOELETROCATÁLISE POR CLAE / DAD	115
5.7. REMOÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL	123
5.8. EFEITO DO MATERIAL ELETRÓDICO DE TiO₂ NA DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DAS AMINAS AROMÁTICAS	125
5.9. DEGRADAÇÃO DE OUTROS POLUENTES	127

5.10. ELETRODOS NANOESTRUTURADOS APLICADOS EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS	130
5.10.1. CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS DE NANOFIOS DE TiO ₂	130
5.10.2. DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE Sb ₂ S ₃ SOBRE FTO/TiO ₂	131
5.10.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE Sb ₂ S ₃ SOBRE NANOFIOS DE TiO ₂	133
5.10.3.1. Efeito do tempo de deposição das partículas de Sb ₂ S ₃ sobre nanofios de TiO ₂	133
5.10.4. CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	143
5.10.4.1. Montagem do sistema fotovoltaico	143
5.10.5. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	145
5.10.5.1. IPCE (ÍNDICE DE EFICIÊNCIA DE FOTOCORRENTE)	145
5.10.6. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: CURVAS J-V	148
5.10.6.1. Efeitos da temperatura de calcinação	148
5.10.6.2. Efeitos do tamanho da cadeia polimérica do P3HT na eficiência da célula fotovoltaica	149
5.10.6.3. Efeitos da velocidade de rotação para o depósito do P3HT	151
5.10.6.4. Efeito do solvente no depósito de P3HT	152
5.10.6.5. Efeitos do tempo de deposição das partículas de Sb ₂ S ₃ sobre a eficiência da célula fotovoltaica	153
6 CONCLUSÕES	155
REFERÊNCIAS	157

APRESENTAÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais com arquitetura em escala nanométrica, sempre foi um desafio para os principais campos da ciência e tecnologia. Estudos recentes têm demonstrado que a miniaturização das unidades funcionais de depósitos de filmes finos de titânio tem influenciado nas propriedades e aplicações destes novos materiais. Sistemas de nanotubos de TiO_2 com estruturas auto organizadas têm promovido aumento na área superficial, melhor formação e separação de cargas do semiconductor, melhor fotoatividade e atraído atenção em diversas áreas de aplicações. Entretanto, recentemente a possibilidade de se preparar óxidos metálicos nanoestruturados utilizando-se processos eletroquímicos de anodização tem merecido destaque. Neste conceito, nanotubos de óxidos auto arranjados podem crescer sobre diversos metais incluindo ligas a base de Ti, usando oxidação anódica em eletrólitos a base de íons fluoreto. O crescimento de filmes de nanotubos de TiO_2 por tratamento térmico é conhecido pela conversão dos precursores e ataque da superfície em meio fortemente alcalino. A morfologia destes materiais pode ser monitorada por técnicas espectroscópicas e sua eficiência tem sido testada com sucesso em relação aos eletrodos preparados de forma convencional. Estes eletrodos apresentam diversas vantagens como fotocatalisador para a degradação de poluentes orgânicos, em sistemas usando células solares com corantes sensibilizados onde a luz solar é convertida em eletricidade; geração de gás hidrogênio em função da fotoeletrólise da água, conversão fotocatalítica de CO_2 e desinfecção da água. Todas estas aplicações requerem que o TiO_2 esteja em contato com um eletrólito sólido, líquido ou gasoso, o que conseqüentemente é favorecido em nanomateriais de TiO_2 com estrutura auto organizada.

O presente trabalho investiga o efeito do eletrólito, potencial eletroquímico, meio reacional e outros parâmetros para a formação de estruturas auto-organizadas na forma de nanotubos e nanofios de TiO_2 por anodização eletroquímica e sua influência no comprimento e diâmetro dos nanotubos, bem como nas características morfológicas e fotoatividade destes eletrodos. Em adição, estuda a aplicação destes materiais na redução de amins aromáticas em meio aquoso.

Ainda investiga o desenvolvimento de um sistema de nanofios de TiO_2 recoberto por nanopartículas de Sb_2S_3 e o polímero P3HT na construção de um sistema híbrido para a fotoconversão da luz solar em energia elétrica. Esta parte do trabalho foi desenvolvida em

colaboração com o grupo do Material Research Institute liderado pelo professor doutor Craig A. Grimes da Pennsylvania State University – EUA no período de maio de 2010 a março de 2011. A elaboração de uma célula solar heterogénica do tipo FTO/nanofios $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ / P3HT/PEDOT:PSS/Au é proposta.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais com arquitetura em escala nanométricas, sempre foi um desafio para os principais campos da ciência e tecnologia. Esta redução estrutural não somente permite a miniaturização das unidades funcionais, mas também o desenvolvimento de novos materiais e sistemas de propriedades químicas e físicas únicas.

A partir da descoberta dos nanotubos de carbono houve um grande estímulo à pesquisa para o desenvolvimento de novas estruturas nanotubulares de outras substâncias e compostos químicos. Esta nova classe de materiais, baseado principalmente nos óxidos de metais de transição tem sido extensivamente estudada¹, em virtude das excelentes propriedades que estes têm a oferecer para as mais diversas áreas. As principais características destes óxidos metálicos de transição com estruturas micro / nanométricas podem acrescentar uma excelente aplicabilidade destes materiais. Estas estruturas promovem uma considerável melhora no aumento da área superficial (ampliando efeitos catalíticos) e encurtamento das rotas de difusão eletrônica em estado sólido, tais como, aparelhos eletrocromicos ou baterias.

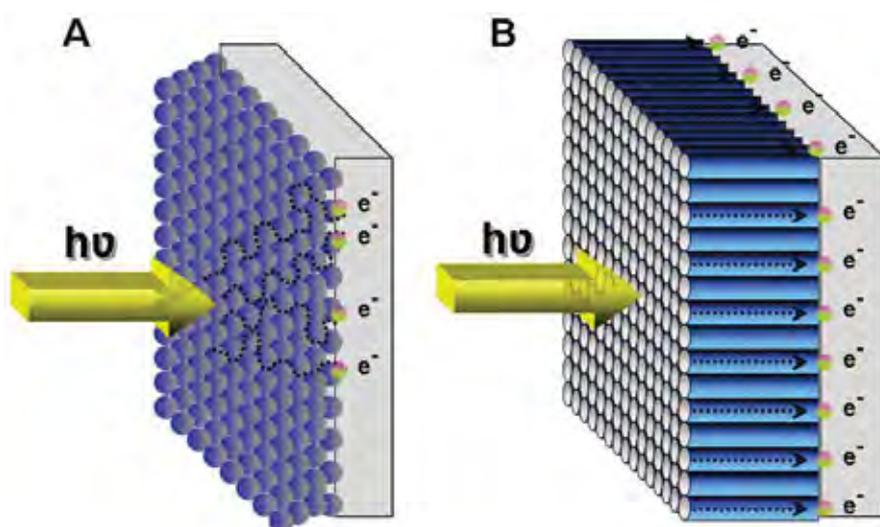
Como resultado deste processo, a concepção de novos materiais baseados em nanotubos, nanofios ou outros modelos nanoestruturados com estilo e forma controlada via estratégias inovadoras de síntese tem merecido muita atenção¹⁻³. Diversas rotas têm sido propostas ao longo dos últimos anos para o desenvolvimento destes novos materiais, dentre elas podemos destacar os processos químicos e eletroquímicos, além dos clássicos utilizando o processo sol-gel e/ou hidrotérmicos.

A síntese de óxidos metálicos a partir de diferentes substratos pode ser usada para a formação de nanopós, nanofios, nanocones e nanotubos. Dentre os diversos materiais usados com este propósito, o dióxido de titânio é certamente o mais utilizado em virtude de uma gama de propriedades funcionais que o torna ideal para a obtenção destas espécies. Dentre elas pode-se destacar a estabilidade química e física, as excelentes propriedades ópticas e eletrônicas, fotoquímicas e biológicas.

Estes nanotubos de titânio auto organizados e auto alinhados perpendicularmente ao substrato têm atraído grande interesse em várias áreas, tais como, sensores⁴⁻⁶, biossensores⁷⁻⁹, processos fotocatalíticos¹⁰⁻¹³ e em processos visando a geração de energia, seja pela produção de hidrogênio¹⁴⁻¹⁵ ou pela redução de gás CO₂¹⁶⁻¹⁷.

As principais vantagens da utilização de estrutura nanotubulares de TiO_2 frente aos materiais nanoparticulados são atribuídas principalmente pela percolação dos elétrons no material que são direcionados da banda de valência para a banda de condução. A **Figura 1** apresenta um esquema de como esta interação ocorre nos dois sistemas.

Figura 1 - Representação do transporte de elétrons através de estruturas: (A) nanoparticuladas e (B) nanotubulares de TiO_2 .



O principal modo de transporte de elétrons em sistemas nanoparticulados acontece via interação partícula por partícula. Em função do número de camadas e/ou filmes, consideráveis perdas de eficiência podem ser observadas devido a elevados efeitos de recombinação de cargas gerados durante este transporte. Baseado nesta problemática, a principal virtude conferida as estruturas nanotubulares vem no propósito de diminuição do efeito de recombinação de carga através de um modo mais efetivo de transporte destes elétrons gerados. A auto-organização e alinhamento dos nanotubos permitem um caminho direto pelas paredes dos tubos de forma vetorial, minimizando assim estes indesejáveis efeitos de recombinação, proporcionando, uma maior eficiência do processo.

Desta forma, a seguir, ressaltaremos os principais modos de preparação dos nanotubos de TiO_2 através do processo de oxidação anódica e a sua utilização nos processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalítico voltados para promover a degradação de compostos orgânicos via oxidação química por radicais hidroxilas.

Estruturas na forma de nanofios também serão avaliadas principalmente para a confecção de células solares de heterojunção voltadas para a conversão da luz em energia elétrica.

1.1. NANOTUBOS DE TiO₂

Após a descoberta dos materiais nanotubulares de carbono por Iijima¹⁸ onde um aumento das propriedades químicas, físicas e físico-químicas foi verificado, a pesquisa para o desenvolvimento de novas matrizes de estrutura tubulares utilizando outros materiais foi amplamente estimulada. No caso dos óxidos nanoestruturados, diversos métodos têm sido propostos para a confecção deste tipo de materiais, dentre eles podemos citar os principais processos: sol-gel¹⁹⁻²⁰; crescimento semeado²¹ e os hidrotérmicos²²⁻²⁴. No entanto, dentre todas as rotas de preparação citadas, a preparação de nanotubos de TiO₂ auto organizados pela técnica de anodização eletroquímica utilizando eletrólitos contendo íons fluoreto em sua composição tem mostrado grande sucesso^{2, 25-30}.

A vantagem do método de fabricação via oxidação anódica de placas de titânio metálico consiste em possibilitar maior controle dos parâmetros responsáveis pela formação e dimensões dos nanotubos tais como: pH, concentração e composição do eletrólito de suporte, potencial aplicado, tempo e temperatura de anodização.

A partir destas variações é possível construir nanotubos de TiO₂ com diversas dimensões e organizações. A seguir, apresentamos um breve histórico da evolução dos modos de preparação destes materiais utilizando o processo de oxidação anódica.

1.1.1. HISTÓRICO SOBRE A GERAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO₂

Em 1999, Zwillig e colaboradores³¹ reportaram a formação de estruturas ordenadas nanoporosas de titânio obtidas a partir do processo de anodização utilizando íons fluoretos na composição do eletrólito de suporte. Entretanto, o primeiro registro de estruturas com nanotubos de TiO₂ altamente ordenadas ocorreu em 2001 com o trabalho de Gong e colaboradores². Neste trabalho, tubos em torno de 250 nm de comprimento foram crescidos sobre placas de titânio em meio aquoso contendo HF como eletrólito. A partir destes trabalhos, uma grande evolução na morfologia destes materiais foi observada, caracterizando-se a primeira geração destas nanoestruturas.

A segunda geração destes materiais teve início em 2005 com base no trabalho publicado por Cai e colaboradores²⁶. O crescimento dos nanotubos de TiO₂ foi controlado por meio de ajuste do pH do eletrólito de suporte aquoso, e diferentes quantidades de fluoreto de potássio e/ou fluoreto de sódio. A partir destas condições foi possível obter nanotubos de TiO₂ com 115 nm de diâmetro e 4,4 µm de comprimento. O autor propõe observou que a dissolução química e a velocidade de formação do óxido eram os principais parâmetros a serem controlados. Em soluções fortemente ácidas (pH<1) tanto a taxa de crescimento quanto a taxa de dissolução química era aumentada, resultando em um maior tempo de anodização (30 min de reação). Entretanto, aumentando-se o pH do meio, o teor da hidrólise também é aumentado, resultando em uma quantidade significativa de precipitado de óxido de titânio hidratado na superfície dos nanotubos. O pH ideal para a preparação destes nanotubos foi estabelecido entre os valores de pH 3 e 5. Em valores inferiores a pH 3 observou-se a formação de nanotubos mais curtos e mais limpos. Em valores superiores a pH 5 o comprimento é superior mas há a inconveniência da formação de precipitados no topo desta superfície. Em meio alcalino, não se verificou a formação de estruturas auto-organizadas em função da ausência de dissolução química e aumento da camada de barreira.

A terceira geração destes materiais nanotubulares é baseada na diminuição da taxa de dissolução química ocasionada pela redução do conteúdo de água no eletrólito de suporte para 1 – 5%. Solventes orgânicos polares são comumente utilizados nesse meio, associado a 0,25 – 0,60% m/v % de fluoreto de amônio como sal condutor. Os principais solventes utilizados para esta produção são: etileno glicol (EG)³³, formamida (FA)³⁴, N-metilformamida (NMF)³⁴, dimetilsulfóxido (DMSO)³⁵ e ácido acético (HAc)³⁶.

Estudos mostram que o uso do EG como solvente apresenta uma elevada taxa de crescimento de nanotubos de titânio de até 15 µm/h³⁷. A anodização a 17 horas a 20, 40, 50, 60 e 65 V em EG em uma solução contendo 0,3 m/v % de NH₄F% e 2% de água promove a formação de estruturas de comprimento 5, 30, 45, 165 e 106 µm, respectivamente, enquanto a 21, 48 e 96 horas os comprimentos formados eram de 188, 289 e 360 µm respectivamente.

SHANKAR et al., 2007¹⁵ demonstraram que a variação do tamanho do cátion do eletrólito de suporte durante a anodização também pode proporcionar uma considerável

modificação sobre a velocidade de crescimento e no comprimento dos nanotubos auto organizados. Esta variação foi atribuída ao efeito de inibição que determinados cátions promovem na espessura da camada interfacial do óxido, ou seja, esta fina camada interfere diretamente no processo de transporte iônico, proporcionando um aumento no crescimento controlado dos nanotubos auto organizados.

1.1.2. MODELO DE FORMAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TiO₂

O processo principal responsável para a formação anódica dos nanotubos de TiO₂ parece ser semelhante ao mecanismo em alumina³¹. A formação dos nanotubos auto organizados em eletrólitos contendo íons fluoretos é o resultado da ocorrência de três etapas que ocorrem simultaneamente:

Etapla (1): O crescimento do óxido na superfície do metal devido à interação do metal com o íon O²⁻ ou OH⁻, conforme as **equações 1-2**:



Etapla (2): Depois da formação da camada de óxido, estes íons migram por esta camada até a interface metal / óxido onde ocorrerá a reação com o metal.

Nesta etapa os cátions Ti⁴⁺ serão retirados da interface metal / óxido através da aplicação de um campo elétrico que se move em direção a interface óxido / eletrólito.

Etapla (3): Dissolução química do dióxido de titânio devido ao ataque dos íons fluoreto e formação do complexo solúvel de [TiF₆]²⁻. (**Equação 3**).

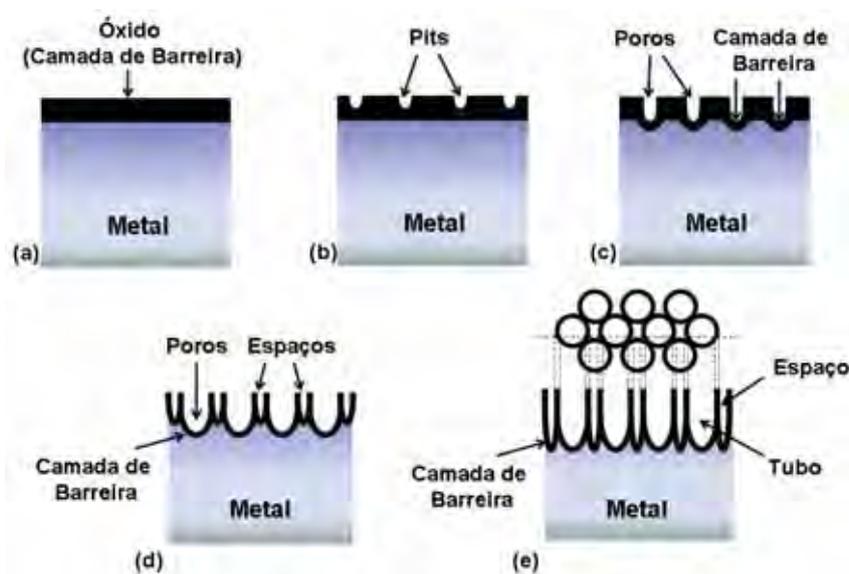


No estágio inicial do processo de anodização, pequenos pontos de corrosão localizados (pits) são formados por toda a superfície da placa de titânio devido à dissolução localizada. O crescimento destes poros ocorre devido à migração para o interior da camada do óxido em função das ocorrências das etapas 1 e 3 respectivamente. A velocidade de crescimento do óxido na interface metal / óxido e a velocidade de dissolução do óxido na interface topo do poro / eletrólito torna-se igual e a espessura da camada do óxido permanece inalterada, embora haja um movimento para o interior da placa continuando o processo de crescimento dos poros. A espessura da estrutura nanotubular cessa de aumentar

quando a velocidade de dissolução química do óxido pelos íons fluoretos entra em equilíbrio com a velocidade de formação do óxido.

A **Figura 2** apresenta um esquema do processo de crescimento dos nanotubos de TiO_2 auto organizados.

Figura 2 - Esquema da evolução de um conjunto de nanotubos, onde: (a) formação da camada de óxido ou camada de barreira (b) formação de pits sobre a camada de óxido, (c) o crescimento dos pits em forma de poros (d) Parte metálica entre os poros e de campo dissolução e (e) nanotubos totalmente desenvolvido e a vista superior correspondente.



Fonte: Adaptação da referência 17.

Com o início do processo de anodização, uma fina camada do óxido na superfície da placa de titânio é formada (**Fig. 2a**). Pequenos pits são originados sobre esta camada, devido à dissolução localizada do óxido (**Fig. 2b**), tornando a camada de barreira no interior dos pits relativamente fina, que por sua vez, aumenta a intensidade do campo elétrico através da camada barreira restante, resultando em maior crescimento dos poros (**Fig. 2c**). O topo destes poros não é afetado pelo campo elétrico aplicado e, portanto, continua sendo relativamente estreito, enquanto a distribuição de campo elétrico no interior do tubo provoca alargamento e aprofundamento dos poros. O comprimento do nanotubo aumenta até que a taxa de formação eletroquímica do óxido se iguale à taxa de dissolução química do topo na superfície dos nanotubos. Após este ponto ser atingido, o comprimento de nanotubos será independente da duração da anodização.

Nenhum nanotubo pode ser formado se a dissolução química for muito alta ou muito baixa. A taxa de formação eletroquímica do óxido é dependente do potencial de anodização e da concentração do eletrólito. Se esta taxa for mais rápida do que a dissolução química, a espessura da camada de barreira é superior e conseqüentemente, reduz a velocidade de dissolução química. Esta taxa de dissolução é diretamente determinada pela concentração dos íons fluoretos e do pH da solução (**Equação 3**). O aumento nas concentrações dos íons fluoretos e H^+ promovem um aumento na dissolução química do processo.

1.1.3. APLICAÇÕES DOS MATERIAIS NANOTUBULARES DE TiO_2

Diversas aplicações têm sido propostas na literatura para utilização dos nanotubos de TiO_2 , entretanto, o maior enfoque tem sido as áreas de energia, análise e proteção ambiental. Devido a sua morfologia e propriedades químicas e físicas, tais como capacidade de absorção na região UV, grande área superficial para a absorção de fótons e estrutura vetorial, resultando uma melhora na transferência eletrônica. Isto tem favorecido sua aplicação em fotocatalise³⁸⁻⁴⁰, baterias de lítio^{41,42}, sensores^{43,44}, produção e estocagem de hidrogênio^{45,46}, células solares⁴⁷ e biomedicina⁴⁸. A seguir apresentaremos uma breve discussão sobre estes materiais para a degradação de poluentes orgânicos, através da oxidação por radicais hidroxilas geradas a partir da técnica de fotoeletrocatalise e a problemática envolvendo a remoção de aminas aromáticas. Finalmente, apresentaremos algumas considerações sobre a importância destes materiais na construção de células solares.

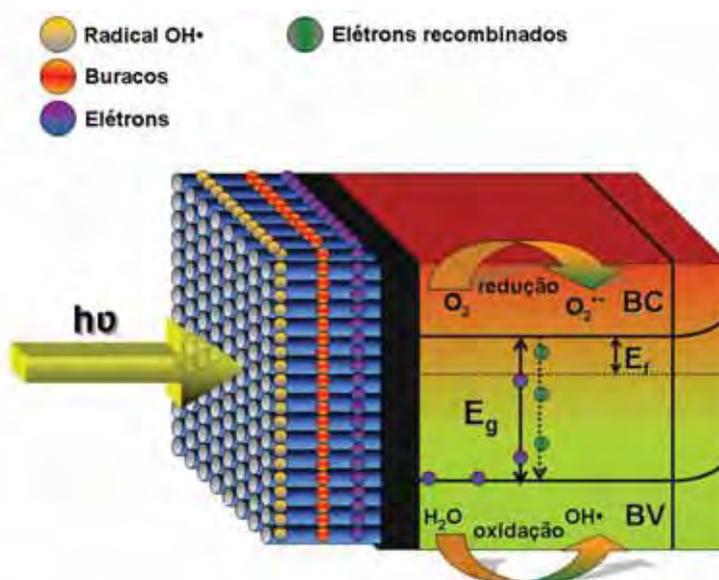
1.1.3.1.FOTOELETROCATÁLISE

A estrutura altamente organizada dos nanotubos de TiO_2 sobre os mais diversos substratos tem apresentado grande aplicabilidade no avanço das técnicas fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas devido ao favorecimento do transporte vetorial das cargas geradas após irradiação do material. Como conseqüência, há uma melhora na separação de cargas (elétron/ buraco) geradas nos eletrodos de nanotubos de dióxido de titânio auto-alinhados bem como o aumento da área superficial.

Um semicondutor é caracterizado por possuir um espaço entre as bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. Uma

representação esquemática destes semicondutores nanotubulares de TiO₂ é mostrada na **Figura 3**. A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de um buraco (h⁺) na banda de valência. Estes buracos 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 •OH a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar contaminantes orgânicos. 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/buraco o qual resulta na liberação de calor⁴⁹.

Figura 3 - Esquema representativo de um semicondutor sob irradiação ultravioleta. BV= banda de valência e BC= banda de condução



O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações abaixo (**Equações 4-14**)⁵⁰.

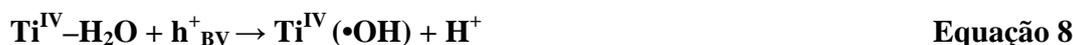
Equação 4-6: Adsorção na partícula do catalisador



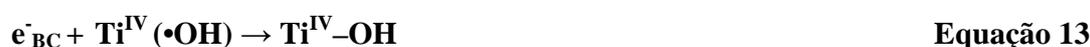
Equação 7: Excitação do semiconductor



Equação 8-11: Manutenção das cargas



Equação 12-14: Recombinação das cargas



Onde:

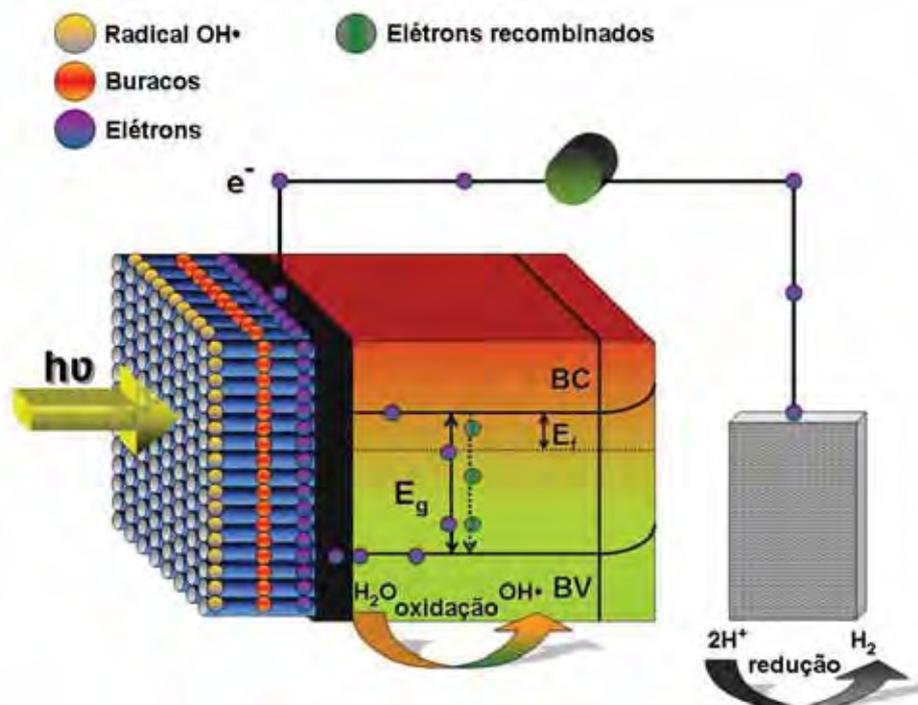
h^+ = buraco fotogerado

e^- = elétron fotogerado

O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2

Uma forma de aumentar a eficiência quântica e otimizar o funcionamento do fotocatalisador suportado é minimizar a recombinação do par elétron/ buraco, aumentando a velocidade de transferência de elétrons e buracos à seus respectivos aceptores. Minimizar a recombinação implica aumentar a disponibilidade de portadores de carga para os processos de oxidação e redução que ocorre nos sítios da superfície. A combinação das vantagens da fotocatalise com a eletrocatalise tem sido utilizada para aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos⁵¹. Na fotoeletrocatalise a eficiência do processo fotocatalítico é aumentada, pois sob gradiente de potencial os elétrons são redirecionados para o eletrodo auxiliar (cátodo), retardando a recombinação entre os buracos (h^+) gerados na banda de valência (BV) e elétrons (e^-) gerados na banda de condução (BC) do semiconductor. Neste caso, aumenta-se a disponibilidade dos buracos reagirem com H_2O ou OH^- , adsorvidos na superfície do eletrodo para formar radicais hidroxilas, que por sua vez irão atuar na degradação do poluente orgânico, como representado na **Figura 4**.

Figura 4 - Representação esquemática de um sistema de reator fotoeletrocatalítico usando um semicondutor tipo n sob irradiação de luz UV de $\lambda < 380$ nm.



Em virtude desta maior disponibilidade dos radicais hidroxilas fotogerados e o deslocamento dos elétrons para o contra-eletrodo, há uma maior eficiência do processo tanto para a aplicação na geração de hidrogênio quanto para a degradação de poluentes orgânicos. Este último por sua vez, ainda é um grande desafio a ser vencido em virtude da ausência de um sistema de tratamento eficaz, rápido, barato e confiável para tratar resíduos industriais antes do seu descarte aos mananciais de águas naturais.

Dentre os mais diversos poluentes existentes, uma classe que merece destaque são as aminas aromáticas. A maioria destes compostos apresenta comprovadas propriedades mutagênicas e/ou carcinogênica em seres humanos e/ou animais⁵². Portanto, a demanda por processos que possam promover a redução da concentração destas espécies a níveis mais seguros para o seu descarte é grande e enfrenta um enorme desafio científico.

A seguir, será abordada uma breve discussão sobre as propriedades e os principais tratamentos utilizados para promover a degradação ou remoção de aminas aromáticas.

1.1.3.2. AMINAS AROMÁTICAS

Estudos realizados em animais e seres humanos têm salientado a importância de alguns fatores na etiologia de uma grande variedade de cânceres. Dentre eles, destacam-se

os fatores ambientais como, as radiações ionizantes e ultravioleta e a exposição a certas classes de compostos, associados, ou não, a um efeito sinérgico entre estes e a predisposição genética de certos indivíduos⁵³.

Os resultados experimentais acumulados ao longo das últimas décadas têm demonstrado que os efeitos biológicos de certa classe de compostos estão intimamente relacionados à formação de adutos covalentes. Isto é, o Aduto é, no sentido *lato* da designação, uma entidade molecular resultante da formação de uma ligação covalente entre uma espécie eletrofílica e um dos centros nucleofílicos presentes nas moléculas biológicas de ADN, RNA, etc⁵³.

As características estruturais destes adutos, e em especial o tipo de perturbações conformacionais que a sua presença pode provocar na estrutura tridimensional da dupla hélice do ADN, são fatores considerados determinantes no tipo de mutações por ele induzido. Muito embora a ativação de seqüências de ADN específicas como resultado da exposição *in vivo* a agentes químicos cancerígenos tenha sido estabelecido, as razões associadas a esta ativação preferencialmente permanece obscuras⁵³.

Dentre os compostos com alto potencial genotóxico, destacam-se a classe das aminas aromáticas. Desde a segunda metade do século XX que a comunidade científica conseguiu demonstrar, de forma inequívoca, a sua ação mutagênica e carcinogênica no homem e em algumas espécies de animais. Apesar de, *in vivo*, a formação de adutos covalentes com o ADN ser um acontecimento dependente de vários fatores, tais como: grau de exposição, tipo de composto e fenótipo dos indivíduos, a sua capacidade de induzir alterações permanentes e hereditárias no conteúdo genético celular esta largamente comprovada⁵³.

A maioria dos compostos orgânicos genotóxicos é ativada metabolicamente a espécies reativas com características eletrofílicas, vulgarmente designadas por “espécies cancerígenas finais”. Admite-se, assim, que uma das primeiras etapas da iniciação de um processo cancerígeno esteja associada à reação de uma espécie eletrofílica, direta ou formada por ativação metabólica com o ADN / RNA⁵⁴.

A indução de tumores a partir desta classe de compostos foi originalmente atribuída à atividade profissional por Rehn⁵⁵, ao observar um elevado índice de câncer de bexiga em trabalhadores da indústria de corantes derivados de anilina. Verificou-se mais tarde que a

indução de tumores naquele órgão era devido ao 2-aminonaftaleno, um contaminante presente naqueles corantes. Outros autores relacionam também o aumento da incidência deste tipo de câncer, em trabalhadores de fabricas de corantes e borracha, com a exposição crônica a amins poliaromáticas como o 4-aminobifenila e a benzidina⁵⁵.

Uma vez que a utilização deste tipo de composto tem sido reduzida na indústria, o fumo do tabaco passou a ser, atualmente, uma das principais fontes de exposição do homem a amins primárias. Estes compostos encontram-se distribuídos na folha e no fumo. A origem da sua formação poderá estar relacionada à pirólise de aminoácidos e/ou proteínas e a redução de nitroarenos policíclicos na zona de queima do cigarro que é deficiente em oxigênio⁵³. De fato, as amins aromáticas são, até hoje, a única classe de compostos químicos, presentes no fumo do tabaco, que foi inequivocamente implicada na indução do câncer de bexiga no homem.

Dentre as inúmeras possibilidades para a geração de amins aromáticas como contaminantes em águas superficiais, uma das mais difundidas na literatura⁵⁶⁻⁵⁹ é aquela em que estes compostos podem ser derivados da redução do grupo azo em corantes têxteis. Isso pode ocorrer em uma grande variedade de condições ecológicas, inclusive durante o trato digestivo em mamíferos⁵⁶. Como consequência, estudos sobre situações onde a redução de corantes azos pode gerar amins aromáticas entre seus produtos químicos nocivos a saúde humana, tem se tornado relevante para órgãos de inspeção e fabricantes de corantes em geral^{57,58-60}.

Amins aromáticas podem também entrar no meio ambiente como impurezas presentes na composição comercial de corantes azos, usualmente presentes em baixo grau de pureza (35% a 90% m/m). Em adição, também podem ser geradas por meio de diferentes rotas durante a sua aplicação em muitos setores industriais, tais como: branqueamento de papel; tintura de plásticos; coloração de alimentos e fármacos; produção de tinturas e vernizes e outros⁶¹.

Considerando que, a indústria de produção, manufatura e aplicação de corantes é de extrema importância para a economia nacional, o setor têxtil é um exemplo claro de mercado em plena expansão. De acordo com os últimos levantamentos realizados pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil – ABIT este setor é responsável pelo emprego de mais de 1,7 milhões de trabalhadores em aproximadamente 30 mil empresas de pequeno,

médio e grande porte, sendo considerada como a segunda maior geradora de emprego no país; segunda maior empregador na indústria de transformação e quinto maior produtor têxtil do mundo, além de representar 3,5% do PIB total brasileiro. Um resumo dos dados gerais do setor atualizados em 2011, referente ao ano de 2010 de acordo com a ABIT é apresentado na **Tabela 1**⁶².

Tabela 1 - Retrospecto dos dados gerais apresentados pelo setor têxtil no período 2009 e 2010.

Dados Gerais / US\$ bilhões	2009	2010
Faturamento	47	52
Exportação	1,21	1,44
Importação	3,46	4,97
Investimento	0,867	2,0

Fonte: (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL, 2010)⁶²

Em função disto, desde 2004 o INMETRO e a comissão setorial de corantes e Pigmentos da ABIQUIM e ABIT limitam artigos têxteis tingidos com corantes azo que liberem aminas aromáticas (Total de 22) em concentrações na ordem de ppm.

Deste modo em virtude da sua alta periculosidade, vários autores têm buscado novas formas de tratamento visando reduzir os sérios riscos ambientais e toxicológicos de várias aminas aromáticas. Dentre os diversos processos reportados estão aqueles baseados na utilização de microorganismos específicos, degradação utilizando processos oxidativos avançados (POA) tais como: Fenton, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea, que destacaremos a seguir.

A utilização de microorganismos cultivados especificamente para degradação de aminas, visando aumentar o rendimento de biodegradação tem sido reportada por alguns autores. Por exemplo, FLORES et al., 1997 avaliaram o comportamento de 25 compostos aromáticos N-substituídos tais como aminas aromáticas, azo corantes e nitrocompostos, utilizando a bactéria acetoclástica metanogênica e verificaram que, sob condições anaeróbias é possível mineralizar com facilidade vários dos compostos avaliados com um bom rendimento, principalmente os nitroaromáticos e azo corantes⁶³.

BORNICK et al., 2001 utilizaram microorganismos em condições aeróbias para avaliar a cinética de degradação de aminas aromáticas presentes em sedimentos do rio Elbe

na Alemanha. Os resultados alcançados mostraram que, é possível dar uma predição qualitativa da biodegradabilidade das aminas aromáticas usando as constantes de degradação⁶⁴.

WANG et al., 2007 tiveram como projeto estrutural, isolar uma bactéria capaz de promover a degradação dos compostos pentil amina e anilina presentes em águas de extração de petróleo na China. Sob condições de pH neutro e uma completa aeração de 6 mg O₂/L e temperatura de 30°C obtiveram um rendimento de degradação de 82% e 78% para a pentil amina e anilina respectivamente⁶⁵.

No entanto, de modo geral embora a utilização de microorganismos para o tratamento de rejeitos industriais e laboratoriais contendo aminas aromáticas mereça atenção, devido principalmente ao baixo custo de investimento e manutenção, os resultados estão longe de ser o ideal, em função dos seus baixos rendimentos de biodegradação, elevado tempos de tratamento, além da geração de lodos como produtos depositados nos fundos das lagoas de tratamento⁶⁶.

Dentre os trabalhos utilizando os radicais hidroxilas com fonte de agentes oxidantes, destaca-se o sistema foto Fenton desenvolvido por FUKUSHIMA et al., 2000 para promover a degradação da anilina. O método desenvolvido mostrou-se promissor para mineralização da amina aromática, obtendo uma redução de aproximadamente 85%. No entanto, análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) identifica várias espécies intermediárias formadas durante a degradação da anilina, tais como p-aminofenol, p-hidroquinona, ácidos maleico e fumárico e íons NH₄⁺⁶⁷.

Os trabalhos envolvendo fotocatalise heterogênea tem também merecido destaque: PRAMAURO et al., 1995, por exemplo, promoveram a degradação de diversos derivados de anilina, utilizando partículas de TiO₂ suspensas em solução. Sob as melhores condições, o método desenvolvido apresentou uma rápida mineralização das aminas aromáticas analisadas em um tempo inferior a 1 hora de análise. Subprodutos originados durante a degradação destes compostos foram identificados no início da reação, porém, nenhum destes foi identificado após o término da reação. A utilização da radiação solar também foi avaliada, porém, apresentaram menor eficiência quando comparado à radiação artificial⁶⁸.

AUGUGLIARO et al., 2000 confirmaram que a fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ como semicondutor, pode ser um método adequado para uma completa

fotodegradação de anilina, 4-etilanilina e a 4-cloroanilina em meio aquoso. Os parâmetros para o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood foram usados para descrever a importância da adsorção nos resultados da fotoreatividade, que mostraram ser independentes do pH da solução e do tipo de substituinte no anel da amina aromática⁶⁹.

CANLE et al., 2005 estudaram o comportamento da adsorção da anilina e dimetililanilina em três tipos de espécies de TiO₂ (P25, anátase e rutilo) e comprovou que, a maior adsorção ocorre em TiO₂ P25. O efeito que o pH proporciona na degradação dos mesmos compostos também foi avaliado, as menores porcentagens de mineralização foram observadas em meio ácido. Este tipo de comportamento pode ser atribuído à carga positiva da anilina e do semicondutor, proporcionando uma repulsão eletrostática entre as duas espécies. Desta forma, o meio alcalino foi concluído como o mais apropriado para promover a mineralização de aminas aromáticas utilizando o TiO₂ do tipo P25 como semicondutor⁷⁰.

CHU et al., 2007 verificaram os efeitos da variação do pH do meio e da adição de peróxido de hidrogênio para promover a degradação da 2-cloroanilina utilizando o TiO₂ como semicondutor, com e sem a presença da radiação UV. Os resultados mostraram que, a adição de pequenas concentrações de H₂O₂ no sistema UV/TiO₂ proporcionaram um aumento considerável na degradação da amina aromática. Já o excesso de H₂O₂ não promoveu um aumento como seria esperado na degradação, muito pelo contrário, uma redução na velocidade de reação foi observada. A variação do pH também pode ser avaliada para os dois sistemas, e a condição que proporcionou as maiores porcentagens de mineralização foram encontradas em meio alcalino utilizando H₂O₂/UV/TiO₂⁷¹.

LOW et al., 1991 monitoraram os produtos inorgânicos de degradação de diversos compostos orgânicos nitrogenados, sulfurados e halogenados. As degradações foram realizadas utilizando o TiO₂ como semicondutor iluminado sob radiação UV artificial. A presença do íon amônio mostrou-se em maior concentração quando comparada com a presença do íon nitrato, isto pode ser explicado pelo fato de que, compostos que possui em sua estrutura o elemento nitrogênio, passam por uma complexa etapa de degradação onde a geração de íons amônio é mais favorável do que a geração de íons nitratos. Compostos com grupos nitro em sua estrutura por sua vez, mostram superior concentração do íon nitrato. Sob as condições ideais, todos os elementos foram convertidos a suas formas inorgânicas

respectivamente. O carbono orgânico convertido a CO_2 , os halogênios para os respectivos haletos, os compostos sulfurados para sulfato, os fosforados para fosfato e os nitrogenados para amônio e nitrato⁷². No entanto, todos estes trabalhos têm usado fotocatalise com titânio em suspensão o que requer etapa posterior de remoção do semiconductor.

A contaminação do meio ambiente por aminas aromáticas não se restringe apenas aos processos provenientes do setor industrial, mas também a partir da quebra parcial de alguns corantes azos, utilizados no setor têxtil. Desta forma, um tratamento efetivo para promover a degradação destas espécies é um desafio a ser explorado em virtude da possibilidade de polimerização que estes compostos apresentam. Sendo assim, nenhum trabalho presente na literatura utilizando a técnica de oxidação fotoeletrocatalítica foi encontrado para promover a degradação destas substâncias.

A associação desta técnica aliada as nanoestruturas de TiO_2 poderiam promover um método alternativo para garantir um resíduo industrial ausente e/ou em baixas concentrações destas espécies a níveis permitidos pelas agências de controle de água e abastecimento.

Considerando a ampla versatilidade dos materiais baseados em nanoestruturas de TiO_2 , tais como a sua utilização na construção de dispositivos fotovoltaicos para a fotoconversão da luz solar em energia elétrica, esta abordagem seria também altamente relevante.

Deste modo, a seguir apresentamos os principais conceitos sobre os efeitos fotovoltaicos assim como as definições dos parâmetros utilizados para caracterizar uma célula solar utilizando as nanoestruturas de TiO_2 e polímeros condutores da classe dos politiofenos, com o intuito de buscar novas aplicações destes materiais.

1.2. DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

O uso de materiais nanoestruturados na construção de dispositivos fotovoltaicos tem ganhado notoriedade nos últimos anos. Estes dispositivos exploram a energia solar usando o princípio do efeito fotovoltaico. Isto é, um semicondutor é irradiado por fótons de energia maior do que a energia de band gap ou banda proibida do mesmo, elétrons podem ser excitadas à banda de condução, deixando buracos na banda de valência. A seguir, essas cargas livres podem ser coletadas em um circuito externo e como consequência produzir energia.

O efeito fotovoltaico foi descoberto por volta de 1839, por Becquerel⁷³, o qual observou que placas metálicas imersas em um eletrólito, quando expostas à luz, produziam uma pequena voltagem e corrente elétrica. Hoje em dia, sabe-se que a interface usada por Becquerel Cu/CuO é conhecida como uma junção Schottky. Em 1877, Adams e Day observaram o mesmo efeito em um sólido composto de selênio. Trabalhos posteriores com esses sistemas levaram ao desenvolvimento de células fotovoltaicas de selênio: Fritts fabricou as primeiras células solares usando wafer de selênio, com eficiência inferior a 1%, em 1883⁷⁴. Em 1914, aproximadamente 1% de eficiência de conversão de energia ainda era obtido para essas células⁷⁵.

As primeiras células de silício apresentaram 6% de eficiência, empregando o silício monocristalino⁷⁶. Paralelamente, D. Reynolds observou que sulfeto de cádmio poderia também converter luz solar em eletricidade com 6% de eficiência⁷⁷. Mais tarde, descobriu-se que esse dispositivo tratava-se, na verdade, de uma heterojunção entre sulfeto cuproso e sulfeto de cádmio.

Desde então, a necessidade de fornecer energia em lugares remotos, aliada à corrida espacial, impulsionaram o desenvolvimento das células fotovoltaicas⁷⁸. As células fotovoltaicas baseadas no silício são, até hoje, as mais empregadas estimando-se que células solares baseadas em silício mono ou policristalino ainda detém 90 % do mercado⁷⁹. Entretanto, essa tecnologia apresenta limitações devido ao alto custo de fabricação, que envolve elevadas temperaturas (400-1400 °C), vácuo e numerosos processos litográficos. Além disso, foi estimado que 50% do custo de fabricação dessas células solares estão relacionados à fabricação do substrato de silício puro⁸⁰.

Até o momento, a indústria de fotovoltaicos ainda depende da matéria prima rejeitada pela indústria de eletrônicos⁸¹. Essas limitações abrem portas para novas tecnologias que utilizam materiais e técnicas de fabricação de baixo custo. M. Green⁸² propôs as seguintes exigências para que uma nova tecnologia fotovoltaica possa ser bem sucedida: (i) filmes finos, (ii) elevada eficiência, (iii) baixa toxicidade, (iv) abundância de materiais e (v) durabilidade.

Até a crise do petróleo em 1973, a pesquisa nesta área esteve restrita às aplicações aeroespaciais, sendo somente a partir de então voltada para aplicações terrestres. Mais recentemente, células fotovoltaicas elaboradas com Si monocristalino, policristalino e amorfo apresentaram eficiência de conversão de 30 %, 14 % e de 5-10 %, respectivamente⁸³. Compostos inorgânicos como GaAs, CdTe, Cu/In/Se,S (CIS) e heterojunções como GaAs-GaSb foram introduzidos como materiais de eficiência considerável, atingindo 25 % e 34 %, respectivamente.

Paralelamente, desde a década de 1950 há um elevado interesse em fotovoltaicos orgânicos, quando a fotovoltagem observada para diversos semicondutores orgânicos sobre substratos inorgânicos atingiu valores de até 1 V^{84,85}. Materiais orgânicos, tais como moléculas conjugadas de baixo peso molecular (low molecular weight molecule, LMW) bem como polímeros conjugados condutores, tem sido objeto de pesquisa para dispositivos fotovoltaicos, inserindo-se polímeros conjugados a partir da descoberta dos polímeros condutores⁸⁶. Na década de 1980, foi elaborada a primeira junção p-n utilizando LMW⁸⁷, e as heterojunções dispersas (bulk heterojunctions) constituídas por polímero/fulereno as quais foram introduzidas na década seguinte^{88, 89}. Finalmente, também foi proposto o primeiro dispositivo fotovoltaico híbrido por O'Reagan e Grätzel em 1991⁹⁰, baseado em uma camada de dióxido de titânio nanoestruturado sensibilizado com um corante orgânico em contato com eletrólito contendo par-redox. Este dispositivo é bastante promissor para aplicações industriais, uma vez que a eficiência de conversão em laboratório situa-se em 10 %, e em módulos em aproximadamente 5-7 %⁹⁰.

As principais tecnologias existentes e exploradas atualmente são descritas a seguir⁷⁸.

81.:

1.2.1. CÉLULAS FOTOVOLTAICAS BASEADAS EM SILÍCIO

Essas células podem ser baseadas no silício monocristalino, policristalino ou amorfo. A eficiência dos dispositivos baseados no silício policristalino é inferior em comparação ao silício monocristalino, devido à presença de contornos de grãos em sua estrutura, que limitam o transporte das cargas fotogeradas, aumentando a recombinação. No entanto, o custo de produção desses materiais é significativamente inferior. As células de silício amorfo são ainda mais baratas, além do material ser abundante, porém apresentam eficiência de 6-7 % somente e problemas de autodegradação.

1.2.2. CÉLULAS SOLARES DE FILMES FINOS

O melhor exemplo desse tipo de tecnologia é o GaAs. Além de ter sido um dos primeiros semicondutores a serem utilizados, origina as mais eficientes células solares já fabricadas, com até 30 % de eficiência. Essas células apresentam algumas desvantagens, pois são caras, de difícil manufatura em larga escala. Além disso, o gálio é um elemento considerado raro e o arsênio é de alta toxicidade. Contudo, como são extremamente eficientes e altamente resistentes à irradiação de alta energia, é extensivamente utilizado em aplicações espaciais. Outros materiais também tem sido utilizados na manufatura de células de filmes finos, como CuIn(Ga)S_2 , CdTe/CdS , com eficiências da ordem de 16-18 %.

1.2.3. CÉLULAS SOLARES EXCITÔNICAS

Essas células solares incluem dois tipos diferentes de tecnologias: as chamadas células de Grätzel, ou dye-sensitized solar cells, e as células fotovoltaicas orgânicas. De modo geral, essas células solares apresentam eficiência inferior em relação aos demais tipos de tecnologia, pela própria natureza dos materiais e processos envolvidos nesses dispositivos. Entretanto, surgiram nas últimas décadas como fortes candidatas, principalmente devido aos procedimentos de fabricação e os materiais, que são simples, baratos e não tóxicos.

As células de Grätzel⁹⁰ geralmente são constituídas por um filme nanoparticulado de TiO_2 sensibilizado por um corante orgânico, depositado sobre um substrato transparente de vidro condutor, um eletrólito que contém o par redox I/I^{3-} e um contra-eletródo de platina. Sob incidência de luz, o corante absorve fótons e injeta elétrons na BC do TiO_2 . Esses elétrons são então transportados para o circuito externo. O corante oxidado é reduzido pelo par redox, que por sua vez é regenerado no contra-eletródo de platina.

As células fotovoltaicas orgânicas consistem basicamente uma junção do tipo “p-n”, formada entre um material que é doador de elétrons e capaz de transportar buracos (geralmente polímeros condutores ou pequenas moléculas orgânicas conjugadas) e um material receptor de elétrons, capaz de transportar essas cargas (geralmente C60, PCBM e derivados). Quando um desses materiais é substituído por nanopartículas inorgânicas, como TiO₂, ZnO, CuInS₂, PbSe, CdSe, por exemplo, essas células podem ser chamadas de células fotovoltaicas híbridas. As características desse tipo de tecnologia serão discutidas em detalhes na próxima secção.

1.2.4. CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS E HÍBRIDAS

A primeira célula solar baseada em filme fino de moléculas orgânicas foi desenvolvida por Tang⁸⁷. Desde então diferentes tipos de materiais foram propostos, como antraceno, perileno e derivados, porfirinas e ftalocianinas, fulerenos e nanotubos de carbono, oligômeros e polímeros conjugados, blendas e misturas híbridas orgânico-inorgânico. Muitos progressos foram realizados, tanto na composição como design dos dispositivos, o que aumenta a expectativa em torno do limite de eficiência para estes dispositivos. De fato, ocorreu uma melhora significativa na eficiência destas células, passando de 1 % (obtida há 23 anos)⁸⁷ para 6,5 % (obtida em 2007)⁹¹.

É importante destacar que as células fotovoltaicas orgânicas apresentam um mecanismo de geração de energia diferente das células fotovoltaicas convencionais baseadas em semicondutores inorgânicos. Nas células de silício, por exemplo, a absorção de luz de energia maior que o gap do semicondutor leva à formação de pares elétron-buraco “livres”, dissociados. Esses portadores de carga são, então, separados pelo campo elétrico formado na região de carga espacial, situada na interface entre os semicondutores tipo-p e tipo-n.

Nas células solares orgânicas, a absorção de luz maior que o “band gap” do semicondutor resulta na formação de éxcitons, pares elétron-buraco ligados entre si. Devido a este mecanismo de funcionamento, estas células são também conhecidas como células solares excitônicas (excitonic solar cells)⁹². Nessas células, os éxcitons são formados e dissociados somente na região próxima a uma interface, e o processo de dissociação ocorre de forma quase simultânea à sua formação. Essa pequena diferença entre os mecanismos de

formação de cargas é responsável por diferenças significativas no comportamento fotovoltaico dessas tecnologias⁹².

Os éxcitons devem se dissociar em cargas livres para que estas possam ser transportadas até os eletrodos. A dissociação ocorre eficientemente em interfaces metal-semicondutor (junção Schottky), interfaces entre materiais semicondutores com diferentes afinidades eletrônicas (comportamento p ou n), em sítios de dissociação (como impureza por oxigênio, resíduos de metais e catalisadores, que agem como armadilhas para os elétrons), ou ainda em interfaces onde é estabelecido um campo elétrico externo. Entretanto, o comprimento de difusão para éxcitons é da ordem de 10-20 nm. Apenas os éxcitons gerados nesses poucos nanômetros são dissociados. Porém, um filme semicondutor de centenas de nanômetros (~100-200 nm) é necessário para absorver uma fração significativa da luz incidente.

O desenvolvimento da arquitetura do tipo heterojunção dispersa, onde uma rede interpenetrante é formada entre dois materiais, consistiu em uma maneira de contornar o problema de baixa dissociação de éxcitons. Em 1995, muitos grupos mostraram independentemente que a eficiência de conversão de fótons incidentes em elétrons (EQE) poderia aumentar consideravelmente pela simples mistura de dois materiais com afinidade eletrônica e potencial de ionização diferente, formando uma heterojunção⁹³. Nesse tipo de estratégia, a diferença em afinidade eletrônica cria a força motriz na interface dos materiais, suficiente para separar os éxcitons fotogerados. Assim, elétrons são aceitos pelo material com alta afinidade eletrônica e buracos pelo material com baixo potencial de ionização. Além disso, a mistura dos componentes em escala nanométrica permite que a interface fique distribuída por todo o material, de modo que os éxcitons logo encontram uma interface e se dissociem antes de se recombinar.

A descoberta da transferência de elétrons fotoinduzida em sistemas envolvendo polímeros condutores como doadores e fulereno e seus derivados como receptores de elétrons foi à força motriz para o desenvolvimento de dispositivos de alta eficiência de conversão de energia⁸⁸. A transferência de carga fotoinduzida nestes materiais é irreversível e muito rápida (~ 45 fs) com uma eficiência que se aproxima de 100 %⁹⁴, enquanto o processo de recombinação é lento (escala de μs -ms)⁹⁵.

A morfologia tem um papel crucial nas células de heterojunção^{96, 97}. As condições de preparação dos filmes, como a escolha do solvente, por exemplo, são determinantes na formação dos domínios das fases na rede interpenetrante. A geração de cargas depende da formação de uma interface uniforme na escala de difusão dos éxcitons, enquanto o transporte das cargas depende da formação de caminhos contínuos (rede de percolação) dentro do mesmo material, desde a interface até o eletrodo. Nas heterojunções de polímeros com fulereno, PCBM ou nanopartículas inorgânicas, a concentração desses materiais deve ser bastante elevada para permitir um eficiente transporte de cargas, uma vez que este ocorre pelo mecanismo de hopping. Por um lado, uma ampla interface deve ser formada para a dissociação eficiente dos éxcitons. Por outro lado, sabe-se que uma interface muito ampla favorece a recombinação das cargas. Além disso, a rede de percolação deve ser formada, de forma a permitir que os elétrons sejam transportados por hopping até os eletrodos, de forma eficiente.

1.2.5. CONCEITOS BÁSICOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

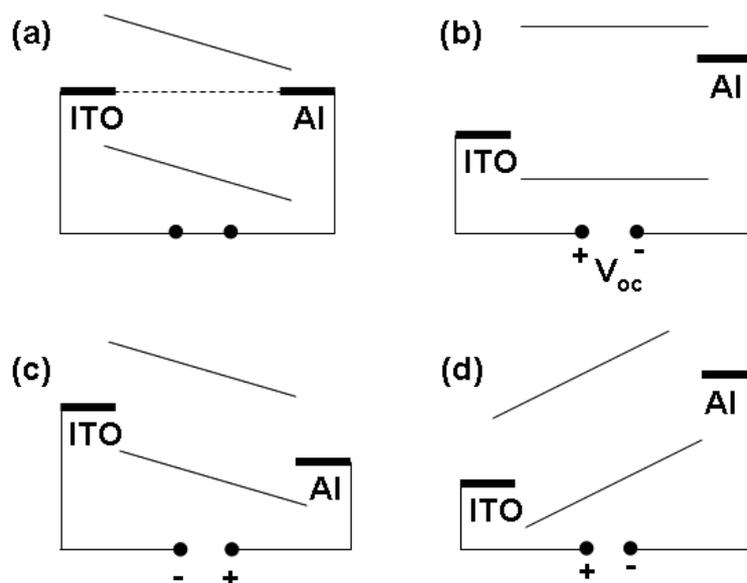
1.2.5.1. PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO E CIRCUITO EQUIVALENTE

De uma maneira geral, o efeito fotovoltaico pode ser definido como o desenvolvimento de uma fotovoltagem entre dois eletrodos em contato com uma solução (como no experimento de Becquerel) ou um material sólido quando sob iluminação. A operação de um dispositivo fotovoltaico pode ser pensada em três etapas principais: absorção da luz incidente, fotogeração de portadores de carga, seguidas do transporte e coleção nos seus respectivos eletrodos. Boa parte dos dispositivos fotovoltaicos consiste em junções p-n, cujas equações que descrevem matematicamente o comportamento de diodo são utilizadas na caracterização elétrica de células solares de diversas arquiteturas que não apenas homo e heterojunções p-n. Um semiconductor orgânico, quando sob iluminação, os fótons de energia maior ou igual ao do gap eletrônico são absorvidos e há a fotogeração de pares elétron- buraco, que, se sua recombinação é suprimida, estes podem ser dissociados na interface da junção e então transportados aos seus respectivos eletrodos. A corrente elétrica obtida de um dispositivo fotovoltaico corresponde à quantidade de portadores de carga gerados que são coletados pelos eletrodos, que por sua vez é função da fração de

fótons que são absorvidos pelo semicondutor, da dissociação de éxcitons e da fração destes portadores fotogerados que conseguem alcançar os eletrodos. Assim, os portadores podem ser transportados até os eletrodos por meio do estabelecimento de um campo interno intrínseco e um gradiente de concentração de portadores.

Um dos modelos mais simples para explicar a retificação de diodos fotovoltaicos consiste no modelo metal/isolante/metal (MIM), diodo no qual um semicondutor está em contato com eletrodos metálicos com funções trabalho distinto, conforme ilustrado na **Figura 5**. Com a formação dos contatos, os elétrons fluem do eletrodo de menor função trabalho para o de maior função trabalho (com relação ao nível de vácuo), de sorte que o acúmulo de portadores de carga de sinais opostos nos dois eletrodos metálicos leva ao desenvolvimento de um campo interno intrínseco. Com a aplicação de uma voltagem externa V_{apl} , os contatos injetam portadores de carga no filme polimérico, e uma corrente pode então fluir pelo dispositivo. Assim, quando $V_{apl} = 0$ V, como em **Figura 5(a)**, no escuro não há corrente total fluindo no dispositivo; enquanto sob iluminação os éxcitons fotogerados podem ser dissociados pelo campo interno, com o transporte dos portadores de carga aos seus respectivos eletrodos.

Figura 5 - (a) condição de curto-circuito, onde sob iluminação os portadores fotogerados são transportados até os contatos; (b) em condição de circuito aberto, onde a corrente registrada é nula; (c) em polarização reversa e (d) em polarização direta ($V > V_{oc}$).

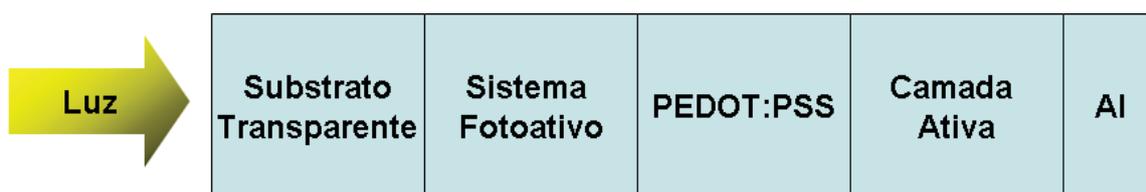


Quando a V_{apl} corresponde ao valor do campo interno, tem-se a condição de banda plana, i.e., o campo interno é balanceado pela V_{apl} , de forma que o dispositivo se encontra em condição de circuito aberto: $V_{apl} = V_{oc}$ e $I = 0$, como representado na **Figura 5(b)**. Se $V_{apl} < 0$ V, a corrente que passa pelo dispositivo é muito pequena, uma vez que, devido à forte distorção das posições relativas das bandas do polímero, as barreiras energéticas para injeção de elétrons e buracos são elevadas, e a corrente pode fluir sob iluminação em regimes de campo elevado, como representado na **Figura 5(c)**. Por outro lado, em condição de polarização direta, como em **Figura 5(d)**, com $V_{apl} > V_{oc}$, os contatos podem injetar portadores de carga eficientemente uma vez que as barreiras para injeção são pequenas. Mais ainda, o campo interno resultante é favorável à dissociação dos éxcitons fotogerados e ao transporte dos portadores de carga aos seus respectivos eletrodos, sendo assim observada aumento da magnitude da corrente que flui no dispositivo.

1.2.6. MONTAGEM DE UM SISTEMA FOTOVOLTAICO

Dispositivos orgânicos podem ser confeccionados como se segue: é necessário um eletrodo condutor transparente, em geral são usados FTO (óxido de estanho dopado com flúor: “Fluorine doped Tin Oxide”) e ITO (óxido de estanho dopado com índio: “Indium doped Tin Oxide”⁹⁸⁻¹⁰²). Na seqüência, camadas de polímeros conjugados podem ser depositadas, e por fim, outro eletrodo, podendo este ser de alumínio, ouro, cálcio, entre outros (como se mostra na **Figura 6**).

Figura 6 - Esquema de montagem do dispositivo fotovoltaico geral.

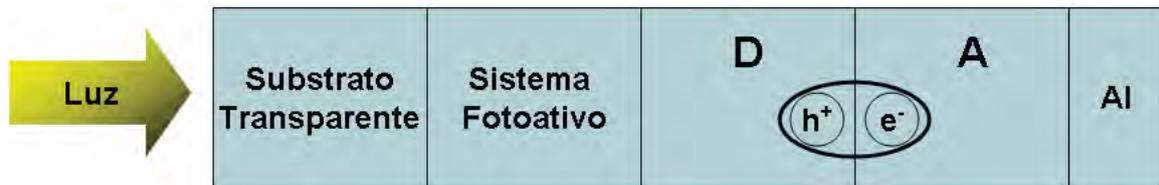


A conversão da luz solar (fótons) em energia elétrica necessita da formação de portadores de carga positiva e negativa (trataremos tais portadores como buracos (+) e elétrons (-), respectivamente), além de força eletromotriz para orientar estas cargas para um circuito elétrico externo¹⁰².

O funcionamento do dispositivo está associado à absorção de fótons cuja energia seja maior ou igual à energia de “gap” da camada ativa. Esta condição é necessária para que

um elétron seja promovido do nível de HOMO (highest occupied molecular orbital) para o nível de LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) do material orgânico, o que leva a criação de um par elétron-buraco (e^-h^+), ligados por potencial coulombiano, conhecido por éxciton. Estes éxcitons fotogerados necessitam ser dissociados, a fim de que haja corrente elétrica.

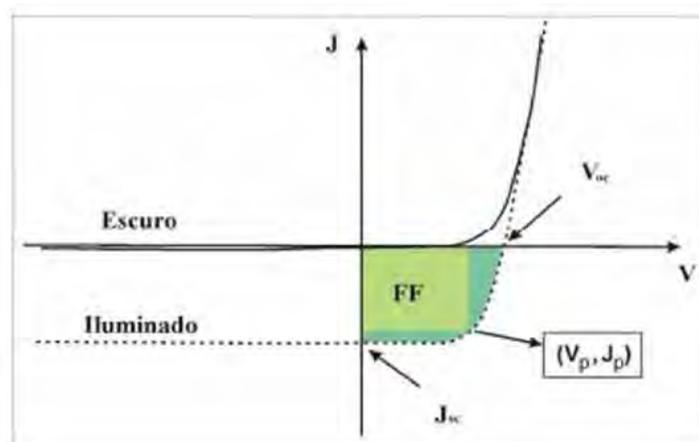
Figura 7 - Esquema de formação do par elétron-buraco (“electron-hole”), após absorção de fótons de energia igual ou superior à energia de gap do semiconductor orgânico. D representa a camada doadora de elétrons e A, aceptora de elétrons.



Conforme apresentado na **Figura 7**, tal dissociação ocorre na interface entre as camadas aceptoras e doadoras de elétrons, onde o campo elétrico é mais intenso. Outra possibilidade é a dopagem da camada ativa por oxigênio em que este, exerce um processo de sequestro de cargas¹⁰³ e de cada portador de carga encaminhado ao eletrodo.

Considerando uma varredura de potencial, um diodo como o supramencionado apresenta curva característica de retificação exibida na **Figura 8**.

Figura 8 - Curva de retificação característica de uma célula fotovoltaica no escuro e sob iluminação.



Os parâmetros que caracterizam a célula são os seguintes:

Potencial de circuito aberto (V_{oc});

Corrente de curto circuito (J_{sc});
 Fator de preenchimento (fill factor, FF);
 Eficiência de conversão de energia (η).

O V_{oc} corresponde à diferença de potencial medida no dispositivo sob iluminação quando a corrente é nula, ou seja, é o valor máximo de potencial gerado pelo sistema. Já J_{sc} é a corrente máxima coletada no sistema, quando o potencial é zero.

A eficiência de conversão de energia das células (η) é calculada através da potência máxima do dispositivo (P_{max}), de acordo com a **Equação 15**. P_{max} corresponde a um ponto de inflexão da curva J-V onde o produto dos valores de fotocorrente e potencial ($J_m \times V_m$) têm o valor máximo. Essa eficiência de conversão de energia expressa uma relação entre a potência de irradiação que atinge a célula solar e a potência elétrica gerada.

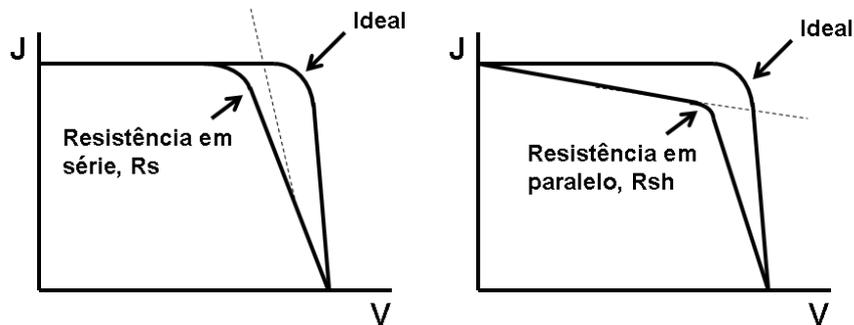
$$\eta = \left(\frac{P_{max}}{\text{Irradiância} \times \text{Área}} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 15}$$

Outro parâmetro que caracteriza o dispositivo é o fator de preenchimento, (fill factor, FF), que corresponde à relação entre a potência máxima gerada e a potência teórica (P_{th}), sendo esta última obtida pelo produto entre J_{sc} e V_{oc} , conforme a **Equação 16**. Esse fator expressa a quantidade de energia que pode ser extraída (aproveitamento) do dispositivo. A potência máxima gerada será sempre inferior ao produto $J_{sc} \times V_{oc}$, justamente porque essas condições de corrente máxima e potencial máximo não podem ser satisfeitas simultaneamente.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{J_m \times V_m}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad \text{Equação 16}$$

Tanto FF quanto η dependem da forma da curva J-V. Em um dispositivo ideal, onde $FF = 1$, P_{max} seria igual ao produto $V_{oc} \times J_{sc}$, dado pela área do maior retângulo na **Figura 8**, e a curva J-V apresentaria uma forma mais retangular. No dispositivo real, $FF < 1$, pois existem perdas causadas por inúmeros fatores, como a recombinação e resistência nos contatos, por exemplo, geralmente expressas por R_{sh} e R_s , respectivamente. Na **Figura 9** é apresentado como essas resistências podem afetar a forma das curvas J-V, causando perdas em FF e η .

Figura 9 - Efeito das resistências R_s e R_{sh} na forma da curva J-V.



Nesse tipo de célula fotovoltaica, a corrente de escuro geralmente é governada por um mecanismo diferente da fotocorrente. A corrente de escuro é limitada por injeção nos contactos, enquanto a fotocorrente deriva da dissociação dos éxcitons na interface doador-receptor. Em semicondutores orgânicos com baixo grau de defeitos e impurezas, a corrente de escuro é muitas ordens de magnitude inferior à fotocorrente sob polarização direta, e inclusive o formato das curvas J-V pode ser diferente¹⁰⁴. Além disso, na rede interpenetrante pode haver diferentes caminhos para a passagem de corrente, sendo que a resistência oferecida pelos diferentes caminhos muda drasticamente com a iluminação. Por isso, o caminho de passagem da corrente de escuro pode ser totalmente diferente do da fotocorrente¹⁰⁵.

A fotocorrente, por sua vez, é proporcional à quantidade de luz absorvida. Essa corrente é também dependente da morfologia da heterojunção, já que a morfologia pode maximizar a área de contato/interface entre os materiais, maximizando a separação dos éxcitons, além de ser necessária a formação de uma rede de percolação que permita um transporte eficiente dos elétrons e buracos até os eletrodos. Os materiais utilizados como transportadores de elétrons e buracos devem apresentar elevados valores de mobilidade de cargas e elevada pureza, para minimizar as perdas por recombinação das cargas em armadilhas/traps. A corrente também não deve ser limitada por injeção nos contatos, pela escolha de materiais apropriados.

Outro parâmetro importante na caracterização de um dispositivo fotovoltaico é a eficiência quântica externa monocromática (Incident Photon to Converted Electron Efficiency, IPCE), o qual consiste na razão entre número de cargas geradas, N_c , pelo número de fótons incidente, N_f . N_c e N_f são dados pelas **Equações 17 e 18**:

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q}$$

Equação 17

$$N_f = \frac{I(\lambda)}{hc / \lambda} = \frac{\lambda I(\lambda)}{hc}$$

Equação 18

onde $I(\lambda)$ é a irradiância espectral da fonte em $W.m^{-2}$, h a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda incidente. A partir da definição do IPCE e das Equações 17 e 18 temos a Equação 19:

$$IPCE = \frac{N_c}{N_f} = \frac{1,24 \times 10^{-6} \cdot J_{sc}}{\lambda I(\lambda)}$$

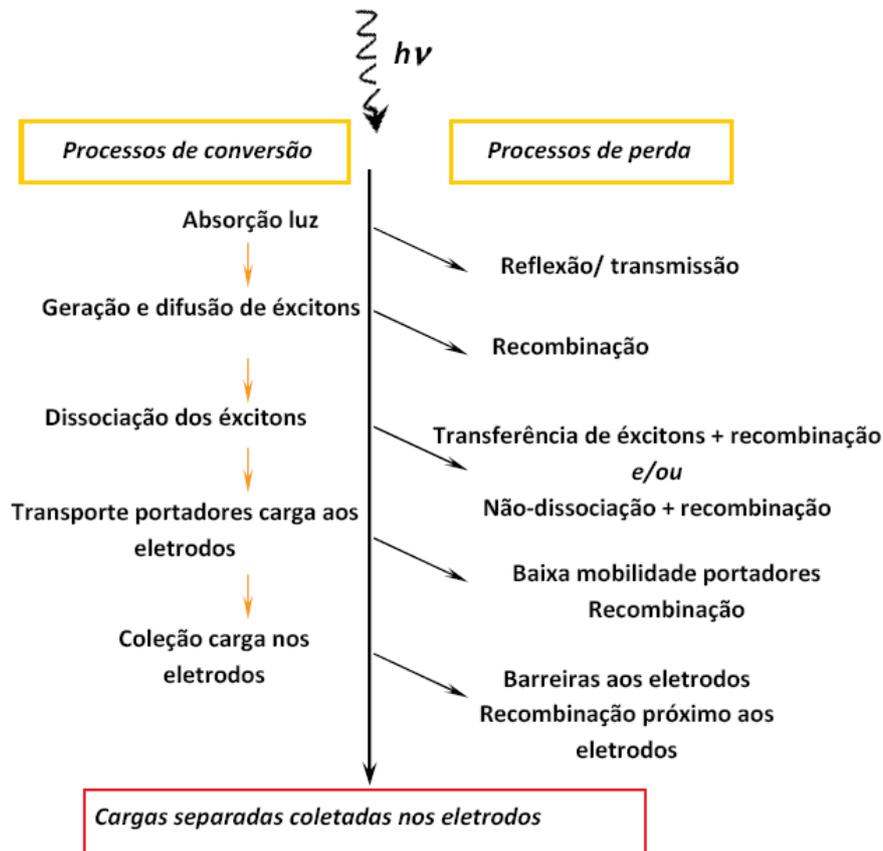
Equação 19

O IPCE nada diz respeito à fotogeração de cargas no semicondutor, e sim em quantos portadores de carga são coletados pelos eletrodos. Apesar de desejável, valores elevados de IPCE não necessariamente implicam em elevadas $\eta\%$, sendo necessária a avaliação conjunta com os demais parâmetros obtidos experimentalmente – V_{oc} , J_{sc} e FF. A partir das curvas de IPCE vs comprimento de onda é possível avaliar em qual região do filme fotovoltaico a fotogeração de cargas é mais eficiente, bem como se está ocorrendo o efeito filtro.

Em uma célula fotovoltaica são observados diversos processos de conversão e de perda da energia eletromagnética (luz incidente) e elétrica (ddp obtida) que podem ser esquematizados de acordo com a **Figura 10**. Em virtude destes processos de perda, que ocasionam a diminuição da eficiência de conversão de energia, diversas considerações são feitas com relação aos parâmetros que podem contribuir para a minimização destas perdas, indo desde a escolha de materiais com boa mobilidade dos portadores de carga, seus perfis de absorção na região espectral do UV/Vis, bem como a espessura dos filmes finos (vs. comprimento de difusão dos éxcitons), dentre outros. Desta forma, novas arquiteturas foram elaboradas, levando em conta os mecanismos de conversão e perda de energia em dispositivo^{85, 89}, visando alcançar eficiente conversão. As células fotovoltaicas compostas por materiais orgânicos podem ser confeccionadas tanto com um único material orgânico como filme fotovoltaico, bem como com homo e heterojunções empregando dois ou mais compostos orgânicos, ou ainda as heterojunções híbridas com compostos inorgânicos como o TiO_2 , ZnO , dentre outros óxidos. Em geral, são compostas por um composto doador (D) e

outro aceitador (A) de elétrons¹⁰⁶. A dissociação dos pares elétron-buraco ocorre na interface entre os domínios de cada fase, i.e, D e A.

Figura 10 - Representação dos mecanismos de conversão e de perda que ocorrem simultaneamente em uma célula fotovoltaica.



1.2.7. POLÍMEROS CONDUTORES

Até meado da década de 1970, os polímeros eram considerados como materiais de excelente isolamento elétrico. Nesta época, uma nova classe de polímeros foi desenvolvida, com características elétricas diferenciadas, podendo apresentar altos valores de condutividade elétrica ou propriedades luminescentes. Esta classe de polímeros, chamados polímeros conjugados, possui a característica de semicondutividade, antes apenas presente em materiais inorgânicos tais como o Silício e o Germânio.

A conjugação dos polímeros se dá pela alternância de ligações simples (C-C), ligações sigma (σ), ligações duplas (C=C), ligações σ e π , entre os átomos de carbono da cadeia principal. Como os comprimentos das ligações duplas e simples são de tamanhos diferentes, ocorre perda da simetria da cadeia. A estrutura eletrônica equivalente a de

bandas de energia é resultante das interações de energia de orbitais moleculares, abrindo uma região proibida (gap) entre o HOMO e o LUMO do polímero, algo equivalente à banda de valência e de condução dos materiais inorgânicos. Os valores de gap para os polímeros conjugados, ou seja, a diferença de energia entre estes dois orbitais, situa-se entre 1,5 e 4 eV.

1.2.7.1.POLITIOFENOS

Os politiofenos constituem uma das classes mais importantes e estudadas dos polímeros conjugados, devido a sua estabilidade, facilidade de síntese e gap de baixa energia¹⁰⁷.

Além disso, suas propriedades eletrônicas podem ser alteradas a partir de dopagem, resultando em materiais de ampla utilização em diversas aplicações, como transistores, diodos emissores de luz, dispositivos eletrocromáticos e células fotovoltaicas. Devido ao caráter rico de elétrons do anel de tiofeno, esses polímeros podem ser facilmente oxidados (reações reversíveis), para formar polímeros dopados altamente condutores¹⁰⁷.

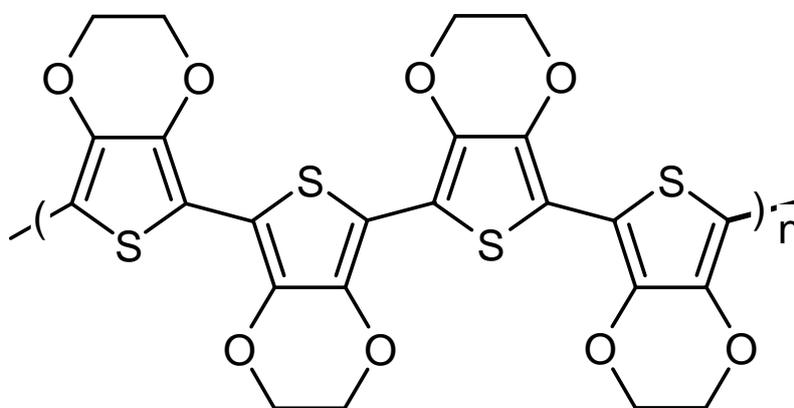
No estado sólido, os politiofenos têm forte tendência para formar interações intercadeias, o que frequentemente reduz sua emissão de luz em comparação à dos PPVs e polifluorenos¹⁰⁷. A supressão da emissão nesses polímeros também é causada pela presença do átomo pesado de enxofre¹⁰⁸. Polímeros contendo tiofeno em geral têm acoplamento spin-órbita mais forte que nos polímeros contendo fenilas, então os processos envolvendo estado triplete são importantes nesses materiais^{109, 110}. Grupos substituintes podem ser introduzidos para aumentar a distância entre as cadeias (principalmente substituintes mais longos), aumentando a fluorescência nesses polímeros. Em geral, os politiofenos contendo ramificações (cadeias alquílicas) na posição 3 do anel são os materiais mais utilizados, e em geral emitem luz vermelho-alaranjada (540-650nm) e possuem band gap de aproximadamente 2 eV¹⁰⁷. Um aspecto interessante da modificação com grupos substituintes na posição 3 consiste na obtenção de polímeros com elevada regioregularidade, que possibilita a modelagem das propriedades ópticas¹¹¹, eletrônicas¹¹² e de transporte de cargas¹¹³.

1.2.7.2. PEDOT:PSS

Os politiofenos e polipirróis têm se mostrado as alternativas mais ecologicamente corretas, porém com o inconveniente de serem insolúveis em água. A fim de contornar esse problema, a produção de derivados a partir da inserção de grupos substituintes tensoativos nas cadeias principais vem possibilitando que o produto final seja solúvel em água.

Com o avanço da tecnologia, cientistas conseguiram produzir um novo derivado de politiofeno, com características muito interessantes. O polímero sintetizado foi o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) cuja a cadeia principal esta apresentada na **Figura 11**.

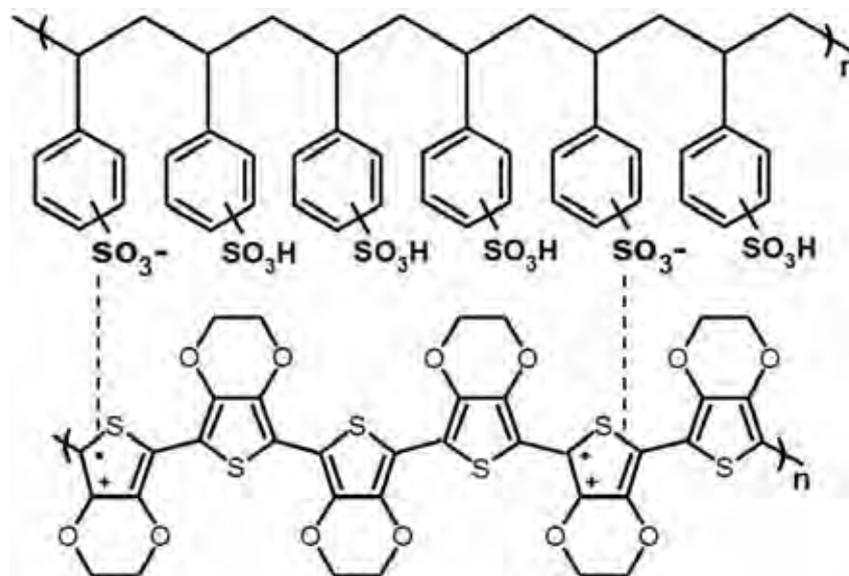
Figura 11 - Cadeia principal do PEDOT.



Este polímero apresentou uma gama de propriedades como alta condutividade (300 S/cm)¹¹⁴, produção de filmes finos de baixa turbidez em sua forma oxidada (que também se mostrou extremamente estável). Contudo ele não era solúvel em meio aquoso.

Esta questão foi resolvida com a adição de um polieletrólito solúvel em água, o poli(estireno sulfonado) (PSS), como um dopante balanceador de cargas durante a polimerização. Esta combinação de PEDOT:PSS (**Figura 12**) resultou em um sistema polieletrólítico solúvel, com boas propriedades para a formação de filmes, alta condutividade (10 S/cm)¹¹⁵, grande estabilidade e dentre outras. Batizado de Baytron P, esse sistema polimérico trouxe vários grupos de pesquisadores para a área do PEDOT, resultando em diversas patentes, publicações e novas utilidades para o sistema.

Figura 12 - Interação entre PEDOT (polímero mostrado abaixo) e PSS.



1.2.7.3. SULFETO DE ANTIMÔNIO – Sb_2S_3

O desenvolvimento de cristais inorgânicos com o controle do tamanho e forma tem recebido hoje em dia, uma considerável atenção em função de suas propriedades exclusivas^{116, 117}. Varias estruturas auto-sintetizadas com diferentes morfologias têm sido obtidas^{117, 121}. Dentre estas formas, podemos destacar, os nano, micro e meso-cristais com diferentes formas e exibindo características únicas no desenvolvimento de modernas tecnologias e materiais.

A estrutura do sulfeto de antimônio (Sb_2S_3) é um tipo de composto que se encaixa neste tipo de perfil. Como um importante membro da família dos calcogenitos, este tem recebido uma significativa atenção em função do seu enorme potencial na aplicação de conversão em energia solar, tecnologias de resfriamento termoelétrico, rápidos condutores de íons, além de atuarem como optoeletrônicos na região do infravermelho. Podemos salienta a grande importância deste material em sistema fotovoltaicos, em função do seu alto coeficiente de absorção ($1,8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ em 450 nm) e um bad gap de aproximadamente $E_g = 1,7 \text{ eV}$.

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas para a preparação de microestruturas com diferentes formas. Qian e colaboradores sintetizaram nanocristais de Sb_2S_3 com diferentes formas via uma rota de pirólise utilizando um precursor hidrotermal¹²². Entretanto, Sb_2S_3 de

alta qualidade nas formas de nanorods e nanofios foram obtidos utilizando diversas vias utilizando diversos reagentes químicos tais como: surfactantes¹²³; ácidos¹²⁴ e glicóis¹²⁵.

Dentre todas as técnicas citadas anteriormente para a deposição de Sb_2S_3 , o método de deposição em banho químico se destaca por ser extremamente simples, economicamente viável e adequada para a deposição em qualquer forma de material desejado, com um alto grau de pureza.

1.2.8. MÉTODO DE DEPOSIÇÃO EM BANHO QUÍMICO

Deposição em banho químico, denominado também em função da solução de crescimento ou precipitação controlada ou simplesmente deposição química é um método poderoso para a deposição de finos filmes de metais calcogenitos. A reação ocorre entre o precursor dissolvido, geralmente em solução aquosa a baixa temperatura (4 – 80 °C). Tiouréia, tioacetamida, tiosulfato e sulfeto de sódio são geralmente utilizados como agentes precursores de íons sulfeto no meio. Os precursores metálicos são geralmente íons complexados com ligantes do tipo amônia, por exemplo¹²⁶.

A deposição por banho químico tem atraído considerável atenção devido a não necessidade de uma sofisticada instrumentação como sistema de vácuo e outros equipamentos extremamente caros. Um grande número de substrato pode ser recoberto em apenas um experimento. Qualquer tipo de material pode ser utilizado para a deposição usando esta técnica, bastando uma superfície insolúvel para que a solução tenha livre contato com a solução¹²⁷⁻¹³¹.

O mecanismo de formação da fase sólida sobre o substrato é dependente de duas etapas: a nucleação e o crescimento das partículas. O tamanho das partículas da fase sólida é independente da taxa em que estes dois processos ocorrem. Para qualquer precipitado, há um número mínimo de íons ou moléculas necessárias para produzir uma fase estável em contato com uma solução, chamada de núcleo. A formação da nucleação é necessária para a formação do precipitado. O conceito de nucleação em solução é baseado na rápida decomposição de aglomerados de moléculas e nova recombinação de partículas que crescem até uma determinada espessura do filme.

Dependendo das condições de deposição, tais como temperatura do banho, taxa de agitação, concentração da solução, pH e etc., o crescimento do filme pode ocorrer pela

condensação do tipo íon-íon ou por adsorção de partículas coloidais da solução sobre o substrato¹³².

Portanto, a deposição de nanofios de TiO_2 (band gap 3,2 eV) recobertos por nanopartículas de Sb_2S_3 (band gap 1,8 eV), com propriedades ópticas e eletrônicas complementares, poderia ser bastante relevante para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos mais eficientes na absorção da região visível do espectro de radiação, mais especificamente em 450 nm. Para este fim, o uso da técnica de deposição por banho químico será explorado para o recobrimento da superfície destes nanofios associados com a deposição dos polímeros condutores P3HT e PEDOT:PSS.

2 OBJETIVOS

É objetivo principal deste trabalho, preparar materiais nanoestruturados nas formas de tubos, fios e poros de TiO_2 , através dos processos de oxidação anódica e sol-gel, onde estas estruturas serão utilizadas em processo fotoeletrocatalítico para o tratamento de 6 (seis) aminas aromáticas: 4,4'-oxidianilina; naftilamina; 3,3'-diclorobenzidina; 4-cloro 2-metilnilina; o-anisidina e p-cloro-anilina através do método de oxidação fotoeletrocatalítica no intuito de desenvolver novas metodologias destrutivas desta classe de compostos de comprovado risco ao meio ambiente e a saúde humana. Ainda é de interesse neste trabalho investigar o processo hidrotérmico para preparações de nanofios de TiO_2 sobre vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) para a construção de dispositivos fotovoltaicos híbridos orgânico-inorgânico.

Dentro deste contexto, os objetivos específicos foram:

- Preparar e caracterizar materiais nanotubulares, nanofios e nanoporos de TiO_2 através dos processos de oxidação anódica, sol-gel e hidrotérmicos;
- Investigar o efeito destes eletrodos na oxidação fotoeletrocatalítica de 6 (seis) aminas aromáticas condenadas pela IARC, cuja degradação deverá ser monitorada por espectroscopia de ultravioleta e visível, carbono orgânico total e cromatografia de fase líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos;
- Desenvolver células solares do tipo híbridas orgânico-inorgânico, utilizando a deposição de nanopartículas de sulfeto de antimônio sobre nanofios de dióxido de titânio e polímeros condutores da classe dos politiofenos, como, P3HT;

Para isto pretende-se:

- Sintetizar depósitos de nanofios de TiO_2 sobre vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), recobertos com nanopartículas de Sb_2S_3 pelo processo de deposição por banho químico;
 - Montar e caracterizar as células solares constituídas pelo sistema $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ e dos polímeros condutores P3HT e PEDOT:PSS, visando avaliar as propriedades fotovoltaicas destes sistemas.
-

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PREPARAÇÃO DE ELETRODOS PARA A DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE AMINAS AROMÁTICAS

3.1.1. NANOTUBOS DE TiO₂ PREPARADOS POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Os fotoeletrodos de nanotubos de TiO₂ auto organizados foram preparados através do processo de oxidação anódica de uma placa de titânio metálico 5 cm x 5 cm (Alfa Aesar, 0,5 mm de espessura e 99,45 % de pureza). Estas placas foram submetidas a um desbaste mecânico com auxílio de uma lixadeira politriz da marca Fortel modelo PLF utilizando lixas de diversas granulometrias (200, 300, 400, 500, 1200 e 1500) no intuito de se remover a camada superficial de óxido de TiO₂ e outras impurezas presentes, seguidas por polimento em alumina 0,1 µm. Na seqüência, as mesmas foram deixadas em banho ultrassônico por um período de 20 minutos em acetona, álcool isopropílico e água deionizada respectivamente.

Após esta etapa, estes materiais foram secos através da passagem de gás nitrogênio e diretamente encaminhados para o reator de anodização. Estas chapas foram conectadas como anodo e uma rede de platina como catodo em uma fonte MicroQuímica usando eletrólito contendo íons fluoreto, de acordo com a **Tabela 2** seguidos pela aplicação de um potencial pré-determinado. Após o término da anodização, as placas foram lavadas com água deionizada, secas em gás nitrogênio e calcinadas em mufla por um período de 30 minutos sob atmosfera ambiente.

Dois potenciais foram avaliados para a produção destas estruturas: 20 e 30 V (valores maiores não foram adotados em função da limitação da fonte utilizada) sob tempos de anodização de 25 e 50 horas. A calcinação destes materiais foi realizada em uma mufla da EDG Equipamentos, modelo 7000 em um intervalo de temperatura variando de 250° a 550 °C.

3.1.2. NANOPOROS DE TiO₂ PREPARADO PELO MÉTODO SOL-GEL

Placas de titânio foram recobertas com filmes de dióxido de titânio a partir de uma suspensão depositada por dip-coating, utilizando-se suspensão aquosa dialisada do óxido. Tais suspensões foram preparadas pelo processo sol-gel utilizando o composto tetraisopropóxido de titânio. Na preparação do óxido, utilizou-se o procedimento descrito a

seguir. Tetraisopróxido de titânio (Aldrich) foi adicionado a uma solução de ácido nítrico em água deionizada (Milli-Q) para uma razão molar $Ti:H^+:H_2O = 1:0,5:200$. O precipitado obtido foi agitado continuamente até completa peptização, para a obtenção de uma suspensão estável e, então dialisado em água deionizada, pH em torno de 3,5, utilizando-se uma membrana de diálise Micropore (3500 MW). Fotoeletrodos foram fabricados a partir de substrato de chapas de titânio metálico. Inicialmente estas chapas foram lavadas com detergente, seguido de acetona em banho de ultra-som durante 5 horas, e então lavadas com água deionizada, secadas em estufa e tratadas termicamente a 350°C por três horas. O filme fino foi depositado imergindo o substrato na suspensão do semiconductor e retirando-o a uma velocidade constante, controlada mecanicamente por uma polia. Depois de seco ao ar livre, o eletrodo foi calcinado a 350°C por três horas completando um ciclo. Quatro ciclos adicionais foram completados e o eletrodo estava pronto para ser usado.

A **Tabela 2** resume as condições estudadas para a produção de todos os eletrodos de TiO_2 preparados por anodização eletroquímica e método sol-gel.

Tabela 2 - Condições otimizadas para os eletrodos de nanotubo de TiO_2 auto organizados e nanoporosos.

ELETRODOS DE TiO_2	GLICEROL / ÁGUA / NH_4F		
	TEMPO ANODIZAÇÃO / hrs	POTENCIAL APLICADO/ V	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO / °C
NT 1(B)	5	20	-
NT 2(C)	5	20	450
NT 3(D)	20	20	350
NT 4(E)	20	20	450
NT 5(F)	50	30	350
NT 6(G)	50	30	450
NT 7(H)	20	30	450
DMSO / HF			
NT 8(I)	20	30	450
MÉTODO SOL-GEL			
NP 9(J)	-	-	350

Fonte – Produzida pelo autor

NT = nanotubo

NP = nanopartículas

3.1.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PREPARADOS POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E MÉTODO SOL-GEL

3.1.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIO-X - DRX

As análises de DRX das amostras preparadas foram obtidas em um Difrátômetro de Raio-X Rigaku, modelo Rink 2000, equipado com anodo rotatório, com auxílio da radiação $K\alpha$ de Cu (comprimento de radiação = 1,54 Å). Os valores de voltagem e corrente utilizados, foram 40,0 kV e 30,0 mA, respectivamente, com varredura contínua de 2,0 graus min^{-1} no intervalo de 10° a 70°.

3.1.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico SEM-FEG de alta resolução, com fonte de elétrons por emissão de campo, da marca Zeiss, modelo Supra 35 além de um Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução (SEM-FEG JSM 6330F) com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo; (SEM-FEG). O microscópio foi operado pelo próprio aluno, nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS.

3.1.3.3. VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR - VVL

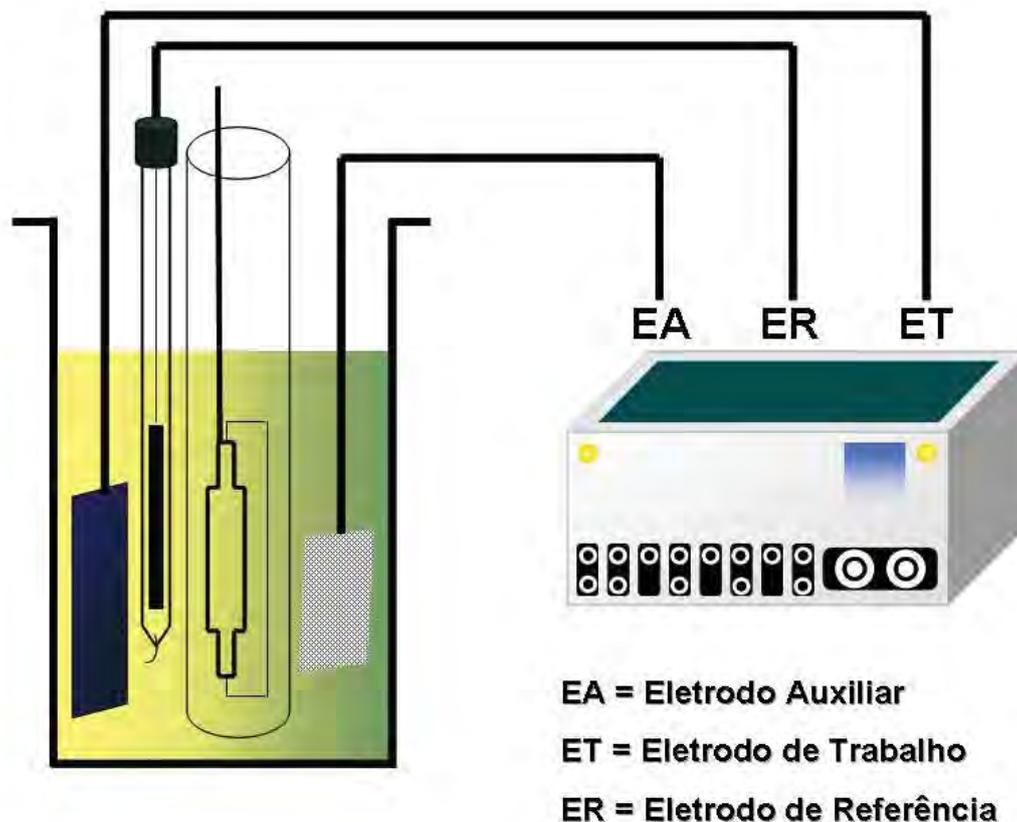
Voltamogramas de varredura linear foram realizados para a obtenção das fotoatividades dos materiais sintetizados utilizando um potenciostato / galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302 sob velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} e intervalo de potencial de -0,5 a +3,5 V vs Ag/AgCl, em reator eletroquímico contendo sulfato de sódio 0,1 molL^{-1} pH 6,5 como eletrólito de suporte na presença e na ausência de irradiação UV artificial.

3.1.4. MATERIAIS E REAGENTES

3.1.4.1. REATOR FOTOELETROQUÍMICO

Os experimentos de fotoeletrocatalise foram realizados em um reator fotoquímico específico desenvolvido no laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica do Instituto de Química da UNESP-Araraquara, representado pela **Figura 13**.

Figura 13 - Reator fotoeletroquímico



Um recipiente de vidro de capacidade de 300 mL com entrada para arranjo de três eletrodos composto de eletrodo de trabalho de área 5 x 5 cm; eletrodo auxiliar de platina de área 2 x 2 cm e eletrodo de referência Ag/AgCl em KCl 3 molL⁻¹ além de uma entrada para o borbulhador de oxigênio e um tubo de quartzo de 2,5 cm de diâmetro e 15 cm de profundidade. O reator possuía uma camisa dupla para o controle de temperatura. Para a iluminação do fotoeletrodo, utilizou-se uma lâmpada a vapor de mercúrio Philips de 125 W de potência ($I = 9,23 \text{ W/m}^2$). O sistema foi refrigerado por banho termostatzado através da circulação de água.

3.1.4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados no preparo de soluções foram de grau analítico e a água destilada foi purificada através do sistema Milli-Q (18,2 M Ω cm⁻¹ Millipore).

Para os ensaios cromatográficos, os reagentes utilizados foram de grau padrão HPLC.

Soluções padrões das aminas aromáticas, foram preparadas através da pesagem direta e diluídos em metanol em um balão volumétrico calibrado a fim de se obter uma

solução estoque de concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$. As soluções foram transferidas para um frasco de cor âmbar, armazenado sob refrigeração até a sua utilização.

Três tipos de eletrólito de suporte foram avaliados: Sulfato de sódio, Nitrato de sódio e Cloreto de sódio, todos na concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e preparados após a pesagem direta e diluídos em água padrão Milli-Q em balão volumétrico.

O ajuste do pH desejado foi realizado com o auxílio de uma solução de hidróxido de sódio $1,0 \text{ molL}^{-1}$ (Merck).

As adições dos volumes no reator eletroquímico bem como as diluições foram feitas com o auxílio de micropipetas com graduações de 10 a 1000 μL da marca Oxford.

O volume do eletrólito de suporte utilizado no reator eletroquímico foi de 250 mL.

A vidraria utilizada na preparação das soluções assim como o reator eletroquímico utilizado, foram lavadas sucessivamente com água e detergente neutro, seguida por água destilada e água deionizada.

4 METODOLOGIA

4.1. ENSAIOS FOTOELETROQUÍMICOS

Inicialmente, as soluções das aminas aromáticas submetidas à oxidação fotoeletrocatalítica foram preparadas através da adição de alíquotas dos padrões no eletrólito de suporte previamente preparado. Na sequência, ajustou-se o pH desta solução e a mesma foi submetida à análise de carbono orgânico total (COT), ensaios cromatográficos e espectrofotometria na região do ultravioleta. Após a transferência da solução para o reator fotoeletroquímico onde foi submetida à oxidação, alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados de 30 minutos e submetidas às análises químicas utilizando metodologia pré-determinada.

4.2. MONITORAMENTO DA OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA

4.2.1. ESPECTROMETRIA DE UV-VIS

As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS de arranjo linear de diodo da Hewlett Packard, modelo 8453, interfaciado a um programa UV-visible Chemstation Software, da Hewlett Packard modelo HP-854X. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico em um intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

4.2.2. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA – CLAE

Análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para as aminas aromáticas e produtos de degradação destas por fotoeletrocatalise em eletrodos nanotubulares de TiO₂ preparados pelo processo de oxidação anódica e pelos eletrodos nanoparticulados de TiO₂ preparados pelo método sol-gel, foram efetuados em um cromatógrafo de fase líquida Shimadzu, modelo SCL -10AVP com detecção de arranjo de diodo (DAD) e injeção automática. A coluna de separação utilizada foi G-ODS (C-18) Varian (4 mm x 250 mm, 5 µm). A fase móvel utilizada na separação foi tampão fosfato 30 mmolL⁻¹ pH 6,9 / metanol.

4.2.3. CARBONO ORGÂNICO TOTAL - COT

A mineralização da matéria orgânica durante a oxidação fotoeletrocatalítica foi monitorada pela determinação do teor de carbono orgânico total (COT) em um analisador de carbono orgânico TOC VCP-N acoplado a um injetor automático ASI.

Para a determinação do teor de carbono orgânico total (CT), a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão contendo Pt suportada em alumina a 680° C sofrendo oxidação catalítica a CO₂. Para a degradação do teor de carbono inorgânico (CI) a amostra é novamente injetada e reagem com ácido clorídrico 10%, sendo que, todo o carbono inorgânico convertido a CO₂ é detectado por absorção no infravermelho não dispersivo. O valor COT é obtido pela diferença entre CT e CI. Os padrões de CI e CT foram preparados e armazenados, conforme instrução no manual do equipamento. A relação apresentada pela **Equação 20** foi utilizada para a determinação do COT:

$$\text{COT} = \frac{\text{COT}_{\text{inicial}} - \text{COT}_{\text{final}}}{\text{COT}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 20}$$

4.3. PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

4.3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

4.3.1.1.FTO

Lâminas de vidro dopados com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi o óxido condutor transparente utilizado como anodo nos dispositivos, devido a sua alta transmitância, função trabalho elevada (~ 4,4 eV para o FTO) e estar entre os níveis de HOMO e LUMO dos polímeros condutores. Estes materiais foram adquiridos da companhia Pilkington do tipo TECH 15, com resistência média entre 15- 20 Ω/cm².

4.3.1.2.PEDOT:PSS

O Poli (3,4-etilenodioxitiofeno): Poli (4-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) foi usado neste trabalho devido a eficiência no transporte de buracos na interface desse material com o P3HT, além de ser um bom absorvedor de luz. A solução de PEDOT:PSS foi adquirida da Aldrich em meio aquoso e preparada de forma adequada a partir da diluição em metanol na proporção 1:2 respectivamente.

4.3.1.3.P3HT

O Poli (3-Hexil-Tiofeno) foi o polímero conjugado usado na construção das células fotovoltaicas estudadas neste trabalho. Com energia de “band gap” entre 1,7 - 2,0 eV, o P3HT permite a excitação de elétrons dos níveis de valência através de fótons com comprimentos de onda no intervalo do espectro visível na região de alta irradiância solar.

O P3HT foi adquirido da Aldrich, e foi preparada a partir da dissolução em 1,2-diclorobenzeno na concentração de 15,0 mg/mL.

4.3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.2.1.LIMPEZA DAS LÂMINAS DE FTO

Inicialmente, as lâminas de FTO foram cortadas nas dimensões de 1,0 x 2,5 cm e em seguida foram submetidas a um banho ultra-sônico por 20 minutos nos seguintes solventes respectivamente: acetona, isopropanol, metanol e água. Após este processo, estas foram secas em gás N₂ e armazenadas em estufa.

4.3.2.2.DEPOSIÇÃO DA CAMADA DE BARREIRA

A deposição da camada de barreira sobre as lâminas de FTO foi realizada através do processo “dip coating” em uma solução de TiCl₄ previamente preparada. Dois ciclos de deposição foram suficientes para a formação da camada de barreira efetiva. Após este procedimento, as amostras foram submetidas à calcinação sob temperatura de 520 °C por 30 minutos em meio de atmosfera ambiente.

4.3.2.3.NANOFIOS DE TiO₂

O crescimento dos nanofios de TiO₂ foi realizado utilizando-se o processo hidrotérmico sobre amostras com a camada de barreira já depositada conforme descrita na seção anterior. Um reator de teflon de 23 mL de capacidade foi utilizado. Ao total, 5-6 amostras foram produzidas em cada batelada de reação. A solução utilizada para o crescimento destes materiais consistiu de uma mistura de: água, tetracloreto de titânio IV e ácido hidrocloreídrico. Após o preparo desta solução, o reator de teflon foi inserido em uma bomba de digestão ácida de aço e mantido em forno a 170 °C por 2 horas. Finalizado este processo, deixou-se a bomba de digestão resfriar e as amostras foram lavadas em etanol absoluto e seco em gás N₂.

4.3.2.4. DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE Sb_2S_3

A deposição das nanopartículas de Sb_2S_3 foi realizada através do processo de deposição em banho químico. A solução de crescimento foi composta pela dissolução de 0,488 g de cloreto de antimônio em 1,88 mL de ácido acético seguido pela diluição em 54,7 mL de água destilada. As amostras de nanofios de TiO_2 foram posicionadas verticalmente na base do reator de deposição com o auxílio de fita adesiva. A temperatura de deposição foi rigorosamente controlada com o auxílio de um banho termostatizado. A temperatura inicial foi regulada em 10 °C reduzindo 2 °C a cada 15 minutos até a estabilização em 4 °C. Este procedimento foi necessário para se evitar que o filme depositado viesse a se romper caso a temperatura fosse diretamente regulada para 4 °C. As amostras foram retiradas em tempos pré-determinados e submetidas a enxágüe em água destilada e secagem em gás N_2 .

4.3.2.5. TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE Sb_2S_3

Após o encerramento da deposição das nanopartículas de Sb_2S_3 , as mesmas foram submetidas ao processo de tratamento térmico para a conversão da fase cristalina do sulfeto de antimônio. Esta operação foi realizada em um forno de tubo utilizando-se gás argônio. A temperatura foi rigorosamente controlada, 250 °C por um período de 30 minutos, condições ideais otimizadas para este sistema. As amostras foram retiradas imediatamente ao término do processo.

4.3.2.6. DEPOSIÇÃO DO P3HT E PEDOT:PSS

A deposição do polímero P3HT e PEDOT:PSS foram realizadas através da técnica de “spincoating” dentro de um sistema “glove box” sob atmosfera de nitrogênio. Três amostras do P3HT foram avaliadas em função da diferença de suas massas moleculares: 20 mg kg^{-1} ; 10 mg kg^{-1} e 5 mg kg^{-1} sendo que para cada massa molar utilizada foram preparadas três soluções de concentração: 20 mg mL^{-1} ; 15 mg mL^{-1} e 10 mg mL^{-1} . Um volume de 50 μL destas soluções foram adicionadas sobre a superfície das amostras e submetidas a uma velocidade de rotação inicial de 200 rpm por 600 segundos seguido por uma etapa a 2000 rpm por 30 segundos. Esta etapa foi necessária para remover uma fração remanecente desta solução sobre a superfície. Em seguida, a deposição do PEDOT:PSS foi realizada. Em torno de 100 μL desta solução foram necessárias para recobrir toda a superfície da amostra. A velocidade de 2000 rpm foi utilizada por 30 segundos para promover esta deposição.

4.3.2.7. TRATAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS

Após a deposição dos polímeros P3HT e PEDOT:PSS, um tratamento térmico foi necessário para promover uma recristalização do polímero e simultaneamente, a reorganização dos domínios do P3HT. Para isto, deixaram-se as amostras recém depositadas sobre uma chapa de aquecimento a 90 °C por 30 minutos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PREPARAÇÃO DE ELETRODOS NANOESTRUTURADOS DE TiO₂

Os eletrodos nanotubulares de TiO₂ foram preparados pelo método de oxidação anódica avaliando-se duas soluções como eletrólito de suporte:

1^a - GLI/NH₄F: mistura glicerol / água, na proporção 90 / 10 % respectivamente na presença de 0,25% de NH₄F;

2^a - DMSO/HF: misturas de dimetilsulfóxido (DMSO) na presença de 4 % de HF (ácido fluorídrico).

Nesta parte do trabalho testou-se a formação dos nanotubos auto organizados em placas de titânio metálico nas dimensões 1,5 x 1,0 cm. Placas de mesmo tamanho foram preparadas pelo método sol-gel e ambas submetidas aos mesmos ensaios de caracterização.

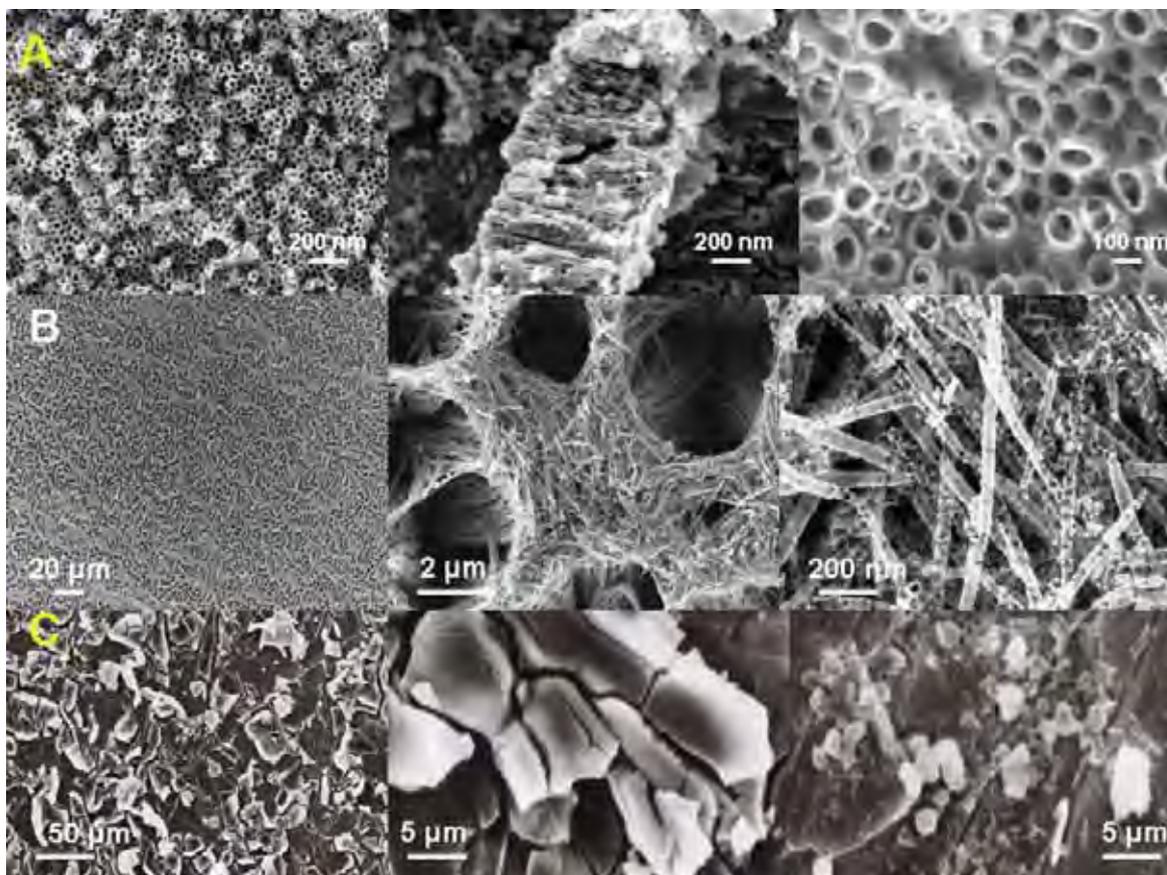
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

5.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

As imagens de MEV para os materiais preparados a partir do processo de oxidação anódica utilizando o eletrólito de suporte composto por: GLI/NH₄F (NT 6(G)) (**Fig. 14-A**) sob 30V e 50 horas e calcinado a 450°C; DMSO/HF (NT 8(I)) (**Fig. 14-B**) sob 30V e 20 horas e calcinado a 450°C e pelo processo sol-gel (NP 9(J)), respectivamente, são apresentadas pela **Figura 14(A-B-C)**.

A **Figura 14-A** apresentam imagens representativas obtidas para os nanotubos de TiO₂ preparados pela anodização em meio de *GLI/NH₄F*, sob 30 V, 50 h e temperatura de calcinação de 450 °C (NT 6). Para estas estruturas é possível observar claramente a formação de nanotubos de orientação vertical e perpendicularmente alinhados sobre a superfície da placa de titânio. As dimensões médias destes tubos obtidas nestas condições foram: **110** nm de diâmetro; **24** nm de espessura e **2,5** μm de comprimento. Para as outras condições preparadas, observou-se o mesmo comportamento de estruturas nanotubulares, onde o comprimento dos tubos e o diâmetro variaram de acordo com as alterações da anodização.

Figura 14 - Microscopias eletrônicas de varredura obtidas para amostras de TiO_2 na forma (A) nanotubular sob 30V e 50 horas e calcinação a 450°C e (B) nanofios sob anodização a 30V e 20 horas e calcinação a 450°C e (C) nanoporos obtido pelo método sol-gel;



A **Figura 14-B** preparada pelo mesmo processo, porém em meio de *DMSO/HF* sob 30 V, 20 h e temperatura de calcinação de 450°C mostra uma superfície caracterizada por um recobrimento na forma de fios de tamanho nanométricos com diâmetro médio de 90 nm e comprimento de 3 μm , entrelaçados entre si formando cavidades organizadas em toda a estrutura.

Estas alterações na estrutura física dos filmes formados confirmam que, a modificação na composição do eletrólito de suporte promove uma significativa alteração na morfologia do material anodizado. Isto é confirmado por MACAK et al., 2007, que reportam o efeito da viscosidade do eletrólito de suporte sobre a formação dos nanofios. Segundo os autores, meios mais viscosos promovem a diminuição no coeficiente de difusão, o que afeta diretamente o transporte das espécies em solução e redução do

comprimento e diâmetro dos tubos formados¹³³. Além disto, a variação da concentração de HF no eletrólito de suporte é um dos principais fatores responsáveis pelas modificações nas estruturas físicas dos filmes formados. YORIYA et al., 2007, confirmaram este efeito realizando anodizações sobre substratos de Ti em diferentes concentrações de HF e verificaram expressivas alterações nos comprimentos dos nanotubos formados (entre 11 a 55 μm) e na forma do material obtido, principalmente, quando a concentração de HF no eletrólito de suporte foi aumentada entre 1 % a 6 %. Neste intervalo, observa-se que a formação de nanotubos auto organizados varia desde nanofios uniformes até aglomerados de estrutura não definida³⁵.

Para efeito de comparação, foram preparados eletrodos de TiO_2 pelo método sol-gel. As respectivas estruturas nanoparticuladas de TiO_2 são apresentadas na **Figura 14-C**. Estas imagens revelam uma superfície recoberta pelo substrato com várias irregularidades e cavidades por toda a placa avaliada. O tamanho médio destas partículas encontradas entre estes espaços foi de 53 nm de diâmetro.

Portanto, verificou-se ao final destas imagens que, a oxidação anódica de placas de titânio em meio de eletrólito de suporte composto por ***GLI/NH₄F*** sob as condições de anodização em 30 V; 50 horas e calcinação a 450 °C por 30 minutos, promovem a formação de estruturas nanotubulares, entretanto, ao alterar a composição do eletrólito para a mistura ***DMSO/HF*** há uma modificação estrutural do material para a forma de nanofios entrelaçados.

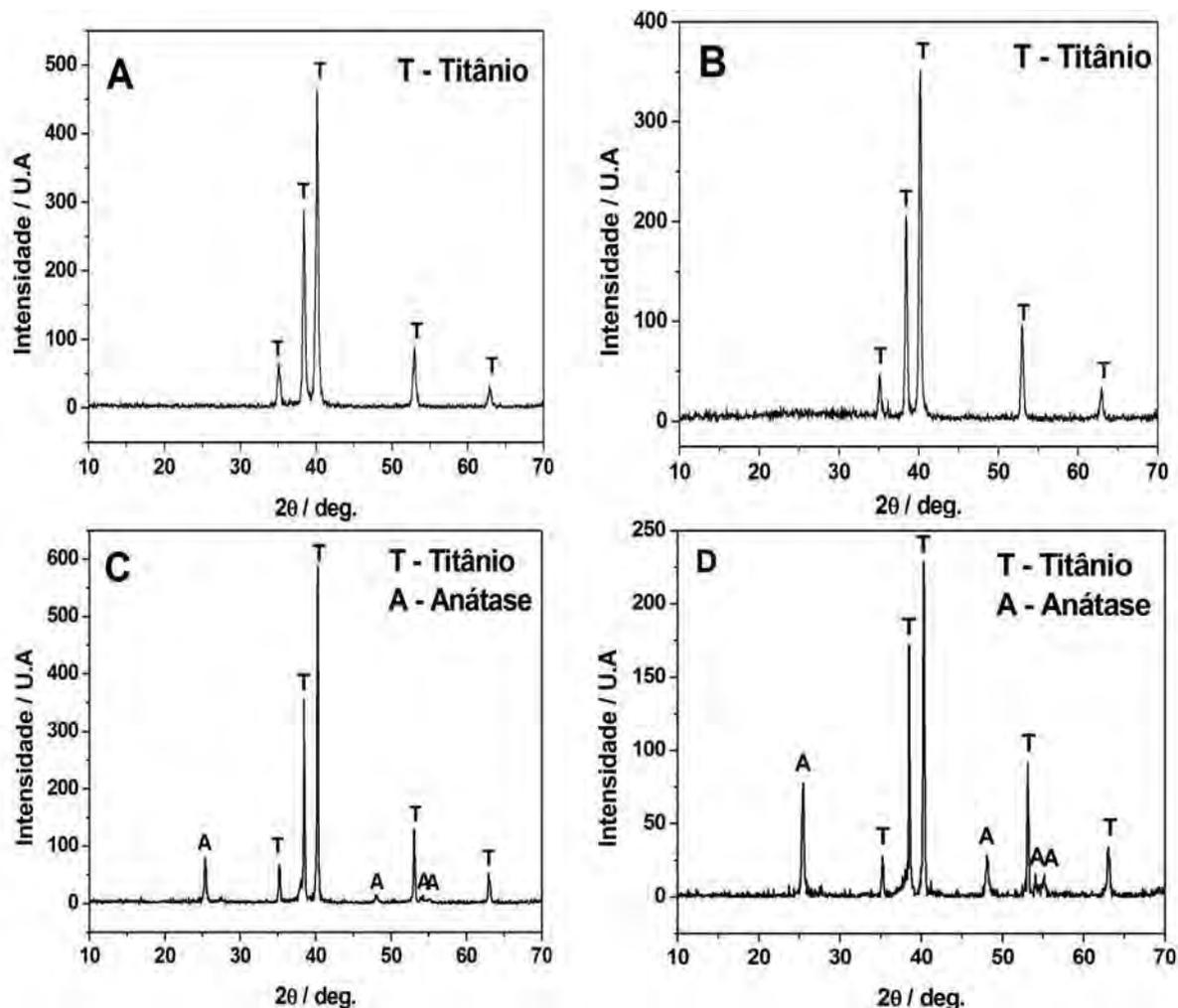
5.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

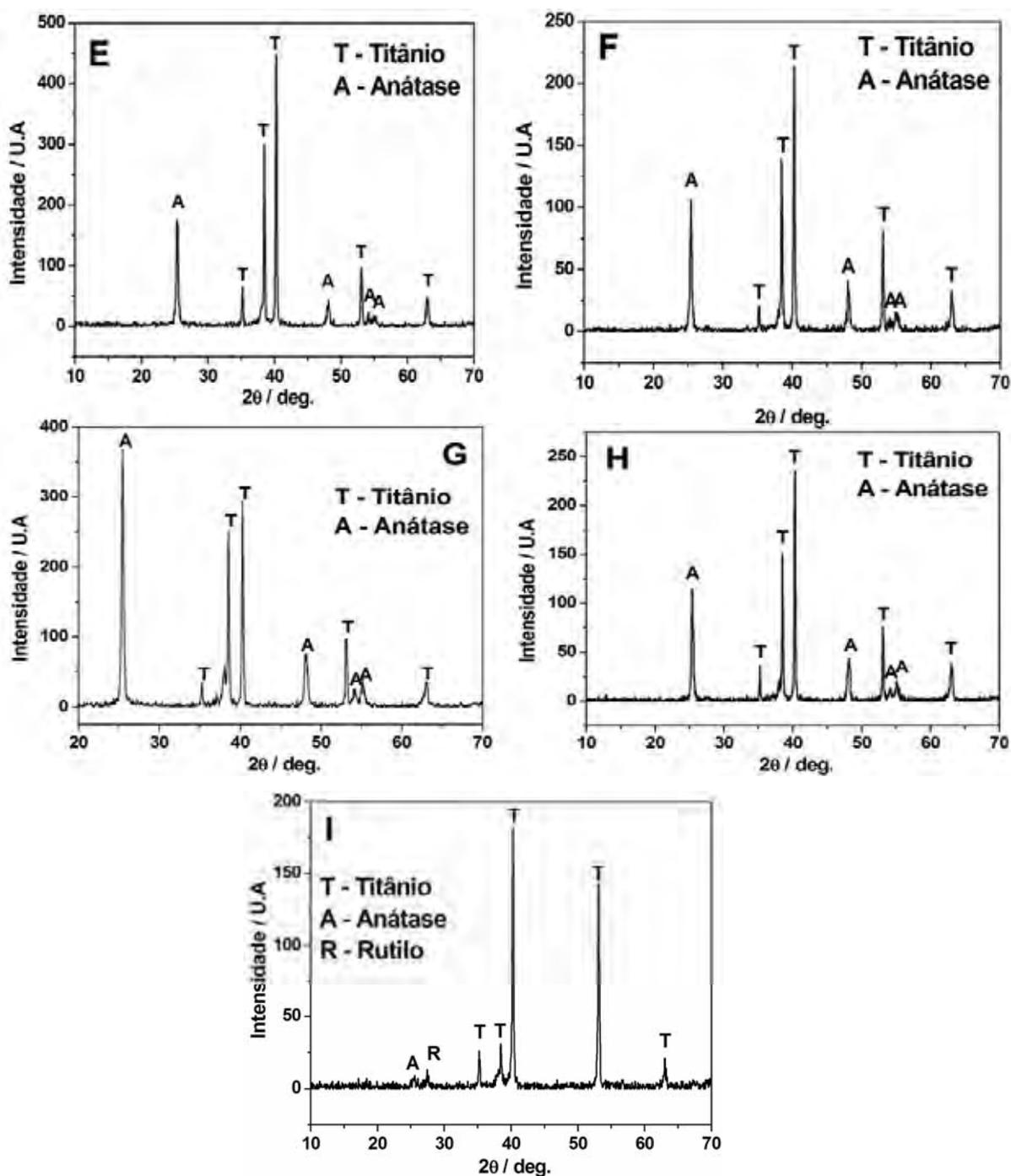
As análises da difratometria de raios-X para as amostras preparadas em diferentes condições de anodização, conforme apresentado na **Tabela 2** são apresentadas pela **Figura 15**. A **Fig. 15-A** apresenta o difratograma obtido para uma amostra composta unicamente por titânio metálico para efeitos comparativos. As **Figuras 15-B; 15-C; 15-D; 15-E; 15-F; 15-G; 15-H; e 15-I** mostram os difratogramas de raios X obtidos para as amostras **NT1; NT2; NT3; NT4; NT5; NT6; NT7 e NT9, Tabela 2**, respectivamente.

O difratograma de raios-X apresentado na **Figura 15-B**, mostra que os nanotubos de TiO_2 obtidos pelo processo de oxidação anódica na ausência de um processo de calcinação não apresenta nenhuma das três fases cristalinas do TiO_2 (rutilo, anátase e broquita). Este comportamento está de acordo com o esperado pela literatura^{134,135}.

Entretanto, todas as amostras calcinadas sob temperatura de 350°C e 450°C (**Fig. 15(C-H)**), apresentaram em sua composição a fase anátase de estrutura tetragonal preferencialmente. A presença desta fase é de grande importância para os processos fotoquímicos devido a sua elevada atividade fotocatalítica, promovendo um ligeiro aumento no nível de Fermi resultando em uma redução na capacidade para adsorver oxigênio e conseqüentemente elevando o número de grupos hidroxilas sobre a sua superfície. Já para as amostras preparadas pelo método sol-gel, **Fig. 15(I)** também se verifica a formação da fase anátase além de um pico característico da fase rutilo em 28,4°.

Figura 15 - Difratomogramas de raio-X para amostras de TiO₂ na forma de nanotubos auto organizados e nanoporos nas seguintes condições: (A) placa de Ti polido; (B) NT 1(B); (C) NT 2(C); (D) NT 3(D); (E) NT 4(E); (F) NT 5(F); (G) NT 6(G); (H) NT 7(H) e (I) NP 9(J).





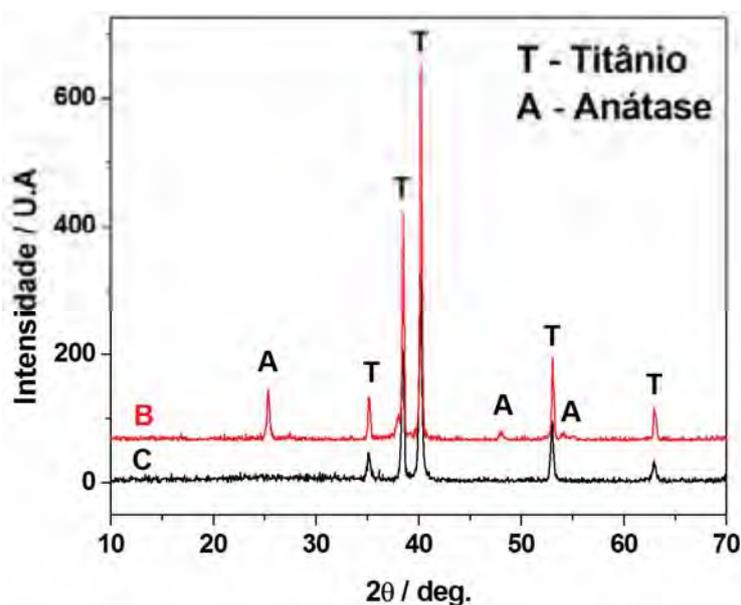
5.2.2.1. INFLUÊNCIA DA CALCINAÇÃO

A influência da calcinação na formação dos nanotubos de TiO₂ pode ser verificada através da comparação entre as condições NT 1(B) e NT 2(C) mostrada pela **Figura 16**. Nesta imagem, verifica-se que, o processo de calcinação após a anodização das placas de Ti é de fundamental importância para a formação da fase cristalina anátase. Nas condições em

que a placa é calcinada a 450° C (**Fig. 16-B**) observa-se picos característicos desta fase em 2θ : 25,3° e 47,9° (Base de dado ASTM), enquanto, na ausência de calcinação (**Fig. 16-C**) uma estrutura amorfa pode ser verificada.

Portanto, considerando que a fase anátase apresenta propriedades indiscutivelmente melhor para os processos fotocatalíticos, é de grande importância que o material desenvolvido seja submetido ao processo de calcinação para que esta estrutura seja formada.

Figura 16 - Difratoograma de raio-X para amostras de nanotubos de TiO₂ auto organizados em eletrólito de suporte glicerol/água/NH₄F aplicando-se 20V por 5 horas, onde: (B) NT 2(C) e (C) NT 1(B).

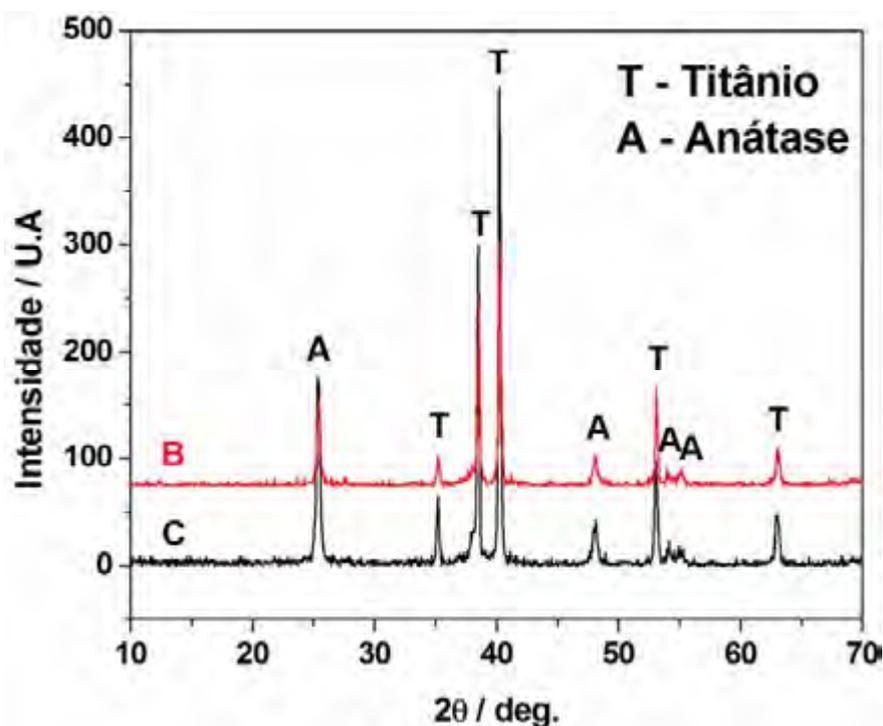


5.2.2.2. INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

A influência da variação de temperatura na morfologia dos nanotubos de TiO₂ obtidas pelo processo de oxidação anódica nas condições de 20V e 20 horas de anodização (NT 3(D) e NT 3(E)) são melhores exploradas nos difratogramas de raio – X apresentados na **Figura 17**.

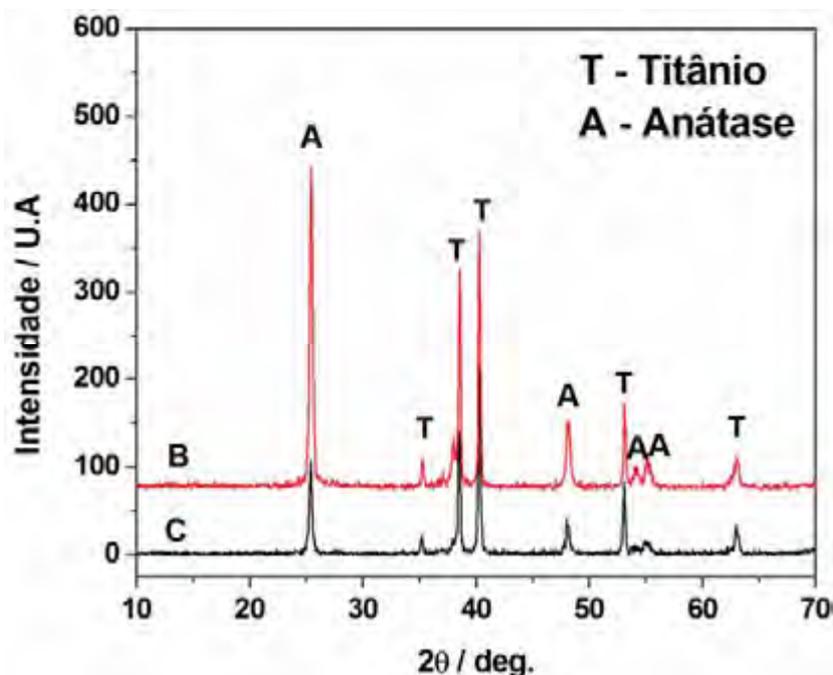
Nestes difratogramas, observa-se que, o material calcinado sob temperatura de 450 °C (**Fig. 17-C**) apresenta os picos referentes à forma anátase em 2θ : 25,3° e 47,9° apresentam relações de intensidade de aproximadamente 2,2 vezes e 1,5 vezes maiores respectivamente, quando comparados com aqueles calcinados sob temperatura de 350 °C para as mesmas fases (**Fig. 17-B**).

Figura 17 - Difratoograma de raio X para amostras de nanotubos de TiO_2 auto organizados em eletrólito de suporte glicerol/água/ NH_4F aplicando-se 20V por 20 horas, onde: (B) NT 3(D) e (C) NT 4(E).



Também foi verificado a influência da variação da temperatura de calcinação nas amostras de nanotubos de TiO_2 , modificando as condições de anodização para 50 horas e 30V (NT 5(F) e NT 6(G)). Os difratogramas de raio-X correspondentes a estas alterações são ilustrados na **Figura 18**. Esta figura indica que as intensidades da fase anátase em $2\theta = 25,3^\circ$ é 2,5 vezes maior quando calcinado em 450°C quando comparado ao calcinado sob 350°C , que apresenta em $2\theta = 49,7$ relação de aproximadamente 0,5.

Figura 18 - Difratoograma de raio X para amostras de nanotubos de TiO_2 auto organizados em eletrólito de suporte glicerol/água/ NH_4F aplicando-se 30V por 50 horas, onde: (B) NT 6(G) e (C) NT 5(F).



QAMAR et al., 2008 descrevem uma diferenciação das fases cristalinas destes materiais em função da variação da temperatura de calcinação. Eles observaram que, estas estruturas de TiO_2 calcinados até 600 °C apresentam fase predominante do tipo anátase. Enquanto que, acima de 700 °C uma pequena modificação na estrutura do material pode ocorrer devido à presença da espécie rutilo. E ainda, acima de 900 °C a espécie predominante está na forma da fase rutilo¹³⁶.

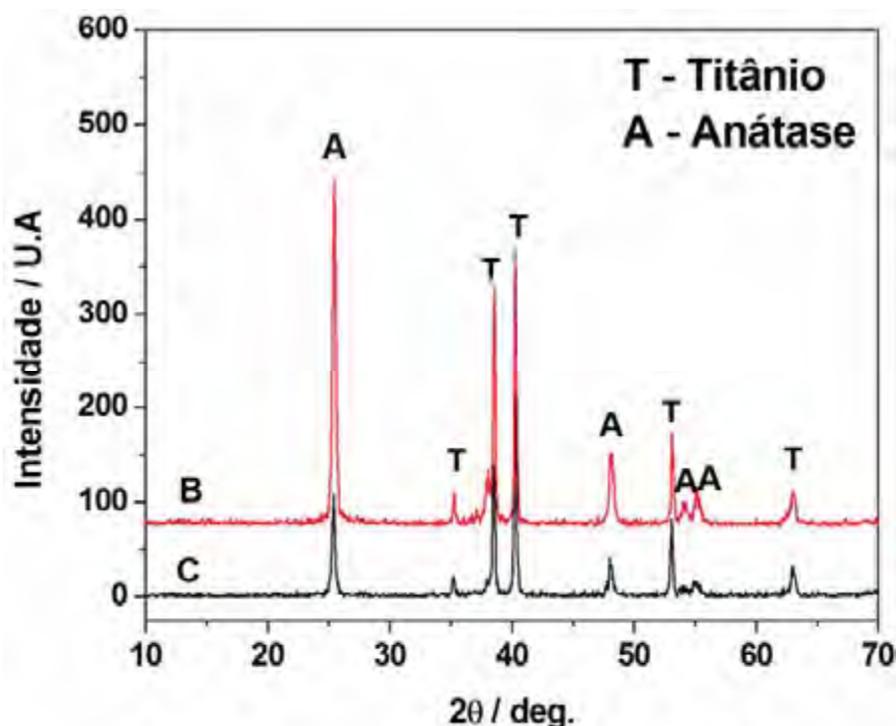
Desta forma, com os resultados obtidos, verifica-se que, a temperatura de calcinação dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados preparados pela oxidação anódica é de fundamental importância para a obtenção de fase cristalina anátase, desta forma, adotou-se a temperatura de 450 °C para os estudos posteriores.

5.2.2.3. INFLUÊNCIA DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO

O tempo em que às amostras foram submetidas a um potencial constante durante o processo de anodização, também foi avaliado. Anodizações sob período de 50 e 20 horas foram estudadas nas condições NT 6(G) e NT 7(H) respectivamente (**Tabela 2**) e os resultados encontrados para estas variações são apresentados pelos difratogramas de raio-X na **Figura 19**.

Nestes difratogramas, observa-se que, ao comparar as duas condições estudadas, verifica-se que, para os ângulos $2\theta = 25,3^\circ$ os picos formados apresentam uma relação 5 vezes maior quando o processo é realizado durante 50 horas e para $2\theta = 49,7^\circ$ esta relação é de 2 vezes. GRIMES et al., 2007 descrevem que, as oxidações anódicas realizadas em meio de GLI / NH_4F sob tempos elevados promovem a formação de nanotubos de TiO_2 auto organizados de maiores comprimentos, de grande espessura das paredes e diâmetro dos tubos. Desta forma, a diferença nas intensidades dos picos observada nestes difratogramas pode ser atribuída às variações nas dimensões dos nanotubos formados.

Figura 19 - Difratograma de raio X para amostras de nanotubos de TiO_2 auto organizados em eletrólito de suporte glicerol/água/ NH_4F aplicando-se 30V e calcinado a 450°C onde: (B) NT 6(G) e (C) NT 7(H).



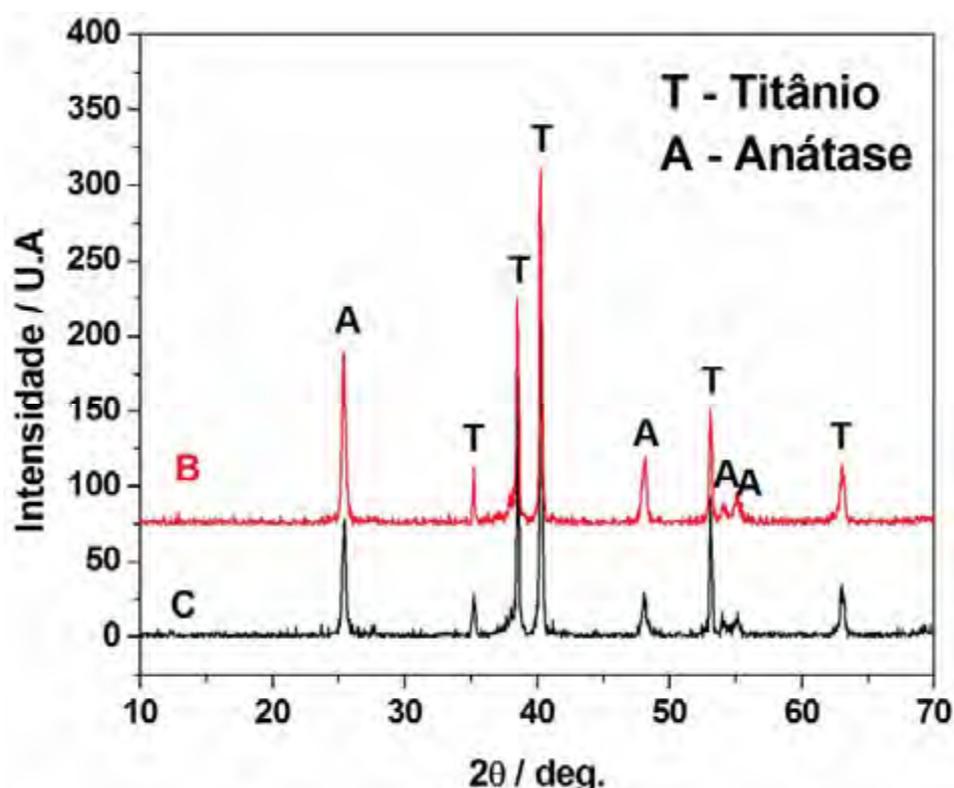
5.2.2.4. INFLUÊNCIA DO POTENCIAL DE ANODIZAÇÃO

Os efeitos da variação do potencial de anodização foram avaliados através da aplicação de 30V e 20V, em eletrólito de suporte composto por GLI / NH_4F e calcinação sob 450°C (condições NT 4(E) e NT 7(H)) em processos de depósito durante 20 horas. Os respectivos difratogramas de raio-X são ilustrados na **Figura 20**.

Neste estudo, a comparação dos difratogramas de raio-X correspondente aos potenciais de 30 V e 20 V são apresentados nas **Figuras 20-B e 20-C** respectivamente. Os

difratogramas apresentam uma diferença de 2 vezes para $2\theta = 25,3^\circ$ e $49,7^\circ$ sob potencial de 30 V. É possível concluir que o principal efeito da variação do potencial de anodização, está relacionado principalmente com o comprimento dos nanotubos formados. Diversos estudos comprovam que, nanotubos de maiores comprimentos são observados até 60 V e que acima deste potencial o crescimento não atua de forma proporcional. Desta forma, pode-se atribuir a maior intensidade da fase anátase nos ângulos $2\theta = 25,3^\circ$ e $49,7^\circ$ ao maior comprimento dos nanotubos obtidos em 30 V. Maiores potenciais de anodização não foram estudados, devido à limitação da fonte utilizada neste trabalho.

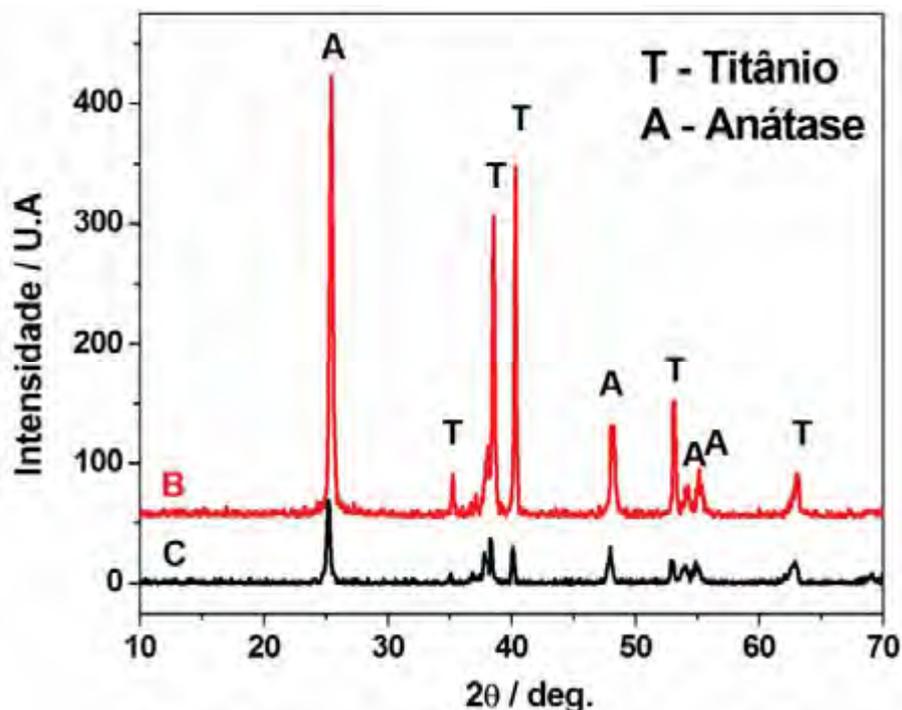
Figura 20 - Difratograma de raio X para amostras de nanotubos de TiO_2 auto organizados em eletrólito de suporte glicerol/água/ NH_4F calcinado a 450°C por 20 horas de anodização onde: (B) NT 7(H) e (C) NT 4(E).



5.2.2.5. COMPARAÇÃO ENTRE NANOTUBOS E NANOFIOS DE TiO_2

A comparação da cristalinidade foi realizada a partir dos materiais nanotubulares e nanofios de TiO_2 produzidos sob 30 V e 20 horas de anodização e calcinação a 450°C (NT 7 e NT 8) respectivamente. Os difratogramas de raio-X para este estudo são apresentados na **Figura 21**.

Figura 21 - Difratoograma de raio-X para amostras de nanofios e nanotubos de TiO_2 auto organizados sob condições de anodização de 30V e 20 horas e calcinação a 450°C alterando a composição do eletrólito de suporte, onde: (B) DMSO/HF (NT 8) e (C) Glicerol/água/ NH_4F (NT 7).



Nestes difratogramas é possível verificar que as estruturas de nanofios de TiO_2 apresentam uma maior intensidade em $2\theta = 25,4^\circ$ do que os nanotubulares. Sob as mesmas condições de anodização e calcinação, observa-se que a mudança do eletrólito de suporte e a alteração dos íons fluoretos, promovem uma alteração substancial na morfologia do material. Esta maior intensidade pode ser atribuída a uma maior disponibilidade dos fios gerados, ou seja, a estrutura formada é composta por diversos nanofios entrelaçados promovendo um ganho de massa, como pode ser observado pela microscopia eletrônica de varredura mostrada na **Figura 14-B**, estas variações na intensidade da fase anátase, seriam correspondentes a uma maior área efetiva de contato formada ao final do processo.

Deste modo, adotaram-se três tipos destes materiais fabricados, para avaliar as propriedades fotoeletrocatalíticas e posteriormente promover degradações de aminas aromáticas, esta escolha foi baseada nas diferentes formas morfológicas obtidas e em função da maior intensidade da fase anátase encontrada. Portanto, nanotubos de TiO_2 modelo NT 6(G), nanofios NT 8(I) e nanoparticulado NP 9(J) foram utilizados para dar continuidade os estudos.

5.2.3. FOTOATIVIDADE DOS ELETRODOS

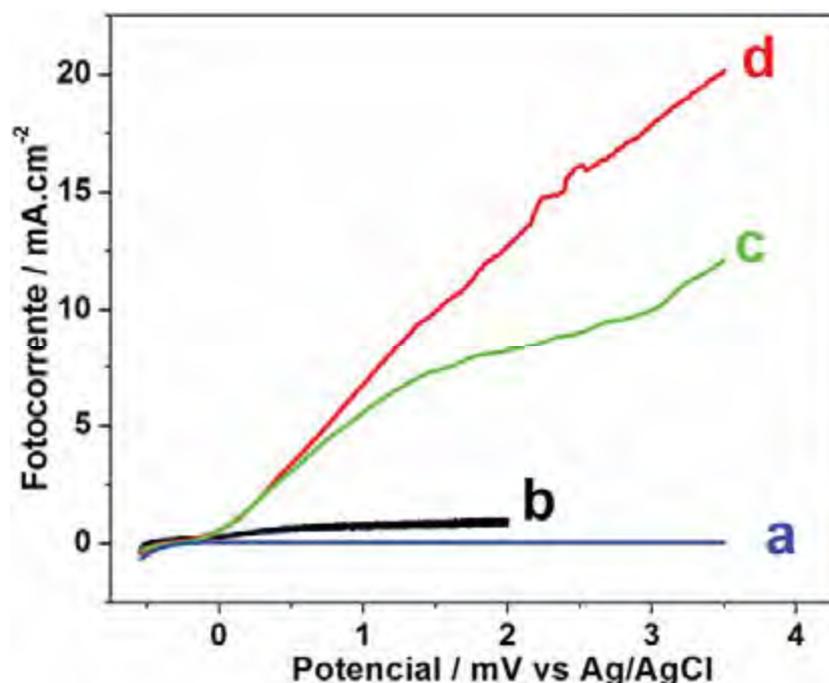
Os ensaios de fotoatividade dos eletrodos de TiO₂ foram realizados submetendo-se os mesmos a ensaios de voltametria de varredura linear sob velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹ e intervalo de potencial de -0,5 a +3,5 V *vs* Ag/AgCl, em reator fotoeletroquímico contendo sulfato de sódio 0,1 molL⁻¹ pH 6,5 como eletrólito de suporte na presença e na ausência de irradiação UV artificial.

A **Figura 22** apresenta curvas típicas de voltametria de varredura linear para os eletrodos de nanotubos de TiO₂ preparados pelo processo de oxidação anódica nas condições NT 6(G) e NT 8(I) e eletrodos nanoporosos preparados pelo processo sol-gel (NP 9(J)) como descrito na parte experimental.

O comportamento da fotocorrente gerada para todos os eletrodos avaliados na ausência de luz UV é negligenciável, como mostra a curva representativa obtida para o eletrodo de nanotubo de TiO₂, na **Figura 22-a**. Nesta figura observa-se que o eletrodo não apresenta nenhuma fotocorrente sem ativação por irradiação UV até potencial de 2 V para os eletrodos de nanotubos. Sob irradiação UV, o eletrodo nanoporoso (**Fig. 22-b**) apresenta fotocorrente que aumenta ao redor de 0,64 mA/cm² e permanece constante em valores de potencial abaixo de 2 V *vs* Ag/AgCl. A densidade de corrente do eletrodo de nanotubo de TiO₂ aumenta em potencial de 1,5 V e se mantém constante até potenciais próximos de 3,5 V *vs* Ag/AgCl.

Ao comparar as diferenças das intensidades de fotocorrente sob potencial de +1,5 V para cada eletrodo, verifica-se que, os nanotubulares (NT 6(G)) (**Fig. 22-c**) são aproximadamente 15 vezes mais intensa do que nos nanoporosos preparados pelo processo sol gel (NP 9(J)). Quando esta comparação é realizada para os eletrodos dispostos na forma de nanofios (NT 8(I)) em relação aos nanoporosos, observa-se que esta relação aumenta para 25 vezes (**Fig. 22-d**). Estes resultados indicam que pela intensidade de fotocorrente, os eletrodos de nanotubos e nanofios de TiO₂ são muito mais fotoativos que os nanoporosos e aqueles obtidos na forma de nanofios são ainda 2 vezes mais fotoativos do que os nanotubulares.

Figura 22 - Voltamogramas lineares registrados para os eletrodos de nanotubos de TiO₂ auto organizados e para as nanoporos obtidos pelo método sol-gel, onde (A) NT 6(G) sem iluminação UV; (B) NP 9(J); (C) NT 6(G) e (D) NT 8(I) sob irradiação UV.



Estas grandes variações nas intensidades de fotocorrentes geradas entre os eletrodos analisados, são atribuídas, ao aumento da área geométrica dos eletrodos e ao transporte eletrônico vetorial em fotoeletrodos de geometria organizada^{1-9,17}, como apresentado na **Figura 1**.

Os valores dos potenciais de “flat band” para todos os materiais preparados foram calculados a partir da equação de Butler¹³⁷. O termo “flat band” se refere ao fato de que o diagrama de energia do semicondutor é plana, o que implica que nenhuma carga está atuando sobre o semicondutor.

$$I_{pH}^2 = (2q\epsilon\epsilon_0 I_0^2 \alpha^2 / N_d) (E - E_{fb}) \quad \text{Equação de Butler}$$

Em que I_f é a densidade de fotocorrente, q é a carga transferida por íon, ϵ é a permissividade, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, I_0 é a diferença de densidade de corrente, α é o coeficiente de absorção óptica, N_d é o número de doadores de carga, E é o potencial e E_f é o potencial de banda plana (flat-band).

Os valores de potencial de “flat band” obtidos após as análises pela equação de Butler revelam um comportamento similar ao apresentado por Kalyanasundaram e Gratzel¹³⁷. Os potenciais calculados para os nanotubos, nanofios e nanoporos de TiO₂ foram de -220 mV, -249 mV e -200 mV respectivamente, medidos em pH 2,0.

Desta forma, como o objetivo principal deste trabalho é avaliar a degradação de amins aromáticas utilizando eletrodos nanotubulares de TiO₂ auto organizados, adotou-se o modelo NT 6(G) preparado através da anodização de uma placa de Ti a 30 V por um período de 50 horas e calcinado a 450° C para dar prosseguimento com os estudos seguintes. Nestas condições foi possível obter uma maior intensidade da fase anátase comprovada através das análises de raio-X com a formação dos maiores diâmetros dos tubos verificadas pela análise de microscopia eletrônica de varredura.

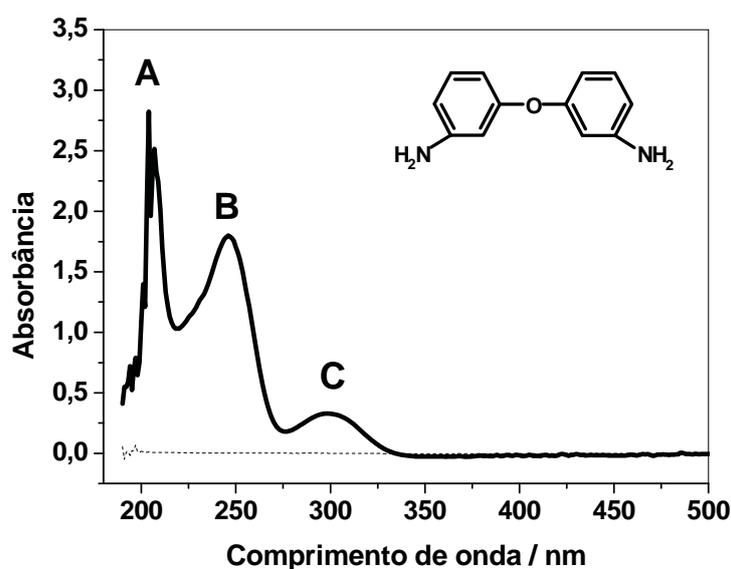
5.3. OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DA AMINA AROMÁTICA: 4,4'-OXIDIANILINA

Nesta etapa do trabalho, utilizou-se o eletrodo de nanotubo de TiO₂ auto organizado produzido através do processo de oxidação anódica para otimizar as melhores condições experimentais para a degradação da amina aromática 4,4'-oxidianilina (ODAN) adotada como modelo de amina aromática utilizando-se a técnica de Fotoeletrocatalise – FEC. Os principais parâmetros avaliados para estes estudos foram definidos baseados na redução das bandas UV-Vis por espectrometria e remoção do carbono orgânico total em função do tempo de tratamento.

5.3.1. COMPORTAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DA ODAN

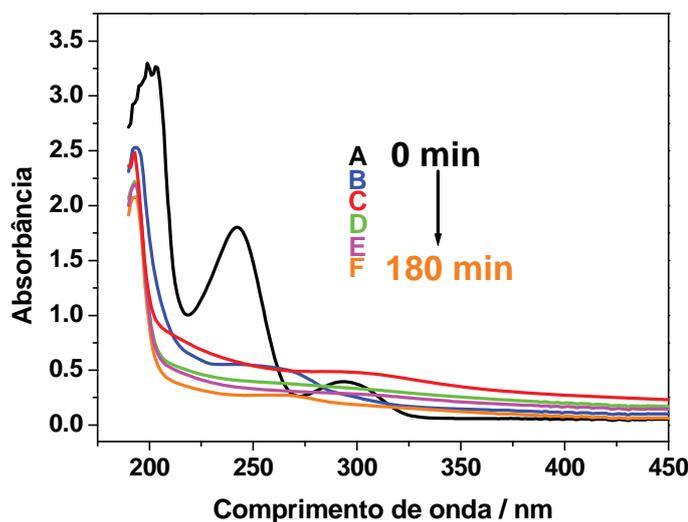
Espectros de UV-Vis de características de $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ de ODAN em Na₂SO₄ $0,1 \text{ molL}^{-1}$ são mostrados na **Figura 23**. O espectro de absorbância obtido no intervalo de 200 a 500 nm, caracteriza-se pela presença de duas bandas principais na região do ultravioleta com máxima absorbância em comprimento de onda de $\lambda = 248 \text{ nm}$ atribuídas aos centros aromáticos da molécula e uma banda com máxima absorbância em 300 - 350 nm atribuída aos grupos R-NH₂ da molécula (Banda C).

Figura 23 - Espectro de absorção na região UV-Vis de $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em Na₂SO₄ $0,1 \text{ molL}^{-1}$.



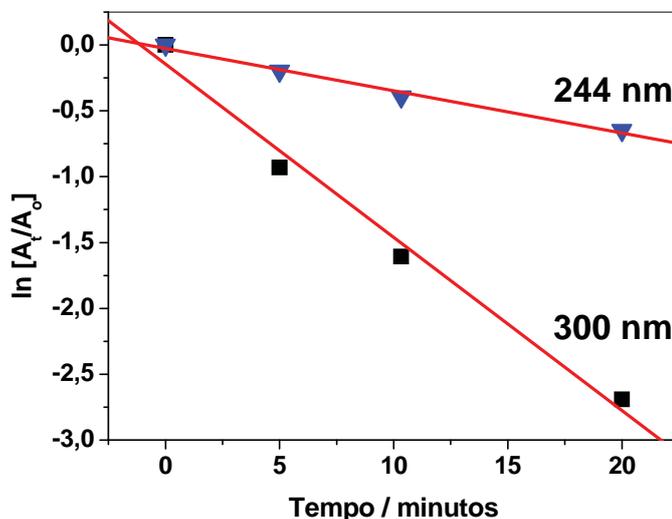
A **Figura 24**, apresenta os espectros de UV-Vis obtidos nos estudos preliminares de degradação fotoeletrocatalítica de $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob potencial aplicado de 1V utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados. Os respectivos espectros obtidos para a degradação fotoeletrocatalítica da ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em um intervalo de tempo entre 0 e 180 minutos, evidenciam que as bandas características de absorção na região do UV, sofreram redução com o aumento de tempo de fotoeletrocatalise.

Figura 24 - Espectros de absorção na região UV-VIS para uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob irradiação UV e potencial aplicado de 1 V para os eletrodos de nanotubos de TiO_2 , onde: (A) 0; (B) 20; (C) 60; (D) 90; (E) 120 e (F) 180 minutos.



Nos primeiros 20 min, a cinética de degradação da ODAN foi determinada através da relação $\ln[A_t/A_0]$ versus tempo, onde A_t é a absorbância da amina aromática em um determinado tempo no comprimento de onda 244 nm e 300 nm e A_0 é a absorbância inicial da ODAN. Nessas condições experimentais, observa-se um decaimento segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação da ODAN, como mostra a **Figura 25**. A partir destes gráficos, estimou-se o valor das constantes de velocidade de oxidação fotoeletrocatalítica da ODAN (k) em $0,0386 \text{ min}^{-1}$ para 244 nm e $0,131 \text{ min}^{-1}$ para 300 nm. Este comportamento sugere que a degradação processa-se rapidamente nos grupos amina e posteriormente no anel aromático.

Figura 25 - Gráfico de $\ln[A_t/A_0]$ versus tempo de fotoeletrocatalise da ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$, sob potencial aplicado de 1V.

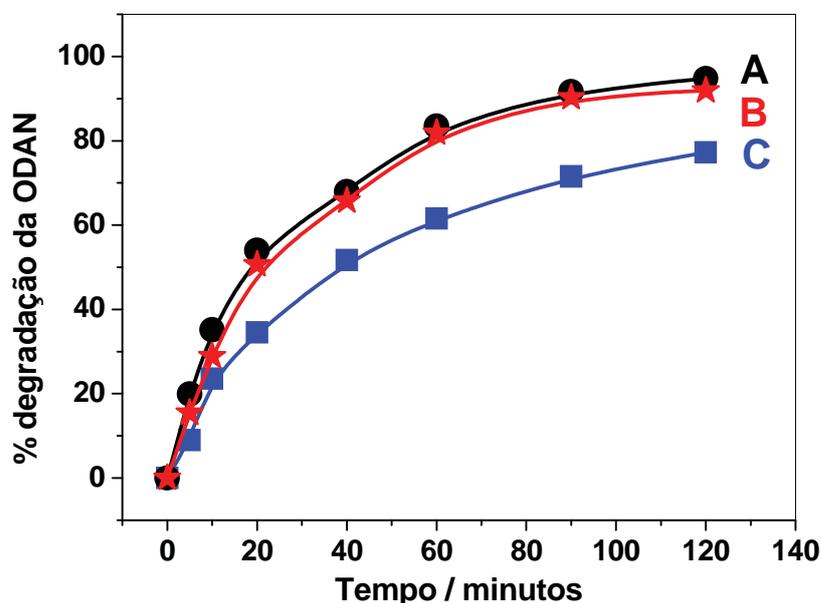


A partir destes resultados, observou-se que a oxidação fotoeletrocatalítica da ODAN sobre eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados, seria eficiente tanto para a degradação da parte aromática presente na molécula quanto para a redução do grupo amina. Desta forma, avaliou-se a seguir, a influência de outras estruturas na desempenho de degradação da ODAN.

5.3.2. DESEMPENHO DAS ESTRUTURAS DE NANOFIOS E NANOPOROS DE TiO_2 NA DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DA ODAN

A comparação da oxidação fotoeletrocatalítica de $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em meio de sulfato de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob radiação UV e potencial aplicado de 1V foi testada para eletrodos de nanofios (NT 8(I)) e nanoporos (NP 9(J)) de TiO_2 . A percentagem de supressão da banda monitorada na região de 244 nm foi avaliada para cada experimento e expressas na **Figura 26**.

Figura 26 - Porcentagem de degradação fotoeletrocatalítica de $1,0 \times 10^{-4}$ molL⁻¹ de ODAN em meio de sulfato de sódio $0,1$ molL⁻¹ pH 6,5 sob radiação UV e potencial aplicado de 1V ODAN monitorando em 244 nm utilizando eletrodos nanotubulares (A); nanofios (B) e nanoporos (C).



Comparando-se os três eletrodos utilizados para promover a degradação fotoeletrocatalítica da ODAN, verifica-se que as estruturas nanotubulares (**Fig. 26-A**) de TiO₂ apresentam resultados mais eficientes, alcançando um percentual de 95 % de oxidação após 120 minutos de reação. A seguir, observa-se que em eletrodos de nanofios (**Fig. 26-B**) atinge-se 92 % de rendimento e 77 % em eletrodos nanoparticulados (**Fig. 26-C**) pelo mesmo período.

As constantes de velocidades calculadas para estes processos revelam que nos eletrodos de nanotubos a degradação da ODAN ($k=0,03867 \text{ min}^{-1}$) é mais rápida que os eletrodos de nanofios ($k=0,03005 \text{ min}^{-1}$) e nanoparticulados ($k=0,02172 \text{ min}^{-1}$). Embora a fotoatividade dos eletrodos de nanofios seja superior aos eletrodos de nanotubos e nanoporosos, isto não se reflete na velocidade de degradação dos centros aromáticos da ODAN, na qual parecem essencialmente à mesma para dois processos, porém superiores aos nanoparticulados.

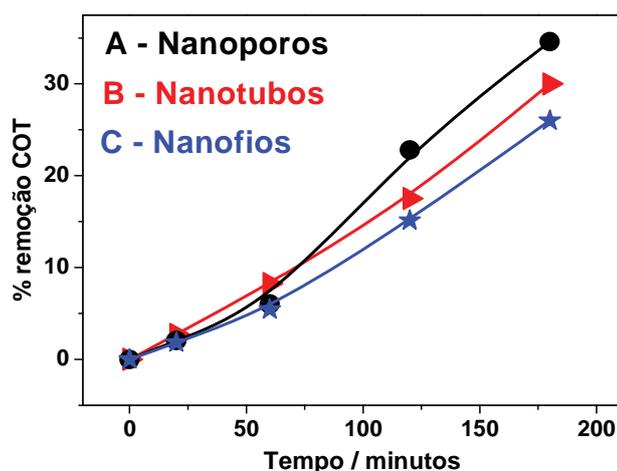
Considerando que nem sempre todo o processo de degradação promove a mineralização do composto, investigou-se a seguir o desempenho dos eletrodos na oxidação fotoeletrocatalítica da ODAN avaliando-se o teor de carbono orgânico total remanescente durante o tratamento com os três eletrodos.

5.3.3. REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT

O monitoramento da percentagem de carbono orgânico total remanescente em uma solução submetida a um processo de tratamento fotoeletroquímico é imprescindível para se avaliar a eficiência do método. A degradação parcial do composto original pode levar a formação de subprodutos de toxicidade muitas vezes mais elevada do que propriamente o composto original.

Em virtude destas características, amostras da solução de $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob irradiação UV e potencial aplicado de 1 V foram submetidas a oxidação fotoeletrocatalítica por um período de 180 minutos utilizando-se os três eletrodos sintetizados. As percentagens de remoção do COT de ODAN sobre cada eletrodo estudado em função do tempo de tratamento são apresentadas na **Figura 27**.

Figura 27 - Percentagem de mineralização do carbono orgânico total para a ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ submetidos a fotoeletrocatalise sob 1V em: (A) NP 9(J); (B) NT 6(G) e (C) NT 8(I).



Ao avaliar o processo de mineralização comparando os diferentes tipos de eletrodos desenvolvidos, observa-se que a eficiência de mineralização da ODAN alcançada para os 3 eletrodos é de 26 a 35 %, após 180 min de tratamento comprovando a dificuldade de mineralizar completamente a molécula de ODAN. No entanto, ainda observa-se que a máxima eficiência é obtida após 60 minutos utilizando-se os eletrodos convencionais de TiO_2 preparados pelo método sol-gel com 35 % de conversão a CO_2 . Após 3 horas de análise, há uma inversão neste comportamento. Nos eletrodos nanotubulares este valor não ultrapassa a faixa de 30 % de conversão e para os eletrodos de nanofios atinge apenas 26 %.

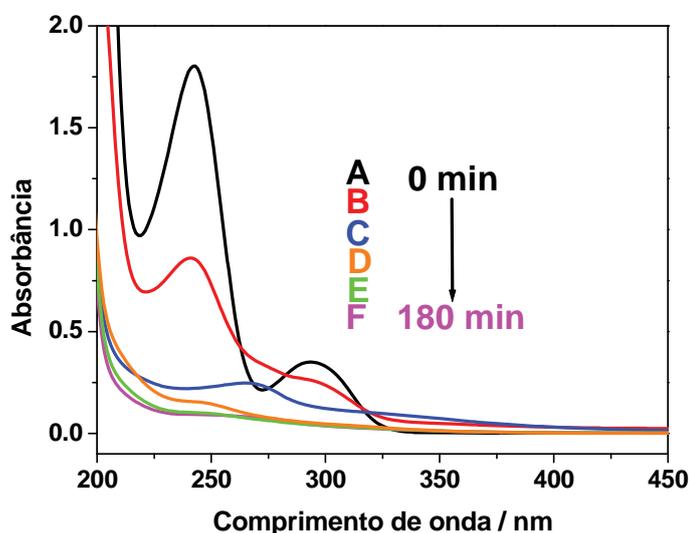
Estes valores obtidos estão muito abaixo das expectativas esperadas (percentual de 80 % esperado), portanto, modificações nas principais condições de análise, tais como, variação do potencial aplicado, estudo da concentração da ODAN, pH e eletrólito de suporte foram realizadas, no propósito de buscar uma maior eficiência no processo de degradação.

5.3.4. INFLUÊNCIA DO POTENCIAL APLICADO

O efeito da variação do potencial aplicado no processo de oxidação fotoeletrocatalítico foi avaliado testando-se uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em meio de sulfato de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob irradiação UV no intervalo de $-0,5 \text{ V}$ a $2,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$ durante um tempo de 3 horas sobre eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados (NT 6).

O decaimento das bandas de absorção antes e após 3 horas de fotoeletrocatalise sob aplicação de potencial 2 V é mostrado na **Figura 28**.

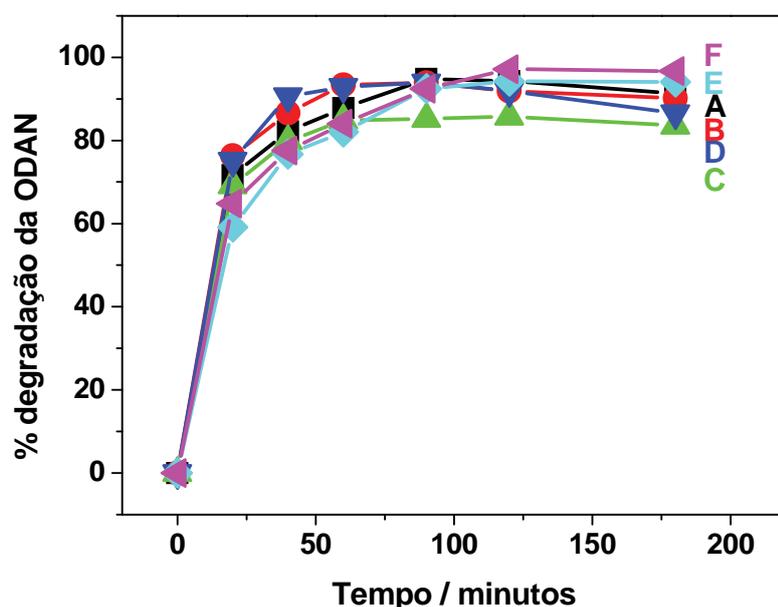
Figura 28 - Espectros de absorção na região UV-Vis da ODAN antes e após 3 horas de fotoeletrocatalise aplicando 2V sob irradiação UV em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5, onde: (A) 0; (B) 20; (C) 60; (D) 90; (E) 120 e (F) 180 minutos.



A **Figura 28** indica que todas as bandas de absorção da ODAN foram suprimidas após 3 horas de fotoeletrocatalise sobre eletrodo de nanotubos de TiO_2 sob potencias de 2 V , sugerindo que o tratamento promove a oxidação dos grupos amina e quebra das ligações aromáticas presentes na molécula.

A **Figura 29** compara a eficiência do processo de degradação da ODAN após 3 horas de tratamento sob potenciais aplicados nos eletrodos nanotubulares de -0,50 V, 0 V, 1 V, 1,5 V e 2 V, onde a % de degradação representa a supressão das bandas obtidas em comprimento de onda de 244 nm.

Figura 29 - Porcentagem de degradação de $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em 244 nm em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob radiação UV, variando o potencial aplicado para a fotoeletrocatalise, onde: (A) 2V; (B) 1,5V; (C) 1V; (D) 0,5V; (E) 0V e (F) -0,5V.



Os resultados da **Figura 29** indicam que todos os potenciais avaliados promovem supressão acima de 80% das bandas em comprimento de onda de 244 nm alcançado rápida oxidação nos primeiros 40 min de tratamento.

A **Tabela 3** apresenta as constantes de velocidade de degradação obtidas no $\lambda = 244 \text{ nm}$ respectivamente para cada valor de potencial aplicado. A relação segue uma cinética de pseudo primeira ordem e os valores k variam de 0,041 a 0,061 respectivamente entre $E = 2$ a $-0,5\text{V}$ para os primeiros 20 minutos de reação.

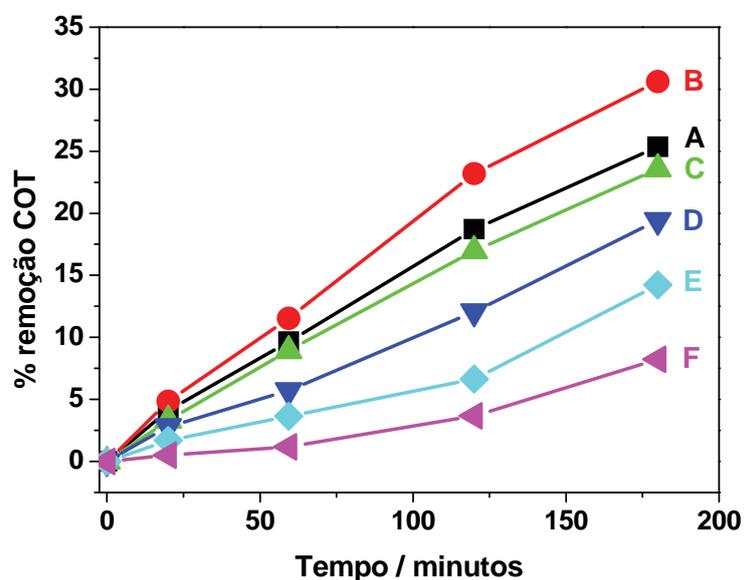
Tabela 3 - Constantes de velocidade de degradação da ODAN em 244 nm variando o potencial de fotoeletrodegradação.

Potencial aplicado / V vs Ag/AgCl	Coefficiente de correlação	Constante de velocidade / min ⁻¹
2	0,990	0,0612
1,5	0,995	0,0703
1	0,988	0,0576
0,5	0,999	0,0556
0	0,981	0,0431
-0,5	0,992	0,0413

Fonte: Produzida pelo autor.

A **Figura 30** compara os resultados obtidos durante o tratamento fotoeletrocatalítico sob diferentes valores de potencial aplicado nos eletrodos de nanotubos de TiO₂ (NT 6G) em função dos valores de remoção do COT.

Figura 30 - Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para a ODAN em Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 6,5 e irradiação UV, variando o potencial aplicado na fotoeletrocatalise utilizando eletrodos de nanotubos de TiO₂ auto organizados, onde: (A) 2V; (B) 1,5V; (C) 1V; (D) 0,5V; (E) 0V e (F) -0,5V.



Embora a análise espectrofotométrica das amostras submetidas a tratamento sob diferentes potenciais não demonstre tanta diferença entre as medidas, a análise da porcentagem de mineralização obtida após a degradação indica que a aplicação do potencial

tem um efeito notório na mineralização. A eficiência de mineralização da ODAN para todos os potenciais aplicados varia entre 5 a 30 % para potenciais entre -0,5 a 2 V.

No entanto, os valores obtidos para a oxidação fotoeletrocatalítica ainda sugerem que o processo está promovendo a quebra de algumas ligações na molécula da ODAN, porém com uma baixa porcentagem de conversão a CO₂ e água como seria esperado.

Desta forma, no intuito de encontrar as melhores condições experimentais para total mineralização da ODAN utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO₂ auto organizados, adotou-se o potencial de 1,5 V e investigou-se a seguir o efeito de outros parâmetros no processo, tais como pH, concentração e composição do eletrólito.

5.3.5. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA ODAN

As principais normas brasileiras que regem a classificação das águas utilizadas para consumo humano (Portaria MS nº 518 de 2004 e a Resolução CONAMA nº 357 de 2005) não estabelecem limites para detecção de quaisquer tipos de compostos da classe das aminas aromáticas. Entretanto, um levantamento realizado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB do estado de São Paulo identificou a presença de diversas aminas aromáticas nos principais rios do estado.

Desta forma, neste estudo investigou-se a seguir a eficiência do método fotoeletrocatalítico no tratamento de águas superficiais contendo concentração de ODAN entre $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹, valores equivalente a 20 a 0,20 ppm. Estas soluções foram submetidas à oxidação sobre os eletrodos de nanotubos de TiO₂ em meio de sulfato de sódio 0,1 molL⁻¹ pH 6,5, sob irradiação UV e potencial aplicado de 1,5 V.

As porcentagens de degradação fotoeletrocatalítica da ODAN monitoradas pela supressão das bandas em 244 nm, são mostradas pela **Figura 31**. As constantes de velocidade de degradação da ODAN obtidas variando a concentração da amina aromática são mostradas pela **Tabela 4**.

Figura 31 - Efeito da concentração na percentagem de oxidação fotoeletrocatalítica da ODAN monitorada em 244 nm em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob irradiação UV e potencial de 1,5V sobre eletrodo de nanotubo de TiO_2 . Concentração da ODAN: (A) $1,0 \times 10^{-4}$; (B) $5,0 \times 10^{-5}$; (C) $1,0 \times 10^{-5}$; (D) $5,0 \times 10^{-6}$ e (E) $1,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$.

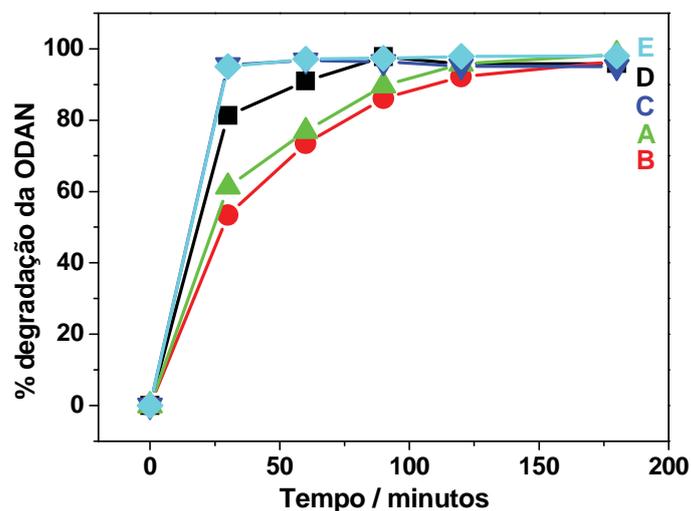


Tabela 4 - Constantes de velocidade de degradação variando a concentração da ODAN.

Concentração ODAN / molL^{-1}	Coefficiente de correlação	Constante de velocidade / min^{-1}
$1,0 \times 10^{-6}$	0,991	0,178
$5,0 \times 10^{-6}$	0,998	0,169
$1,0 \times 10^{-5}$	0,992	0,0879
$5,0 \times 10^{-5}$	0,995	0,0703
$1,0 \times 10^{-4}$	0,994	0,0505

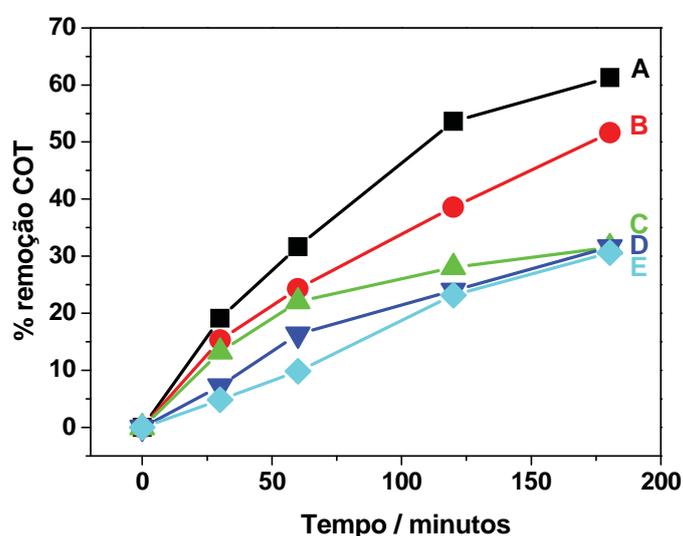
Fonte – Produzida pelo autor.

O comportamento da degradação fotoeletrocatalítica utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados em diversas concentrações da ODAN mostrado pela **Figura 31**, revelam que a técnica pode promover quase 100% de redução do sinal espectrofotométrico dos grupos aromáticos e grupos amins em todas as concentrações estudadas num intervalo de tempo razoavelmente curto (90 minutos). Em destaque observa-se que a máxima degradação é obtida em concentrações menores que $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ (**Curvas D e E, Fig.31**). Após 20 minutos de fotoeletrocatalise observa-se 97% de supressão da banda no $\lambda=244 \text{ nm}$ e 100 % no $\lambda=300 \text{ nm}$. Este comportamento pode ser

evidenciado ao analisar as constantes de velocidades de degradação, mostrados pela **Tabela 4**, confirmando que a reação se processa mais rapidamente em baixas concentrações da ODAN.

A seguir, a **Figura 32** apresenta os resultados da análise de remoção de carbono orgânico após a degradação fotoeletrocatalítica da ODAN em diferentes concentrações, utilizando-se os eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados.

Figura 32 - Porcentagens de degradação do carbono orgânico total da ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5, sob irradiação UV e 1,5V de potencial aplicado através da oxidação fotoeletrocatalítica, variando a concentração da amina aromática onde: (A) $1,0 \times 10^{-6}$; (B) $5,0 \times 10^{-6}$; (C) $1,0 \times 10^{-5}$; (D) $5,0 \times 10^{-5}$ e (E) $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$.

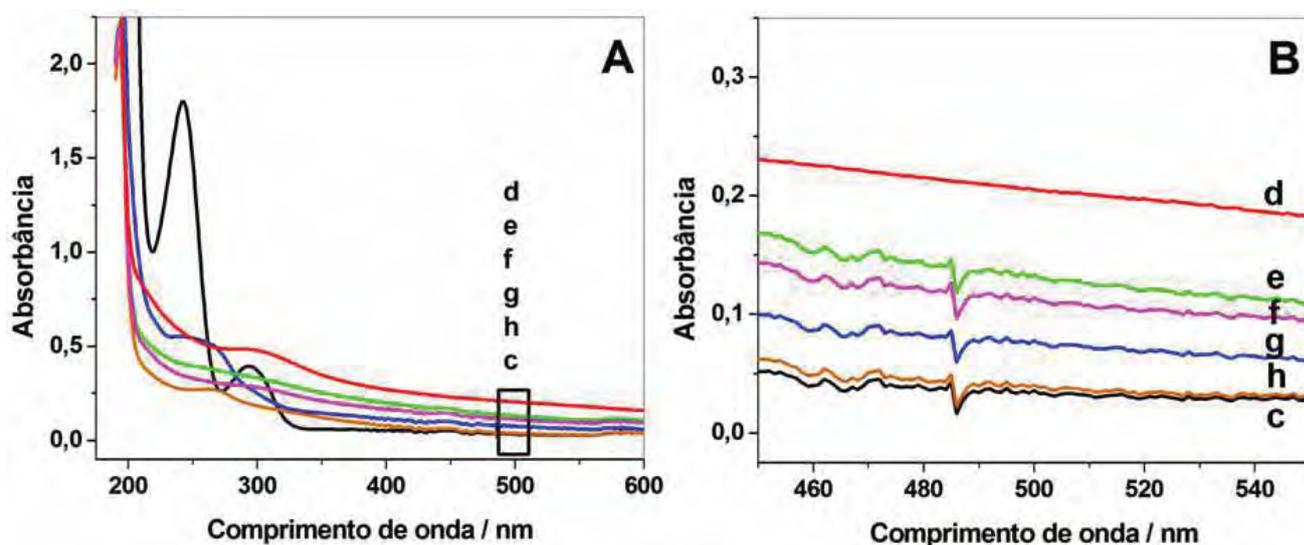


A porcentagem de remoção de COT varia de 30% a 62% quando a concentração aumenta de 1×10^{-6} para $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, sugerindo que a concentração da amina é vital no processo. Além disso, observa-se que os experimentos conduzidos para soluções contendo concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$ e $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ apresenta visível escurecimento do meio com o decorrer do tempo de análise, sugerindo que o processo de oxidação é diferenciado e intermediários são formados nesta concentração. CANLE et al. 2005⁶⁹, observou o mesmo comportamento para a degradação da anilina e derivados e verificou que esta alteração da coloração era decorrente da reação de polimerização entre subprodutos gerados pela quebra parcial do composto original.

Desta forma, no propósito de acompanhar a formação destes compostos intermediários, realizou-se a degradação fotoeletrocatalítica da ODAN utilizando $1,0 \times 10^{-4}$

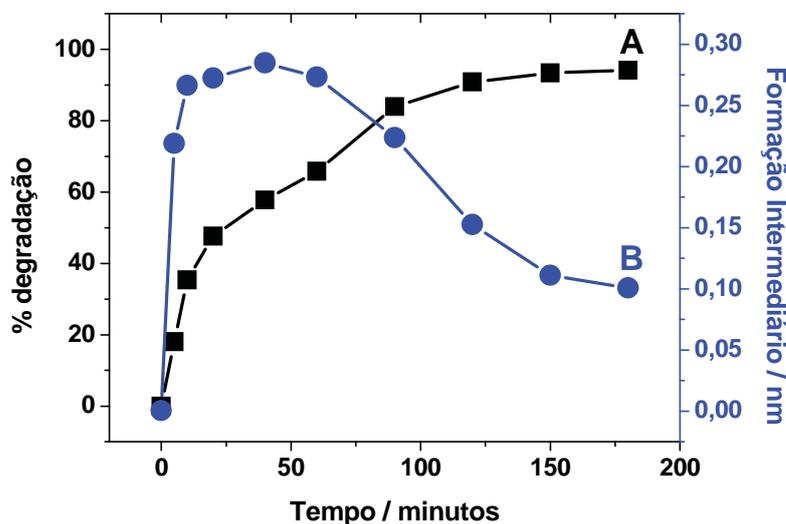
molL^{-1} da amina aromática em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em pH 6,5 sob irradiação UV e potencial de 1,5 V utilizando-se eletrodos de nanotubos de TiO_2 . O monitoramento da formação destes compostos foram realizados através do acompanhamento no comprimento de onda 500 nm, evidenciados pela **Figura 33**.

Figura 33 - Espectros de absorção para a degradação fotoeletrocatalítica de $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN monitorado em 500 nm em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 e 1,5 V de potencial aplicado sob irradiação UV sendo: (A) Espectro completo e (B) Espectro limitado no intervalo de $\lambda=450$ a 550nm, onde: (c) 0; (d) 40; (e) 60; (f) 90; (g) 120 e (h) 180 minutos de fotoeletrodegradação.



A **Figura 34** compara a variação na redução da banda em 244 nm (**Curva A**) e surgimento do intermediário com máxima absorção da banda em 500 nm (**Curva B**), gerados durante degradação fotoeletrocatalítica de $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob irradiação UV e potencial aplicado de 1,5V.

Figura 34 - Comparação entre a porcentagem de degradação e a formação de intermediário para uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ de ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 6,5 sob irradiação UV e potencial aplicado de 1,5V onde: (A) degradação da ODAN monitorada em 244 nm e (B) formação de intermediários monitorado em 500 nm.



Observa-se na **Figura 34** que após 40 minutos de fotoeletrocatalise há 57 % de oxidação da amina e alcançando-se a concentração máxima dos intermediários detectados em $\lambda=500 \text{ nm}$. Em tempos superiores de tratamento observa-se que estes subprodutos são removidos da solução provavelmente devido a sua oxidação e a degradação da ODAN alcança aproximadamente 100 %.

Considerando que a ocorrência de aminas aromáticas em águas superficiais geralmente ocorre em baixo nível de concentração e sabendo-se que em concentrações acima de $1,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ a degradação da ODAN é acompanhada pela geração de subprodutos, que não são detectáveis em menores concentrações, achou-se mais conveniente otimizar o método para concentrações de ODAN na ordem de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, evitando assim, a formação de possíveis compostos intermediários e mais compatível com a concentração esperada em águas superficiais.

5.3.6. INFLUÊNCIA DO pH

A influência do pH na oxidação fotoeletrocatalítica de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN foi investigada avaliando-se a degradação da amina aromática sobre eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados em meio de sulfato de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em valores de pH de 2; 5; 7,5; 9,5 e 11,5 corrigidos pela adição de H_2SO_4 ou NaOH , respectivamente.

A **Figura 35** mostra o efeito do pH na degradação fotoeletrocatalítica da ODAN, monitorando-se a percentagem de desaparecimento da banda de máxima absorção em $\lambda=244$ nm. As constantes de velocidade de oxidação obtidas seguem uma cinética de primeira ordem e são apresentadas na **Tabela 5**.

Figura 35 - Influência do pH na degradação de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ da ODAN monitorada em 244 nm em meio de Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ sob irradiação UV e 1,5V de potencial aplicado para a degradação fotoeletrocatalítica utilizando eletrodos de nanotubos de TiO₂ auto organizados, onde: (A) pH 2; (B) pH 5; (C) pH 6,5; (D) pH 9,5 e (E) pH 11,5.

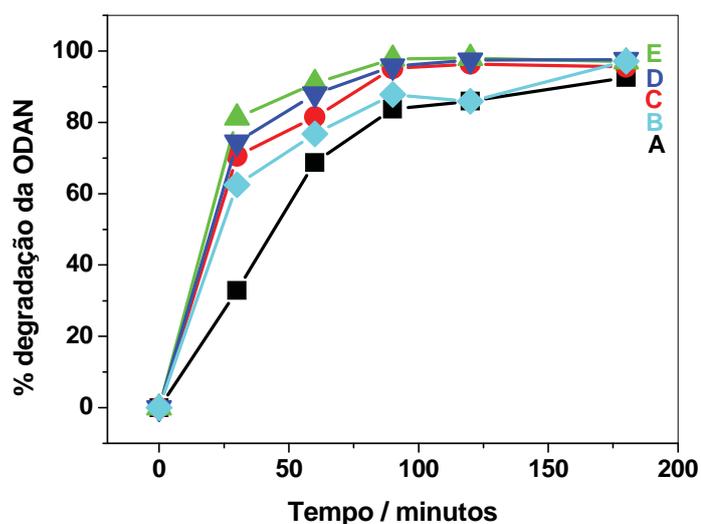


Tabela 5 - Constantes de velocidades de degradação para a ODAN monitorada em 244 nm variando o pH do meio.

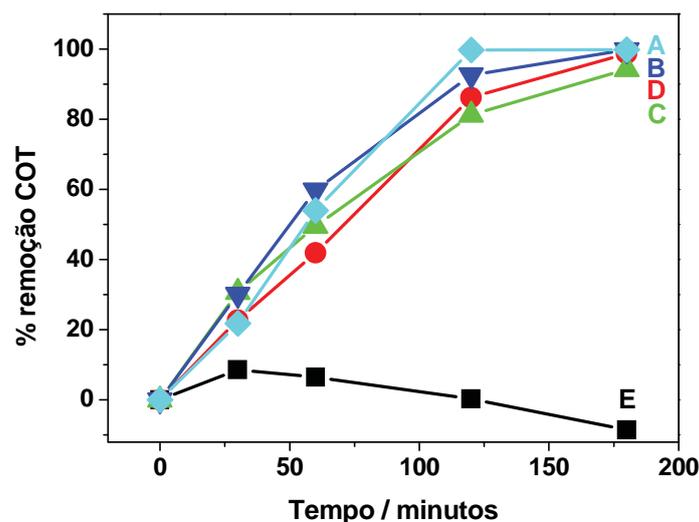
pH	Coefficiente de correlação	Constante de velocidade / min ⁻¹
2	0,991	0,0193
5	0,998	0,0267
7,5	0,992	0,0275
9,5	0,995	0,0288
11,5	0,994	0,0301

Fonte – Produzida pelo autor.

A **Figura 35** mostra que, praticamente em todos os valores de pH avaliados atinge-se 100 % de oxidação, indicando grande eficiência. As constantes de velocidades, entretanto, evidenciam que há maior eficiência do processo em valores de pH alcalino entre 9,5 e 11,5.

A percentagem de mineralização da molécula também foi monitorada pelas medidas de carbono orgânico total e os resultados são apresentados na **Figura 36**.

Figura 36 - Influência do pH na mineralização de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ sob irradiação UV e 1,5V de potencial aplicado para a degradação fotoeletrocatalítica utilizando eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados, onde: (A) pH 2; (B) pH 5; (C) pH 7,5; (D) pH 9,5 e (E) pH 11,5.



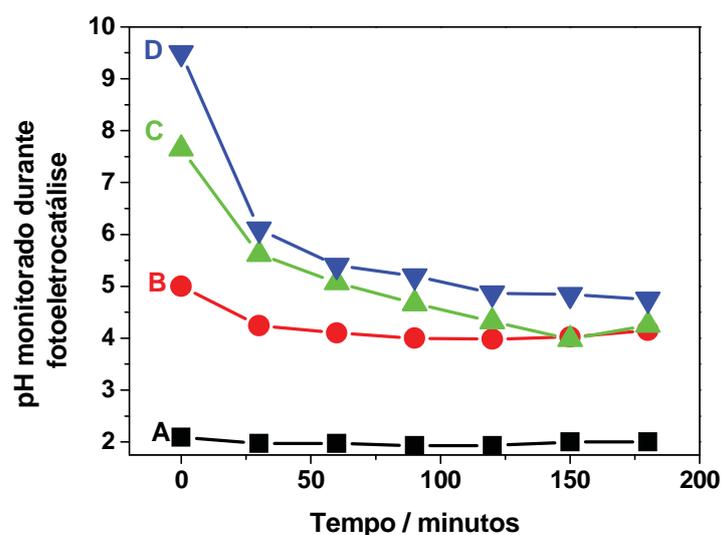
A interpretação dos efeitos do pH em um processo fotoeletrocatalítico é difícil devido as suas múltiplas influências. O pH da solução pode influenciar tanto no estado de ionização da superfície do semicondutor quanto no potencial de banda plana e ainda influenciar na adsorção ou rota de degradação do composto com surgimento de intermediários em solução^{134, 135}. No entanto, ainda é necessário considerar que o efeito de adsorção de moléculas na superfície pode propiciar ou melhorar as condições de reação com as lacunas na superfície, quanto na competição da água e íons hidroxilas como outros reagentes pela superfície do semicondutor, responsáveis pela formação de oxidantes poderosos sob condições fotoeletroanalíticas.

É conhecido da literatura que o ponto isoelétrico do TiO_2 localiza-se ao redor de pH 6,2⁶⁷⁻⁷¹. Assim, de acordo com a literatura em meio ácido de $\text{pH} < 6$ a superfície do TiO_2 estaria positivamente carregada. Considerando que nesta região de pH, ODAN encontra-se na forma protonada ($\text{pka} = 5,06$) a adsorção da mesma sobre a superfície estaria desfavorecida. Desta forma, a velocidade de degradação seria menor devido á repulsão eletrostática entre a superfície do eletrodo e as moléculas das aminas aromáticas protonadas.

Deste modo, os resultados sugerem que a velocidade de degradação não depende da velocidade de adsorção da amina aromática sobre a superfície. Ou seja, os resultados obtidos sugerem que o processo de degradação da ODAN em meio ácido, não estaria sendo governado preferencialmente por reações com as lacunas eletrogeradas, mas sim preponderantemente pelas reações com radicais hidroxilas formadas após oxidação da água adsorvida.

De acordo com as equações 9 e 10, observa-se que reações de oxidação da água ocorrem via geração de radicais hidroxilas sobre o semicondutor de TiO_2 . Isto usualmente torna o meio ácido durante o tempo de fotoeletrocatalise. Este comportamento pode ser comprovado pela variação do pH em função do tempo de fotoeletrocatalise mostrado na **Figura 37**.

Figura 37 - Efeito da variação do pH monitorado durante o processo de fotoeletrocatalise, onde: (A) pH 2; (B) pH 5; (C) pH 7,5 e (D) pH 9,5.



É possível observar na **Figura 37** que apenas em situações com pH inicial igual a 2 não há a variação do pH durante a fotoeletrolise. Considerando que isto é importante, pois não requer a correção do pH durante o tratamento, o mesmo foi adotado para a otimização do método.

5.3.7. INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO DE SUPORTE

A escolha do eletrólito de suporte pode alterar a eficiência da oxidação fotoeletrocatalítica e gerar indiretamente outros agentes oxidantes. Considerando que as aminas poderiam ser provenientes de tinturarias como subproduto de corantes azo, os prováveis eletrólitos mais usados neste setor seriam sulfato, cloreto e nitrato. Deste modo, investigou-se a degradação de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de ODAN em eletrodos de nanotubos de TiO_2 através da oxidação fotoeletrocatalítica sob irradiação UV em pH 2, testando-se três tipos de eletrólito de suporte: sulfato de sódio, nitrato de sódio e cloreto de sódio, todas em concentração de $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

A influência destes eletrólitos na degradação fotoeletrocatalítica da ODAN, foi monitorada individualmente pela redução da absorbância nos espectros em $\lambda=244 \text{ nm}$. Os resultados são mostrados na **Figura 38** e as respectivas constantes de velocidade de oxidação obtidas em nitrato, cloreto e sulfato são mostrados na **Tabela 6**.

Figura 38 - Influência do eletrólito de suporte na oxidação fotoeletrocatalítica de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN utilizando eletrodos de nanotubos de TiO_2 sob irradiação UV e 1,5V de potencial aplicado monitorando em 244 nm, onde: (A) sulfato de sódio; (B) nitrato de sódio e (C) cloreto de sódio.

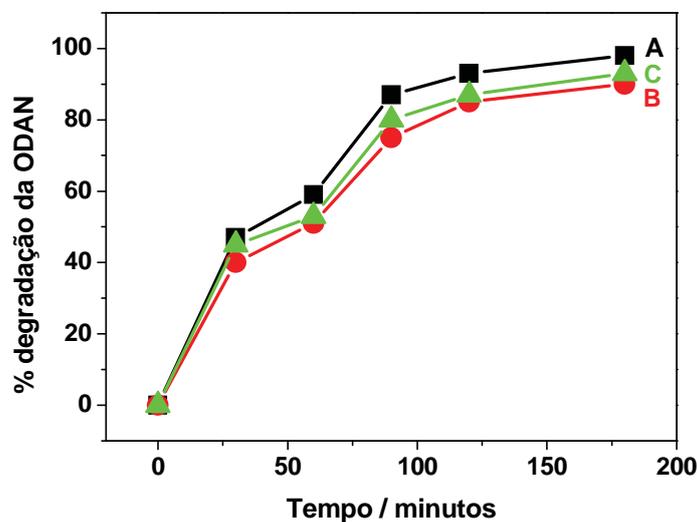


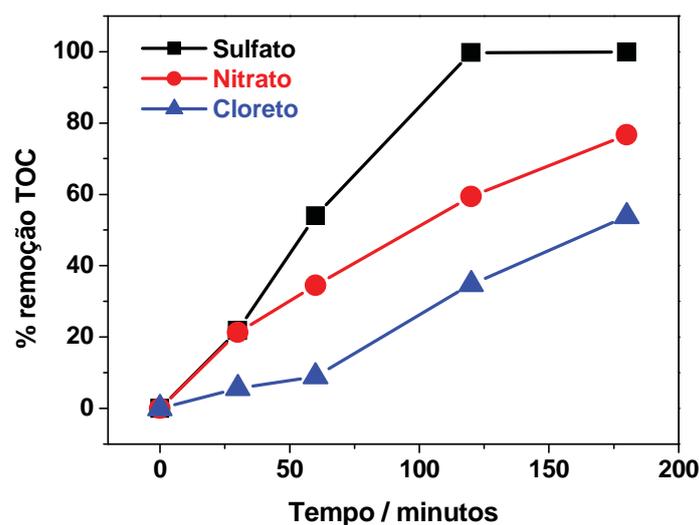
Tabela 6 - Constantes de velocidades de degradação para a ODAN monitorada em 244 nm variando o tipo de eletrólito.

Eletrólito de suporte	Coefficiente de correlação	Constante de velocidade de degradação / min ⁻¹
Sulfato de sódio	0,999	0,0190
Nitrato de sódio	0,998	0,0183
Cloreto de sódio	0,994	0,0180

Fonte – Produzida pelo autor.

Os três tipos de eletrólitos de suporte utilizados promoveram a degradação fotoeletrocatalítica da ODAN e apresentaram resultados satisfatórios. As porcentagens de degradação foram de 98 %, 90 % e 93 % para as soluções de Na₂SO₄, NaNO₃ e NaCl, respectivamente, indicando alta eficiência na oxidação da amina aromática. Os valores calculados das constantes de velocidade seguem a mesma ordem de velocidade. No entanto, os efeitos do eletrólito sobre a mineralização da ODAN foram monitorados pela remoção de COT e os valores mostrados na **Figura 39**.

Figura 39 - Influência do tipo do eletrólito de suporte na mineralização de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ da ODAN sob irradiação UV em pH 2.



Observa-se através da **Figura 38** que a solução de sulfato de sódio promove maior eficiência na degradação fotoeletrocatalítica da ODAN, cuja porcentagem de mineralização

encontrada foi superior a 95 %. Em soluções de nitrato de sódio e cloreto de sódio estes valores não ultrapassam 80 % e 50 %, respectivamente. Teoricamente estes resultados poderiam ser explicados pelo fato de que, em meio de nitrato de sódio, poderia estar ocorrendo a reação fotolítica do íon NO_3^- que por sua vez gera radicais nitrito e consequentemente diminui a eficiência na separação das cargas fotogeradas, de acordo com a com a **Equação 21**:



Por outro lado, os resultados obtidos em meio de cloreto de sódio poderiam estar sendo desfavorecidos pela oxidação competitiva dos íons cloretos a cloro, como mostrado nas **Equações 22** e **23**. Esta reação compete com a formação de radical hidroxila via oxidação da água e preponderante para degradação da amina. Do mesmo modo, a geração de radicais cloro poderia gerar aminas cloradas, o que seria extremamente prejudicial no processo.



Considerando que a geração de cloro e radicais cloro pode levar a formação de espécies organocloradas que muitas vezes sendo mais nocivas que o próprio composto original e sua baixa eficiência, escolheu-se trabalhar com soluções de Na_2SO_4 como eletrólito.

Assim, os resultados obtidos indicam que o processo de degradação fotoeletrocatalítica da ODAN é potencializado sob as seguintes condições definidas após a otimização de todos os parâmetros experimentais: concentração da amina aromática de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em pH 2 sob 1,5 V de potencial aplicado e irradiação UV. Desta forma, utilizando estas condições, comparou-se a degradação da ODAN com os eletrodos de nanotubos, nanoparticulados preparados pelo processo sol-gel e pelo eletrodo recoberto por nanofios de TiO_2 .

5.3.8. DESEMPENHO DOS ELETRODOS DE NANOTUBOS DE TiO_2 , NANOPOROS E NANOFIOS NA OXIDAÇÃO FOTOELECTROCATALITICA DA ODAN

Após a otimização das melhores condições experimentais para a oxidação da ODAN, comparou-se a seguir a performance dos eletrodos de nanotubos, nanofios e nanoporos de TiO_2 no tratamento de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de ODAN em sulfato de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 2 sob irradiação UV e potencial aplicado de $1,5\text{V}$ vs Ag/AgCl. Os resultados obtidos monitorando-se a redução no comprimento de onda de $\lambda=244 \text{ nm}$ são apresentados na **Figura 40**. As constantes de velocidade de degradação são apresentadas na **Tabela 7**.

Figura 40 - Efeito na degradação fotoeletrocatalítica de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN monitorado em 244 nm em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 2 sob irradiação UV e potencial aplicado de $1,5\text{V}$ utilizando os eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados – NT 6(G) (A); eletrodos de nanofios – NT 8(I) (B) e eletrodos nanoporosos – NP 9(J) (C).

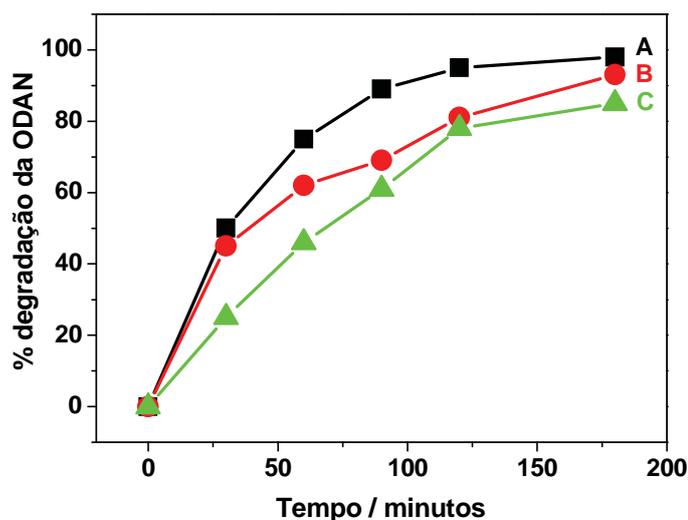


Tabela 7 - Constantes de velocidade de degradação fotoeletrocatalítica da ODAN monitoradas em 244 nm variando os tipos de eletrodos.

Eletrodos de TiO₂	Coefficiente de correlação	Constante de velocidade de degradação / min⁻¹
Nanotubos	0,998	0,0196
Nanofios	0,999	0,0151
Nanoporos	0,994	0,0115

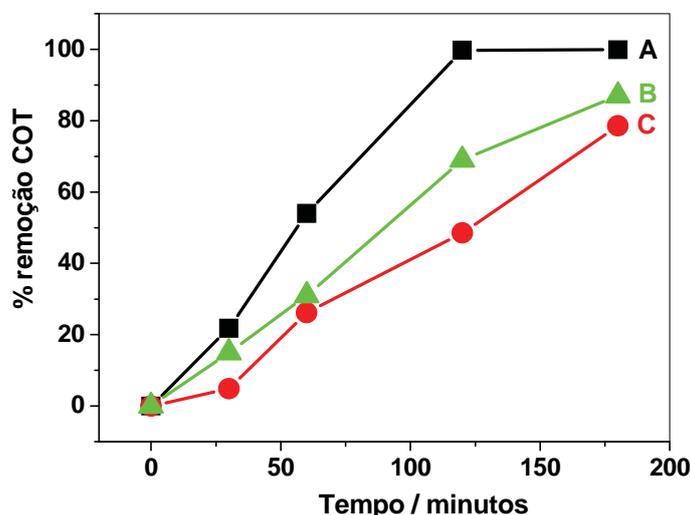
Fonte – Produzida pelo autor.

A degradação fotoeletrocatalítica da ODAN alcança valores entre 85 a 97 %, nos três tipos de eletrodos desenvolvidos nesse trabalho mostrando que a técnica é eficiente para tratamento de aminas em baixas concentrações. No entanto, maiores percentagens de degradação foram obtidas em eletrodos nanotubulares (**Fig. 40-A**), o qual promove 97 % de degradação após duas horas de tratamento, enquanto os eletrodos de nanofios (**Fig. 40-B**) promovem 93% e os nanoporosos (**Fig. 40-C**) 85 %.

As constantes de velocidade de degradação fotoeletrocatalítica calculadas (**Tabela 7**) confirmam que os eletrodos do tipo nanotubos promovem mais rapidamente a quebra dos grupos aromáticos da molécula da ODAN do que os eletrodos de nanofios e nanoporosos de TiO₂.

O grau de mineralização da molécula durante 180 min de tratamento foi monitorado pelas medidas de COT, cuja porcentagem para cada eletrodo é exibida na **Figura 41**. Os resultados indicam 99 % de conversão da amina a CO₂ sobre eletrodo de nanotubos de TiO₂ mostrando que os nanotubos promovem com maior eficiência a degradação da molécula. Nos eletrodos de nanofios verifica-se 87 % de mineralização e valores ao redor de 50 % para os eletrodos nanoparticulados.

Figura 41 - Porcentagem de diminuição do carbono orgânico total para $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 2,5 sob radiação UV e potencial aplicado de 1,5V para a fotoeletrocatalise utilizando eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados – NT 6(G) (A); eletrodos de nanofios – NT 8(I) (B) e eletrodos nanoporosos – NP 9(J) (C).

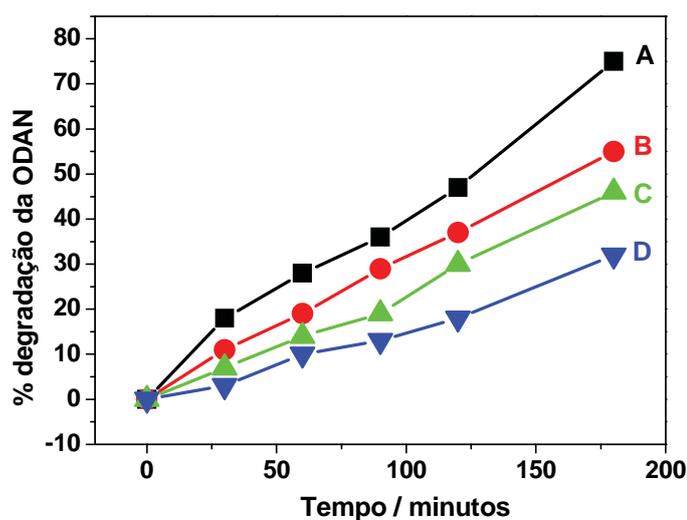


Estes resultados nos permitem concluir que, essa eficiência de mineralização do processo utilizando os eletrodos nanotubulares pode ser atribuída a uma melhora na transferência eletrônica direcionada no eletrodo somada ao aumento da área específica, garantindo uma maior eficiência no transporte eletrônico reduzindo dessa forma a possibilidade de recombinação dos elétrons, além de promover um aumento na adsorção da água sobre a superfície do eletrodo, garantindo assim ao final do processo uma maior disponibilidade dos buracos e radicais hidroxilas responsáveis pela oxidação da matéria orgânica^{17,25-29, 35, 39, 58,133}. No eletrodo de nanofios, há do mesmo modo uma grande área superficial quando comparado aos nanotubos, no entanto a transferência eletrônica não ocorre de forma vetorial o que poderia estar favorecendo a recombinação entre cargas foto geradas, diminuindo a velocidade de degradação da amina aromática embora apresente uma melhor fotoatividade quando comparado aos nanotubos.

Considerando que, o processo fotocatalítico (catalisador TiO_2 sob irradiação UV, sem potencial) e fotolítico (Irradiação UV sem catalisador TiO_2) também poderiam promover a degradação da ODAN, comparou-se a seguir os dois processos com o método proposto de fotoeletrocatalise (catalisador TiO_2 , potencial, irradiação UV). Nos processos fotoeletrocatalítico e fotocatalítico utilizaram-se os três eletrodos: nanoparticulados, nanotubulares e nanofios. A **Figura 42** mostra as comparações destas diferentes estruturas

nos processos de fotocatalise além daquele usado na fotólise. As medidas foram realizadas monitorando-se a degradação de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 2 ODAN no comprimento de onda em 244 nm.

Figura 42 - Porcentagem de degradação de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 2,5 sob irradiação UV utilizando a técnica de fotocatalise com os semicondutores do tipo nanotubos de TiO_2 (A); nanofios (B) e nanoporos (C) além da técnica de fotólise (D).



A degradação da ODAN após 180 min de tratamento indica que as técnicas de fotocatalise utilizando os fotocatalisadores nanotubulares; nanofios e nanoparticulados e fotólise com luz UV promovem as quebras das ligações da molécula responsável pela absorção em $\lambda=244 \text{ nm}$ com grande eficiência.

Os fotocatalisadores auto arranjados em nanotubos promoveram a maior degradação dos centros aromáticos com 75 % de rendimento enquanto os nanofios promoveram 52 % e os nanoparticulados 41 %. Ainda nesta comparação, a fotólise com luz UV resumiu-se apenas a 32 % da degradação. Os valores das constantes de velocidade de degradação fotocatalítica e fotolítica foram calculados e apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8 - Constantes de velocidade de degradação fotocatalítica e fotolítica da ODAN monitoradas em 244 nm variando os tipos de eletrodos.

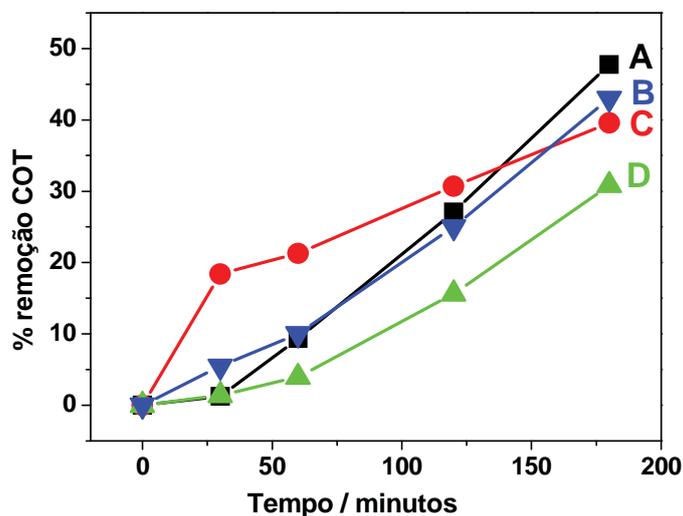
Eletrodos	Coefficiente de correlação	Constante de velocidade de degradação / min⁻¹
NT 6(G)	0,994	0,0105
NT 8(I)	0,997	0,0101
NP 9(J)	0,991	0,00899
FOTÓLISE	0,991	0,00678

Fonte – Produzida pelo autor.

Os valores das constantes de velocidade de degradação da ODAN monitorados em 244 nm utilizando as técnicas de fotocatalise e fotólise com irradiação UV mostra que, o fotocatalisador do tipo nanotubo promove a degradação dos grupos aromáticos com maior rapidez quando comparado aos fotocatalisadores do tipo nanofios e nanoparticulados. Como previsto a luz UV pode contribuir para a oxidação da amina, no entanto o processo é o mais lento.

Os efeitos de diferentes fotocatalisadores utilizados para avaliar a mineralização da ODAN, apresentados pela **Figura 43** mostram que, os nanotubos de TiO₂ promovem 47 % de conversão enquanto os nanofios promovem 43 % e os nanoporosos 39 %. A fotólise limitou-se a menos de 30 % de conversão.

Figura 43 - Porcentagem de degradação do carbono orgânico total para $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ da ODAN em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 2 sob radiação UV para as técnicas de fotocatalise utilizando os semicondutores de nanotubos de TiO_2 (A) nanofios (B) e nanoporos (C) além da técnica de fotólise com radiação UV.



Desta forma, após otimização de todos os parâmetros interferentes na velocidade de oxidação da ODAN por fotoeletrocatalise, é possível concluir que os eletrodos nanotubulares de TiO_2 comprovaram as expectativas mostrando-se mais eficiente para a mineralização da amina aromática quando comparado com eletrodos do tipo nanofios e nanoparticulados de TiO_2 .

A grande eficiência do processo para a oxidação de compostos orgânicos, pode ser atribuída a uma diminuição na recombinação de cargas na superfície do semicondutor e consequentemente, disponibilização de maior concentração de buracos e radicais hidroxilas para promover a oxidação destas substâncias, conforme já descrito.

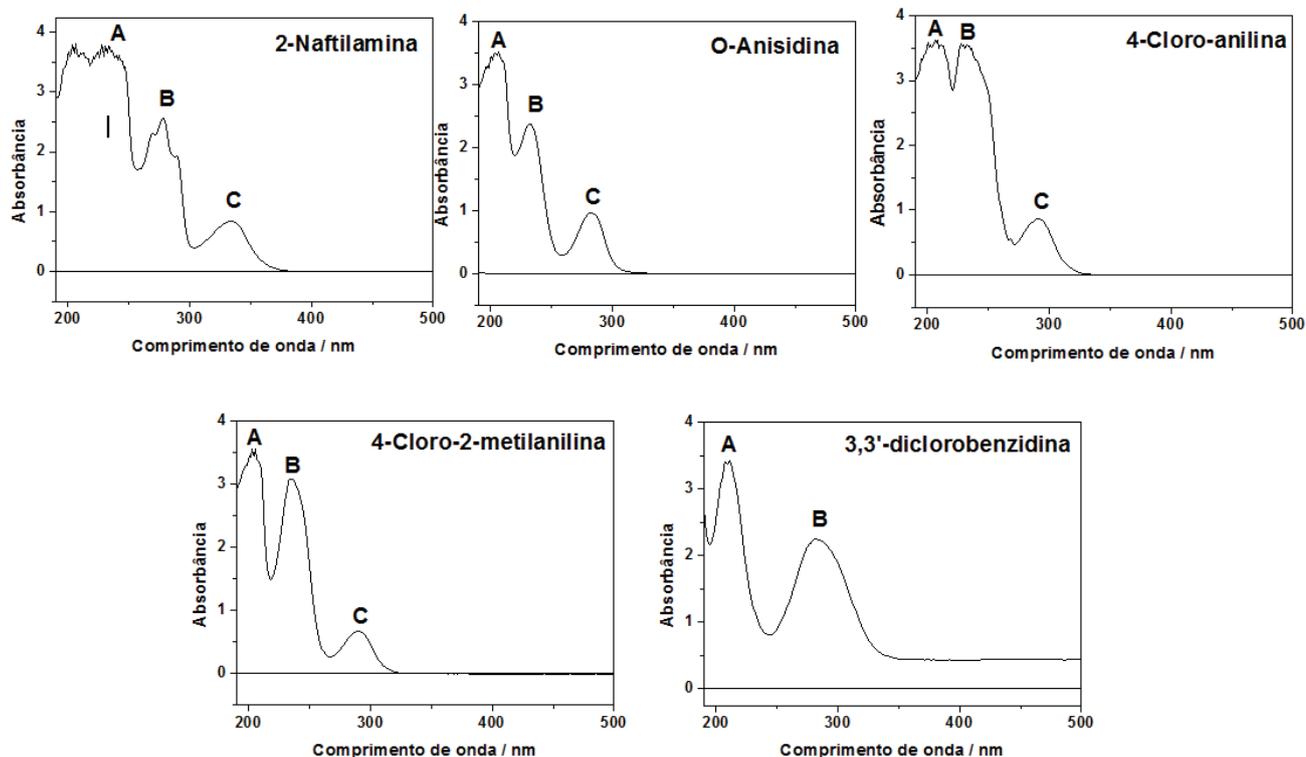
Sendo assim, investigou-se a seguir, a aplicação destes parâmetros otimizados para a degradação fotoeletrocatalítica de outras cinco aminas aromáticas testando-se a eficiência dos eletrodos de nanotubos de TiO_2 . O perfil espectrofotométrico destes compostos foi investigado e os resultados são apresentados na seção posterior.

5.4. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO UV-VIS DE AMINAS AROMÁTICAS SELECIONADAS

Os respectivos espectros na região de 190 a 500 nm para as aminas aromáticas selecionadas: 2-naftilamina, o-anisidina, 4-cloro-anilina, 4-cloro-2-metilnilina e 3,3'-

diclorobenzidina na concentração de $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ em solução de sulfato de sódio $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e pH 2,0 são apresentadas na **Figura 44**.

Figura 44 - Espectros de absorção na região do ultravioleta das aminas aromáticas na concentração de $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e pH 2,0.



Os respectivos espectros obtidos para as aminas aromáticas avaliadas são caracterizados pela presença de três bandas de absorção na região do ultravioleta com exceção do composto 3,3'-diclorobenzidina que apresenta apenas duas bandas. As bandas nos respectivos comprimentos de onda destes compostos foram tabeladas na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Comprimentos de onda das aminas aromáticas estudadas

Amina Aromática	A / nm	B / nm	C / nm
2-naftilamina	233	277	333
o-anisidina	205	232	283
4-cloro-anilina	204	230	290
4-cloro-2-metilanelina	204	235	290
3,3'-diclorobenzidina	209	282	-

Fonte – Produzida pelo autor.

Por meio da avaliação da **Tabela 2** verifica-se grande similaridade nos comprimentos de onda entre os compostos estudados com o ODAN, onde, a região de $\lambda = 200 - 250 \text{ nm}$ foi atribuído aos centros aromáticos presentes na molécula enquanto $\lambda = 250 - 350 \text{ nm}$ são absorções características de grupamentos R-NH₂.

A seguir, estas aminas aromáticas foram submetidas ao tratamento fotoeletrocatalítico individual e o comportamento espectrofotométrico foi monitorado em intervalos regulares de tratamento.

5.5. DEGRADAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS SELECIONADAS UTILIZANDO-SE ELETRODOS DE NANOTUBOS DE TiO₂

O tratamento fotoeletrocatalítico de soluções contendo $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de cada uma das cinco aminas aromáticas foi estudado, utilizando os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, preparadas previamente seguindo as melhores condições experimentais otimizadas para o composto 4,4'-oxidianilina (ODAN). Para isto adotou-se: potencial constante de 1,5 V vs Ag/AgCl, eletrólito de suporte Na₂SO₄ $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e pH 2,0.

Os respectivos espectros de absorção destes compostos após serem submetidos aos ensaios de degradação fotoeletrocatalítica, sob as condições experimentais citadas acima, são apresentados na **Figura 45**.

Os respectivos espectros obtidos na região do ultravioleta mostrados na **Figura 45** evidenciam uma significativa redução de todas as bandas de absorção dos compostos analisados com o aumento do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico. Aproximadamente 25 minutos de fotoeletrocatalise são suficientes para promover a completa oxidação de todos os centros aromáticos e dos grupamentos R-NH₂ das aminas aromáticas estudadas sem a ocorrência de novas bandas durante a evolução do processo.

A cinética de degradação destes compostos está apresentada na **Tabela 10** e a **Figura 46** apresenta um gráfico típico representativo da relação $\ln[A_t/A_0]$ vs tempo para a 2-naftilamina. Relações lineares são obtidas para todas as aminas investigadas demonstrando que o processo segue uma relação de primeira ordem. Os valores das respectivas constantes de velocidade de degradação assim como os percentuais de degradação das aminas aromáticas investigadas após 30 minutos de tratamento, são apresentados na **Tabela 10**.

Figura 45 - Espectros de absorção na região UV-VIS para a degradação fotoeletrocatalítica das aminas aromáticas ($5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$) (A) 2-naftilamina; (B) o-anisidina; (C) 4-cloro-anilina; (D) 4-cloro-2-metilnilina e (E) 3,3'-dicloro-benzidina em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ pH 2,0 sob irradiação UV e potencial aplicado de 1,5 V utilizando os eletrodos de nanotubos de TiO_2 , onde: (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 20 minutos.

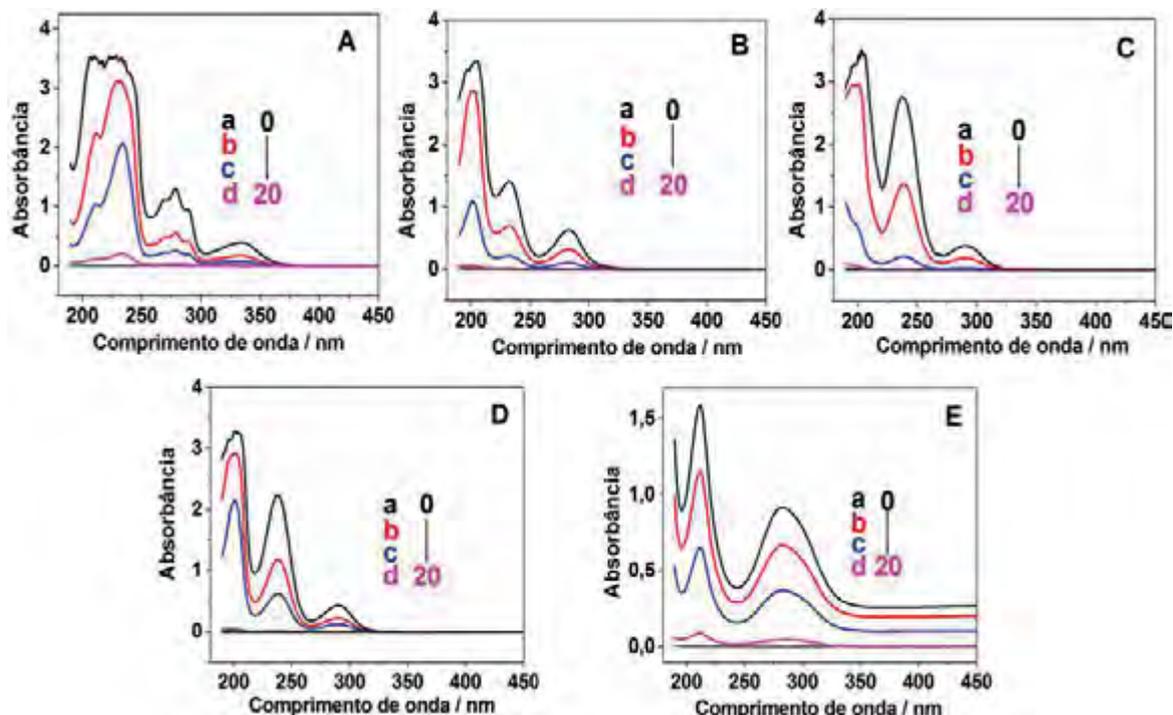


Figura 46 - Gráfico de $\ln[A_t/A_0]$ vs tempo de fotoeletrocatalise da 2-naftilamina em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e pH 2,0 sob potencial aplicado de 1,5 V.

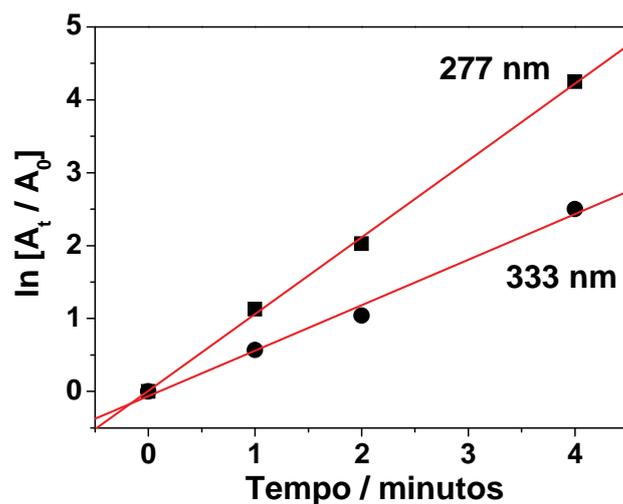


Tabela 10 - Percentuais de degradação de aminas aromáticas e respectivas constantes de velocidades de oxidação fotoeletrocatalítica durante 30 minutos de tratamento.

Amina Aromática	% degradação o λ_A	% degradação o λ_B	% degradação o λ_C	k_A / min^{-1}	k_B / min^{-1}	k_C / min^{-1}
2-naftilamina	-	100	100	-	0,814	1,05
o-anisidina	-	100	100	-	0,702	0,840
4-cloro-anilina	-	100	100	-	0,478	0,613
4-cloro-2-metilanilina	-	100	100	-	0,356	0,579
3,3'-diclorobenzidina	100	100	-	0,0865	0,210	-

Fonte – Produzida pelo autor.

Para os respectivos comprimentos de onda, vide **Tabela 9**.

Baseando-se nos percentuais de degradação calculada e apresentada na **Tabela 10** verifica-se que o processo fotoeletrocatalítico utilizando os eletrodos de nanotubos de TiO_2 auto organizados, conseguem promover a oxidação dos principais grupos moleculares das aminas aromáticas com elevada eficiência.

Estima-se que a presença de grupos ativantes e desativantes de elétrons presentes nas moléculas das anilinas estudadas pode ser a principal responsável pelos diferentes valores nas constantes de velocidade de oxidação fotoeletrocatalítica conforme informado na **Tabela 10**. A reação de degradação mais rápida esta relacionada com o composto 2-naftilamina, isto se deve em virtude da presença de conjugações estendidas entre os dois anéis aromáticos da molécula, nesta disposição, maiores possibilidades de rearranjo dos elétrons facilitam o ataque dos radicais hidroxilas o que conseqüentemente tornam a reação mais rápida. Entretanto, ao avaliar os compostos de segunda e terceira maiores velocidades de reação, (o-anisidina e 4-cloro-anilina) a presença dos ligantes metóxi e haletos respectivamente atua como receptores de elétrons, isto por sua vez, desestabiliza as moléculas tornando-as pouco susceptíveis para o ataque dos radicais hidroxilas. Já para o composto 4-cloro-2-metilanilina, a presença do ligante metila orientado na posição *orto*, compensa a presença do ligante cloro posicionado na posição *para* principalmente por efeito indutivo. A menor velocidade de oxidação é verificada para o composto 3,3'-diclorobenzidina. A presença dos dois grupos desativadores de elétrons, desestabilizam

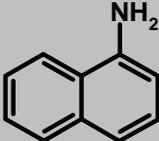
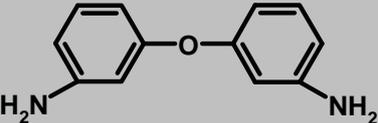
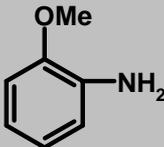
com maior intensidade a molécula tornando-a menos susceptível ao ataque dos radicais hidroxilas.

De um modo geral, de acordo com os valores destas constantes de velocidade de degradação fotoeletrocatalítica, estima-se que estas reações se processam primeiro pela quebra dos grupamentos aminos seguido pela oxidação dos centros aromáticos.

5.6. IDENTIFICAÇÃO DE AMINAS AROMÁTICAS E SUBPRODUTOS GERADOS POR FOTOELETROCATÁLISE POR CLAE / DAD

A separação e identificação das amins aromáticas 2-naftilamina, 4,4'-oxidianilina, o-anisidina e 4-cloro-anilina por CLAE / DAD foram investigadas e as melhores condições de análise foram: concentração inicial de cada amina de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ em meio de metanol; fase móvel metanol / tampão fosfato $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ (pH 6,9) na proporção 50:50; vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e temperatura do forno de 40°C . Nestas condições experimentais é possível observar picos bem definidos para todos os compostos investigados como mostram os cromatogramas na **Figura 47-52**, cuja estrutura e respectivo tempo de retenção são apresentados na **Tabela 11**. As amins aromáticas 4-cloro-2-metilanilina e 3,3'-diclorobenzidina foram analisadas usando a fase móvel na proporção 80:20 (v/v) metanol / tampão fosfato, respectivamente. As estruturas e os tempos de retenção para estes dois compostos estão apresentados na **Tabela 12**.

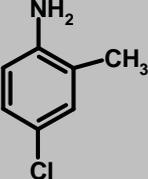
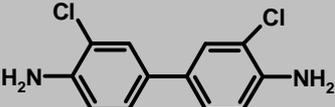
Tabela 11 - Estruturas químicas das amins aromáticas e tempo de retenção obtidos de cromatogramas CLAE/DAD. Fase móvel: metanol / tampão fosfato $5,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ pH 6,9 na proporção 50:50 (v/v).

AMINAS AROMÁTICAS	ESTRUTURAS	TEMPO DE RETENÇÃO / MIN
2 – NAFTILAMINA		14,2
4,4'-OXIDIANILINA		3,3
o – ANISIDINA		4,2

4 – CLORO – ANILINA		9,5
---------------------	---	-----

Fonte – Produzida pelo autor.

Tabela 12 - Estruturas químicas das aminas aromáticas e tempo de retenção obtidos de cromatogramas CLAE/DAD. Fase móvel: metanol / tampão fosfato $5,0 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ pH 6,9 na proporção 80:20 (v/v).

AMINAS AROMÁTICAS	ESTRUTURAS	TEMPO DE RETENÇÃO / MIN
4-CLORO – 2 – METILANILINA		4,9
3,3'-DICLOROBENZIDINA		4,4

Fonte – Produzida pelo autor.

As curvas analíticas para cada uma das aminas aromáticas descritas nas **Tabelas 13 e 14**, foram construídas usando as medidas de área de cada pico nos cromatogramas individuais CLAE / DAD e os parâmetros são apresentados nas **Tabelas 13 e Tabela 14**, respectivamente. Os valores de limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) para cada amina foram obtidos usando as relações definidas através das **Equações 24 e 25** respectivamente.

$$LD = 3,3 \frac{\text{erro de A}}{\text{Coeficiente angular}} \quad \text{Equação 24}$$

$$LQ = 10 \frac{\text{erro de A}}{\text{Coeficiente angular}} \quad \text{Equação 25}$$

Tabela 13 - Parâmetros correspondentes as respectivas curvas analíticas obtidas para cada padrão selecionado por CLAE/DAD nas seguintes condições otimizadas: injeção de 20 μ L de solução padrão em metanol, T = 40°C, vazão = 1 mL.min⁻¹, detectados em 230 nm. Fase móvel: Metanol / tampão fosfato 5,0x10⁻⁵ molL⁻¹ (pH 6,9) 50:50 (v/v).

Aminas	A	B	Faixa de linearidade*	N	R	DP	LD**	LQ**
2-naftilamina	-12290,42	5,03x10 ¹⁰	6,10x10 ⁻⁷ a 6,25x10 ⁻⁴	5	0,998	1,98	0,003	0,009
4,4'-oxidianilina	-2550,23	1,94x10 ¹⁰	6,10x10 ⁻⁷ a 2,50x10 ⁻³	8	0,997	7,32	0,045	0,14
o-anisidina	7913,16	2,24x10 ¹⁰	2,44x10 ⁻⁶ a 5,00x10 ⁻³	7	0,999	7,50	0,054	0,16
4-cloro-anilina	-80955,37	1,05x10 ¹⁰	3,98x10 ⁻⁵ a 5,09x10 ⁻³	5	0,998	12,1	0,038	0,12

Fonte – Produzida pelo autor.

* Faixa de linearidade em molL⁻¹; ** LD e LQ em ppm

A = coeficiente linear; B = coeficiente angular; N = número de medidas; R = coeficiente de correlação e DP = desvio padrão

Tabela 14 - Parâmetros correspondentes as respectivas curvas analíticas obtidas para cada padrão selecionado por CLAE/DAD nas seguintes condições otimizadas: injeção de 20 μ L de solução padrão em metanol, T = 40°C, vazão = 1 mL.min⁻¹, detectados em 230 nm. Fase móvel: Metanol / tampão fosfato 5,0x10⁻⁵ molL⁻¹ (pH 6,9) 80:20 (v/v).

Aminas	A	B	Faixa de linearidade*	N	R	DP	LD**	LQ**
4-cloro-2-metilanilina	70751,41	1,09x10 ¹⁰	9,77x10 ⁻⁶ a 5,00x10 ⁻³	6	0,997	9,21	0,11	0,34
3,3'-diclorobenzidina	17431,37	1,06x10 ¹⁰	5,06x10 ⁻⁵ a 8,10x10 ⁻⁴	5	0,998	8,20	0,69	2,10

Fonte – Produzida pelo autor.

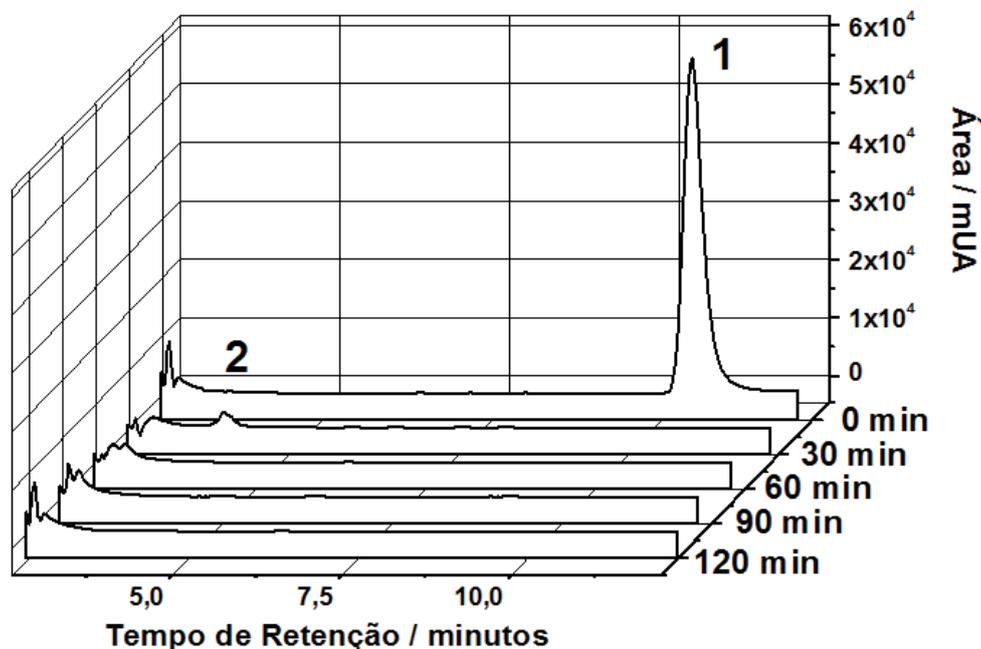
* Faixa de linearidade em molL⁻¹; ** LD e LQ em ppm

A = coeficiente linear; B = coeficiente angular; N = número de medidas; R = coeficiente de correlação e DP = desvio padrão

Os produtos da oxidação das aminas aromáticas em eletrólito de suporte solução Na₂SO₄ 0,1 molL⁻¹ pH 2,0 gerados durante 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico sobre eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ e radiação UV sob potencial aplicado de 1,5 V vs Ag/AgCl foram analisados por CLAE/DAD utilizando as condições previamente definidas.

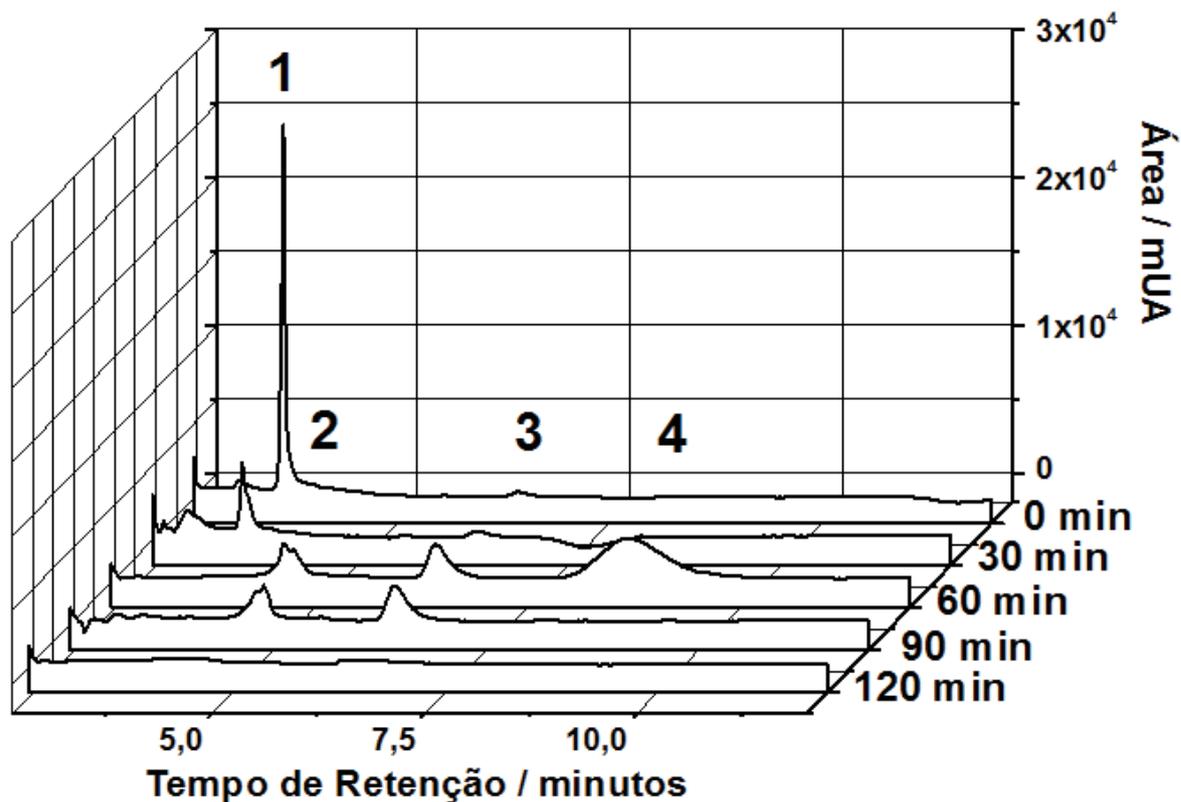
A **Figura 47** apresenta os cromatogramas obtidos para a 2-naftilamina. Verifica-se que o composto apresenta um pico bem definido em tempo de retenção de 14,2 minutos e com total redução na intensidade do pico após 30 minutos de tratamento. Entretanto, observa-se ainda a geração de um composto intermediário identificado no tempo de retenção em 3,5 minutos. No entanto, ambos os compostos são totalmente removidos após 60 minutos de tratamento.

Figura 47 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de 2-naftilamina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 50:50 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ (pH 6,9). $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo = $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $\lambda = 244 \text{ nm}$.



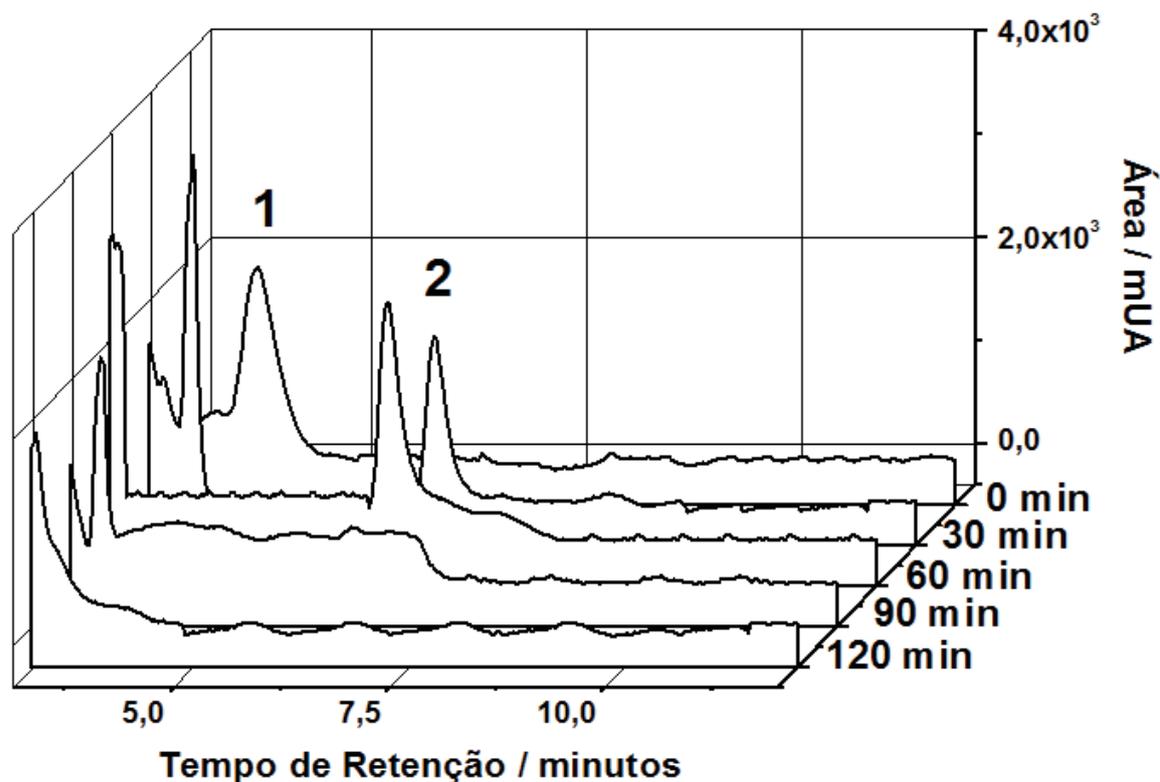
A Figura 48 apresenta os cromatogramas obtidos para os produtos de degradação da amina aromática 4,4'-oxidianilina durante 180 minutos de tratamento. A ODAN apresenta um pico original bem definido em tempo de retenção 3,3 minutos. Após 60 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico, verifica-se a formação de três compostos intermediários gerados nos tempos de retenção 4,7; 6,3 e 9,1 minutos respectivamente. A presença desses compostos em tempo de retenção superior ao do composto inicial pode ser explicada em virtude de possíveis reações de polimerização entre compostos gerados a partir da quebra oxidativa da 4,4'-oxidianilina. Após 120 minutos de fotoeletrocatalise todos os picos remanescentes foram degradados.

Figura 48 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de 4,4'-oxidianilina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 50:50 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ (pH 6,9). T = 40 °C; fluxo = $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $\lambda = 244 \text{ nm}$.



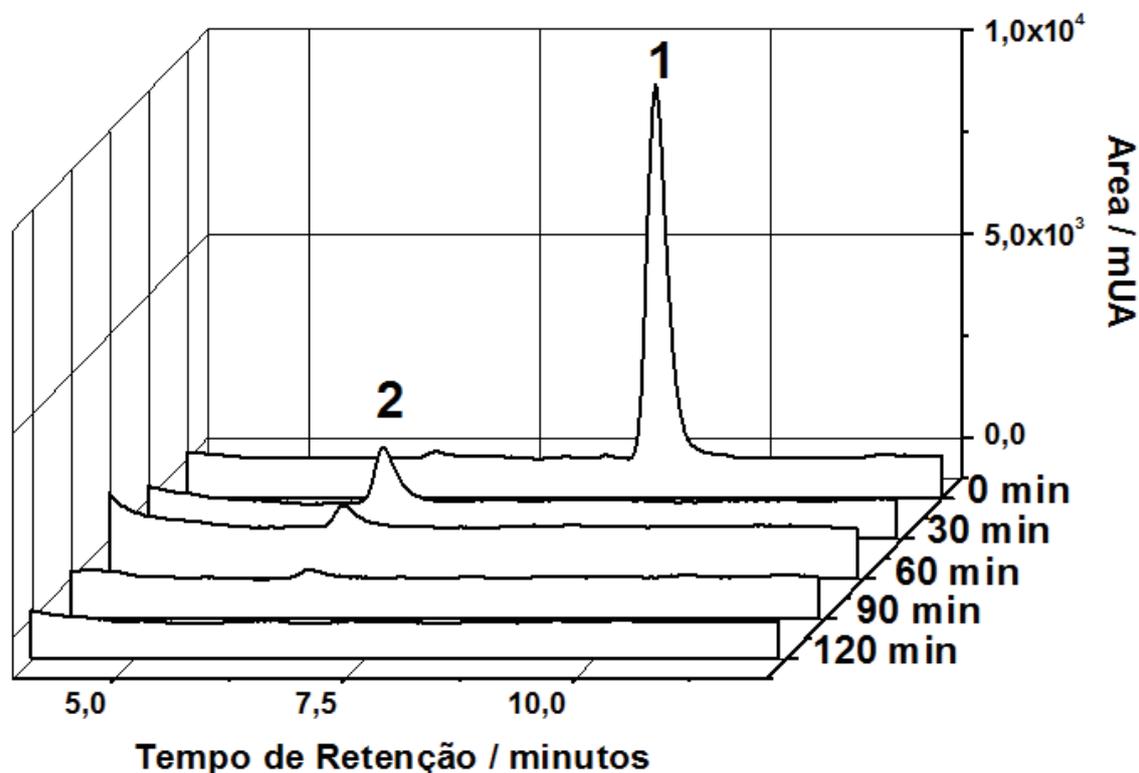
A análise realizada para o composto o-anisidina (**Figura 49**), mostrou um comportamento semelhante ao da amina aromática 4,4'-oxidianilina. Apenas um pico cromatográfico foi observado em 4,2 minutos e após 30 minutos de tratamento verificou-se a formação de um pico em 7,1 minutos. A intensidade de pico deste composto intermediário gerado aumenta após 60 minutos e é eliminado completamente após 120 minutos de tratamento.

Figura 49 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ de o-anisidina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 50:50 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ (pH 6,9). T = 40 °C; fluxo = 1,0 mL min⁻¹ e $\lambda = 244$ nm.



Na **Figura 50**, observa-se nos cromatogramas para a amina aromática 4-cloro-anilina, um pico bem definido no tempo de retenção 9,5 minutos. Verifica-se que após 30 minutos de tratamento há a completa degradação do composto original e a formação de um subproduto de reação em tempo de retenção 6,8 minutos. Este novo pico diminui gradativamente com o passar do processo até a sua completa remoção em 120 minutos de fotoeletrocatalise.

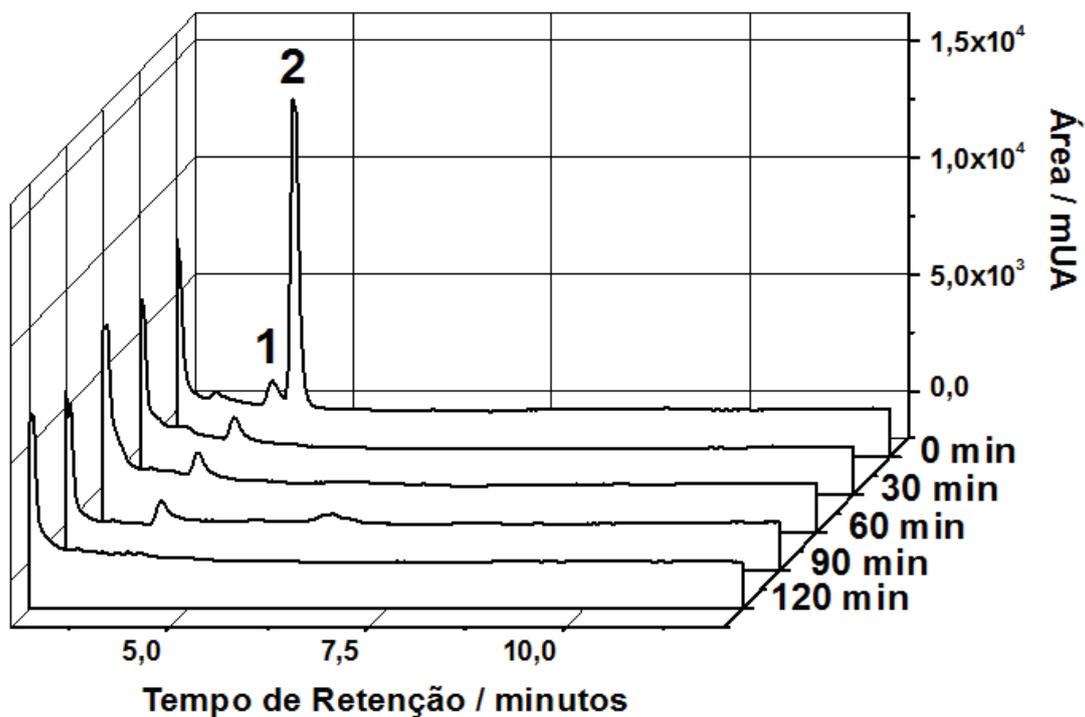
Figura 50 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ de 4-cloro-anilina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 50:50 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ (pH 6,9). $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$; fluxo = $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e $\lambda = 244 \text{ nm}$.



As mesmas condições fotoeletrocatalíticas utilizadas para a degradação das quatro primeiras aminas aromáticas foram repetidas para promover a degradação da 3,3'-diclorobenzidina e 2-cloro-metilanilina. A análise cromatográfica destes dois compostos foi avaliada sob condições experimentais similares à estudada anteriormente, modificando apenas a proporção da fase líquida utilizada para 80:20 mL metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ (pH 6,9).

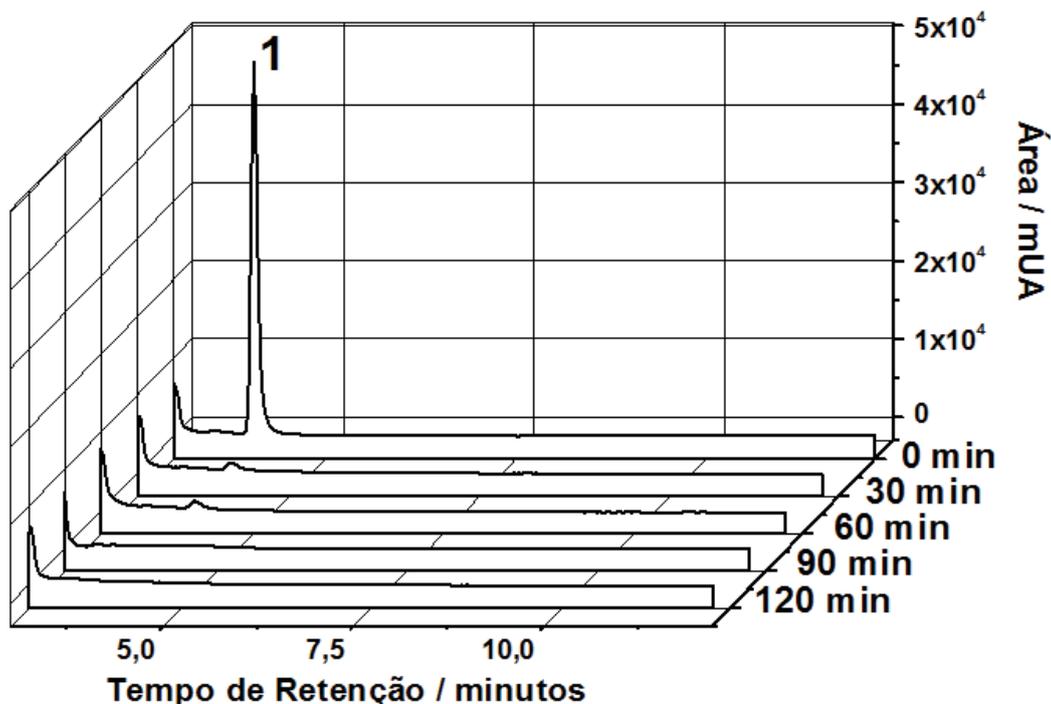
A **Figura 51** corresponde ao perfil cromatográfico obtido para a amina aromática 3,3'-diclorobenzidina. Dois picos são observados para este composto: o primeiro (1) pode ser atribuído a possíveis impurezas contidas na amostra original, é eluído em 4,6 minutos e um pico bem definido em 4,9 minutos (2) correspondente à amina aromática. Após 30 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico, verifica-se uma redução total da área do pico da amina, entretanto, a impureza detectada é degradada após 120 minutos de tratamento.

Figura 51 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ de 3,3'- diclorobenzidina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 80:20 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ (pH 6,9). T = 40 °C; fluxo = 1,0 mL min⁻¹ e $\lambda = 244$ nm.



A **Figura 52** apresentam os cromatogramas obtidos após o tratamento fotoeletrocatalítico da 2-cloro-metilanilina. O composto original apresenta um pico bem definido em 4,4 minutos e após 90 minutos de fotoeletrocatalise, observa-se a degradação completa da amina aromática.

Figura 52 - Cromatograma CLAE/DAD de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ de 2-cloro-metilnilina submetido a 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico. Fase móvel: 80:20 (v/v) metanol/tampão fosfato $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ (pH 6,9). T = 40 °C; fluxo = 1,0 mL min⁻¹ e $\lambda = 244$ nm.



Baseado nos resultados obtidos após o tratamento oxidativo das aminas aromáticas verifica-se que a técnica de fotoeletrocatalise é uma excelente alternativa para promover a oxidação de todos os compostos estudados com elevada eficiência. Entretanto, também se verifica a formação de compostos intermediários de maior e menor polaridade conforme verificado pelos cromatogramas anteriormente mostrado.

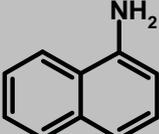
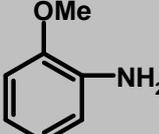
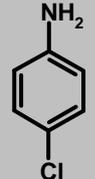
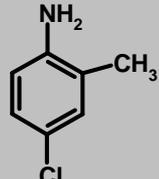
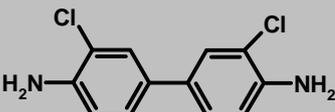
5.7. REMOÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL

O monitoramento da redução do COT das aminas aromáticas avaliadas após serem submetidas ao processo de tratamento fotoeletroquímico utilizando os eletrodos de nanotubos de TiO₂, foram estudadas com o propósito de verificar a permanência de possíveis subprodutos gerados pela degradação parcial dos compostos. Apesar das análises cromatográficas mostrarem uma completa redução dos picos tanto para os compostos originais quanto para os subprodutos gerados, há a possibilidade de presença de substâncias de polaridades inferiores ou superiores aos detectáveis pela coluna utilizada, portanto esta análise nos garantirá o quão eficiente foi o tratamento na degradação destes compostos.

Deste modo, amostras das aminas aromáticas em concentração de $5,0 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ e pH 2,0 submetidas ao processo de degradação fotoeletrocatalítica sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ foram submetidas a ensaios de análise de carbono orgânico total. Os resultados destas análises usando a **Equação 20** são apresentados na **Tabela 15**.

Verifica-se que, após 180 minutos de tratamento há a total mineralização de todas as aminas aromáticas investigadas. Estes resultados são extremamente relevantes uma vez que, a maioria dos estudos envolvendo degradação de aminas leva a geração de produtos poliméricos que passivam os eletrodos nos métodos eletroquímicos e formam precipitados quando estes métodos de degradação são testados⁶⁹.

Tabela 15 - Percentagens de remoção de carbono orgânico total das aminas aromáticas estudadas.

Amina Aromática	Estrutura	% Remoção COT
2-naftilamina		100
o-anisidina		100
4-cloro-anilina		100
4-cloro-2-metilanilina		100
3,3'-diclorobenzidina		100

Fonte – Produzida pelo autor.

5.8. EFEITO DO MATERIAL ELETRÓDICO DE TiO₂ NA DEGRADAÇÃO FOTOELECTROCATALÍTICA DAS AMINAS AROMÁTICAS

O efeito do material eletródico obtido e caracterizado em experimentos prévios foi testado nesta etapa do trabalho, monitorando-se a performance dos eletrodos de nanotubos auto organizados, nanofios e nanoporos de TiO₂ utilizando-se as melhores condições experimentais. Para isto, monitorou-se a oxidação fotoeletrocatalítica de $5,0 \times 10^{-6}$ molL⁻¹ destes compostos em solução de sulfato de sódio 0,1 molL⁻¹ pH 2,0 sob irradiação UV e potencial aplicado de 1,5V vs Ag/AgCl. Os valores dos percentuais de degradação foram obtidos monitorando-se as absorbâncias nos respectivos comprimentos de onda de: 277 nm e 333 nm para a 2-naftilamina; 232 nm e 283 nm para o-anisidina; 230 nm e 290 nm para 4-cloro-anilina; 235 nm e 290 nm para 4-cloro-2-metilanilina e 209 nm e 282 nm para a 3,3'-diclorobenzidina. Os resultados calculados obtidos após 180 minutos de tratamento são apresentados na **Tabela 16**.

Tabela 16 - Percentagens de remoção das bandas de absorbâncias após a oxidação fotoeletrocatalítica das aminas aromáticas utilizando os eletrodos de nanotubos, nanofios e nanoparticulados de TiO₂.

Aminas Aromáticas	% Degradação								
	Nanotubos			Nanofios			Nanoporos		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
2-naftilamina	-	99,9	99,8	-	89,4	91,9	-	90,7	90,2
o-anisidina	-	99,1	99,4	-	92,8	92,7	-	90,1	91,4
4-Cl-anilina	-	99,6	99,0	-	94,1	95,0	-	94,2	95,8
4-Cl-metilanilina	-	99,3	99,9	-	96,4	93,8	-	96,1	95,4
3,3'-diclorobenzidina	99,2	99,9	-	97,1	96,8	-	98,3	97,1	-

Fonte – Produzida pelo autor.

*Para conferência dos valores dos comprimentos de onda referente: A, B e C, vide **Tabela 9**.

A partir dos valores informados na **Tabela 16** é possível verificar que, todos os eletrodos avaliados neste estudo conseguem promover a degradação de todos os grupos

funcionais responsáveis por bandas de absorção na região do UV com considerável eficiência (99,9 a 89,4 %).

O grau de mineralização destes compostos avaliados durante 180 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico utilizando as melhores condições experimentais, foi monitorado através das medidas de carbono orgânico total. A **Tabela 17** resume os valores obtidos para cada eletrodo utilizado.

Tabela 17 - Percentagens de remoção de COT para as aminas aromáticas após tratamento fotoeletrocatalítico utilizando os eletrodos de nanotubos, nanofios e nanoporos de TiO₂.

Amina Aromática	% Remoção de COT		
	Nanotubos	Nanofios	Nanoporos
2-naftilamina	100	49	25
o-anisidina	100	77	23
4-cloro-anilina	100	78	26
4-cloro-2-metilanilina	100	51	23
3,3'-diclorobenzidina	100	91	30

Fonte – Produzida pelo autor.

De acordo com os valores das percentagens de degradação obtidas durante o processo de tratamento fotoeletrocatalítico, verifica-se que todos os eletrodos estudados conseguem promover com elevada eficiência a oxidação dos grupos moleculares das aminas aromáticas. Entretanto, ao avaliar as percentagens de mineralização observa-se que, estes valores não correspondem com o esperado. Apenas os eletrodos de nanotubos de TiO₂ promovem a completa mineralização dos compostos avaliados com máxima performance seguido pelos eletrodos dispostos na forma de nanofios e os nanoparticulados.

A grande eficiência na mineralização das aminas aromáticas utilizando os eletrodos de nanotubos de TiO₂ pode ser atribuída ao efeito esperado para estes materiais, onde provavelmente ocorre uma menor taxa de recombinação entre o par elétron / buraco fotogerado. Isto se deve à eficiência de transferência eletrônica de modo vetorial aliada ao aumento da área específica destas estruturas nanotubulares, isto por sua vez, garante uma maior eficiência no transporte eletrônico e separação de cargas com consequente redução na taxa de recombinação dos elétrons / buraco, além de promover um aumento da adsorção da

água sobre a sua superfície, garantindo assim ao final do processo uma maior disponibilidade de lacunas e radicais hidroxilas responsáveis pela oxidação da matéria orgânica^{17, 25-29, 35, 39, 58, 133}.

Embora os eletrodos de nanofios apresentem uma grande área superficial, a configuração destes não permite a transferência eletrônica vetorial como nos nanotubos. A transferência ocorre de modo semelhante aos eletrodos nanoparticulados e como consequência há uma perda da eficiência devido à recombinação entre as cargas fotogeradas com diminuição da velocidade de degradação das aminas aromáticas.

5.9. DEGRADAÇÃO DE OUTROS POLUENTES

Para verificar a eficiência dos materiais de estrutura nanotubular de TiO₂, avaliou-se a utilização de outros compostos orgânicos da classe dos filtros solares: (4-metilbenzilideno cânfora (MBC); benzofenona-3 (BENZO) e ácido p-aminobenzóico (PABA)) na degradação fotoeletrocatalítica dos mesmos. Uma comparação desta eficiência pode ser projetada realizando os mesmos ensaios utilizando os materiais porosos de TiO₂.

A otimização das principais condições experimentais para promover a degradação fotoeletrocatalítica destes compostos, estão resumidos na **Tabela 18**.

Tabela 18 - Condições otimizadas para a degradação fotoeletrocatalítica de filtros solares e disruptores endócrinos.

Poluente Orgânico	Parâmetros Otimizados				
	Eletrólito de Suporte	Concentração do eletrólito	pH	Potencial aplicado	Concentração do poluente
Filtros Solares	Na ₂ SO ₄	0,1 molL ⁻¹	2,0	1,5V	5x10 ⁻⁶ molL ⁻¹

Fonte – Produzida pelo autor.

Os resultados obtidos após 3 horas de tratamento fotoeletrocatalítico em função da percentagem de remoção do carbono orgânico total, utilizando tanto os materiais nanotubulares quanto os nanoparticulados de TiO₂ é apresentado na **Tabela 19**.

Tabela 19 - Percentagem de remoção de COT para a classe dos filtros solares e disruptores endócrinos utilizando eletrodos de nanotubos e nanoporos de TiO₂.

Poluente Orgânico	Nanotubos % Remoção de COT	Nanoporos % Remoção de COT
BENZO	91,1	20,5
MBC	90,6	21,6
PABA	88,4	17,8

Fonte – Referência 12.

De acordo com os dados apresentados na **Tabela 19** verifica-se satisfatória eficiência na remoção do carbono orgânico para os de compostos analisados, utilizando-se os eletrodos de nanotubos de TiO₂.

Para a classe dos filtros solares, após 3 horas de tratamento verificou-se uma eficiência de remoção do COT média em torno de 90 % utilizando os nanotubos de TiO₂ enquanto que nos nanoporos estes valores não ultrapassaram 20 %.

A partir de todos estes dados apresentados e somados com os das aminas aromáticas, verificou-se que a utilização dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ promove grande eficiência tanto na degradação quanto mineralização de grande parte dos compostos orgânicos avaliados usando a técnica de FEC.

Esta alta eficiência de tratamento utilizando várias classes de compostos pode ser evidenciada em virtude de uma modificação estrutural do material sintetizado e os consequentes ganhos promovidos por estes, tais como: aumento da área de contato em função da maior capacidade de adsorção de água no interior dos tubos e por entre as cavidades entre um tubo; maior efetividade no transporte de elétrons serem ocorrendo pelas paredes dos tubos; redução dos indesejáveis efeitos de recombinação de elétrons como também ampliações na geração dos poderosos radicais hidroxilas, responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos presentes.

Estas propriedades conferem a estes materiais um desempenho extremamente relevante quando comparados aos materiais nanoparticulados ou nanoporosos de TiO₂, sendo uma alternativa relevante a explorar no tratamento de resíduos industriais gerados e que necessitam ser tratados antes do descarte nos efluentes.

Além das aplicações visando o tratamento de resíduos industriais ou águas de abastecimento, a conversão da luz solar em energia elétrica é motivo de grande interesse da utilização destas nanoestruturas, devido à possibilidade da imobilização ou deposição de outras substâncias no intuito de amplificar a eficiência do processo.

Desta forma, a seguir reportamos a exploração de nanofios de TiO_2 para a construção de dispositivos fotovoltaicos dopados com nanopartículas de Sb_2S_3 e polímeros condutores da classe dos politiofenos para a elaboração de células solares híbridas do tipo orgânico-inorgânico.

5.10. ELETRODOS NANOESTRUTURADOS APLICADOS EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

5.10.1. CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS DE NANOFIOS DE TiO₂

A síntese de nanofios de TiO₂ foi realizada sobre vidro condutor FTO através do processo hidrotérmico. Duas soluções de crescimento foram avaliadas nesta etapa, a primeira solução foi composta por uma mistura de tetracloreto de titânio IV, tolueno, ácido clorídrico e butóxido de titânio já a segunda solução foi composta por tetracloreto de titânio IV, ácido clorídrico e água.

O tempo e temperatura do sistema de crescimento foram variados de acordo com as soluções preparadas. Para a primeira solução, 180 °C por um período de 6 horas foi o tempo otimizado para a formação de nanofios de TiO₂. Entretanto, este processo apresentou a formação de uma grande quantidade de partículas de TiO₂ sobre a sua superfície, inviabilizando a sua utilização em sistema fotovoltaico.

Para a segunda solução, testou-se a temperatura de 170 °C por um período de 2 horas e se mostrou como condição ideal para a formação dos nanofios de TiO₂. O comprimento e diâmetros dos nanofios obtidos foram de aproximadamente 900-1000 nm e 30-50 nm respectivamente. A superfície destas amostras, diferentemente das anteriores, apresentou um aspecto uniforme sem a formação de aglomerados de TiO₂, ideal para a utilização em células solares (**Figura 53**).

A **Figura 53** apresenta as lâminas de FTO recobertas pelo filme de TiO₂. A imagem da microscopia eletrônica de varredura destas amostras é mostrada na **Figura 54**.

Figura 53 - Nanofios de TiO₂ sobre lâminas de FTO

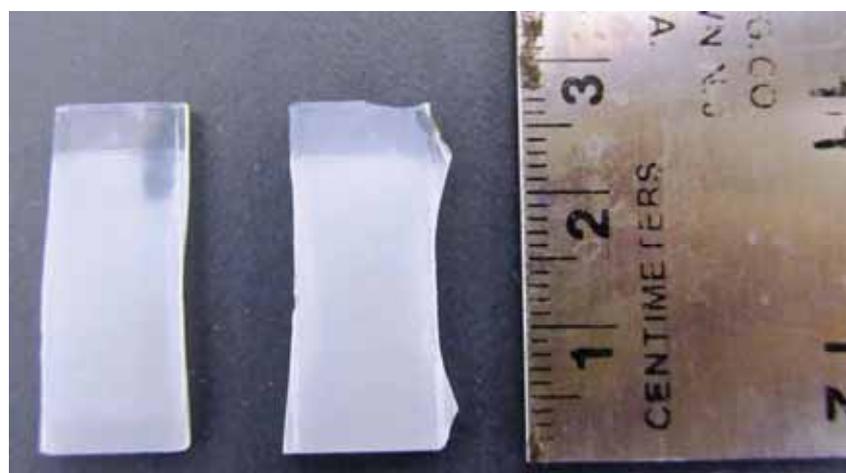
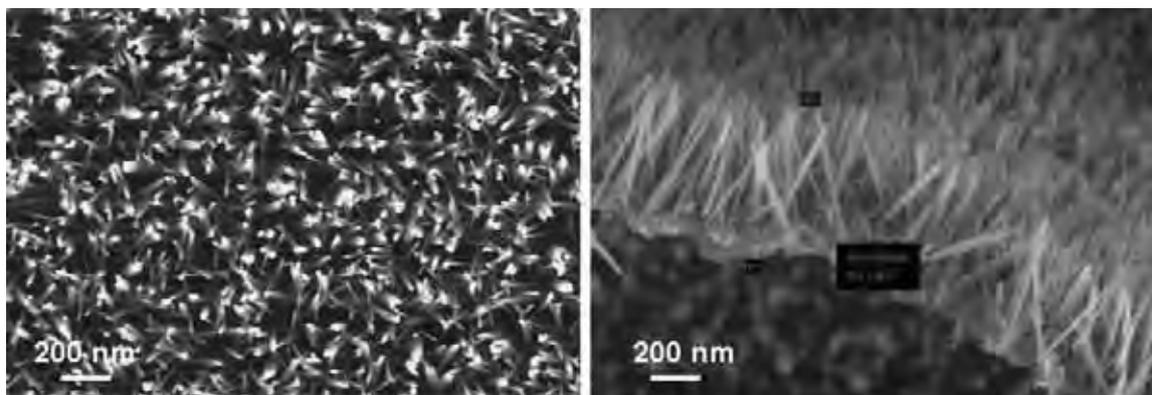


Figura 54 - Microscopia eletrônica de varredura de nanofios de TiO₂.



Verifica-se nas imagens apresentadas pela **Figura 54** à formação de nanofios de TiO₂ com um espaçamento entre fios considerável, este tipo de configuração é a ideal para a utilização neste tipo de sistema, pois abre a possibilidade da deposição de nanopartículas entre eles promovendo um maior aumento na eficiência do processo. A seguir foram testados os métodos de deposição de partículas de Sb₂S₃ sobre os nanofios de TiO₂.

5.10.2. DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS DE Sb₂S₃ SOBRE FTO/TiO₂

A deposição de partículas de Sb₂S₃ sobre a superfície de nanofios de TiO₂ foi realizada pelo processo de deposição por banho químico. A simplicidade deste processo em função da aparelhagem necessária, a possibilidade de modificação das condições de deposição, além da quantidade de amostras que podem ser produzidas, são grandes diferenciais desta técnica.

Varias lâminas de FTO recobertas com nanofios de TiO₂ foram posicionadas verticalmente sobre as paredes do reator para serem submetidas ao depósito das partículas de Sb₂S₃, em seguida, fez se a adição da solução de deposição preparada minutos antes. Visualmente não se observa uma alteração na cor deste meio nos primeiros 15 minutos de reação, entretanto, após decorridos 20 minutos percebe-se uma mudança da coloração, passando de amarelo-claro para laranja após 40 minutos.

Uma proposta para a formação do precipitado de sulfeto de antimônio é apresentada a seguir ¹²⁸.

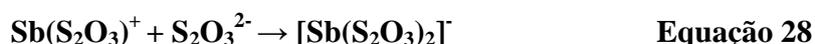
A técnica de deposição apresentada para este processo é baseada na decomposição hidrolítica do composto tiosulfato de antimônio formado em meio aquoso. Assim, três

características principais podem ser empregadas para a explicação da formação destas partículas¹²⁸:

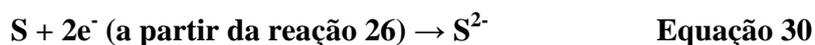
1. A capacidade de redução dos íons tiosulfatos, representado pela reação de meia célula, **Equação 26**:



2. A capacidade de complexação dos íons tiosulfatos em que, sucessivos complexos de tiosulfato de antimônio são formados em excesso, apresentando soluções incolores, **Equações 27 e 28**:



3. A capacidade dos íons tiosulfatos de liberação gradual dos íons sulfetos através da decomposição hidrolítica em meio ácido, **Equações 29 e 30**:

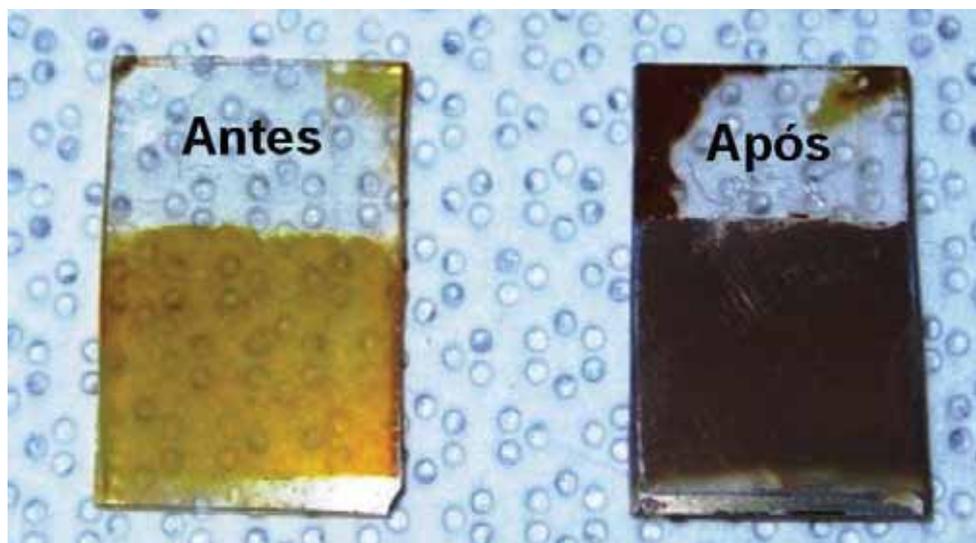


Estes íons sulfetos combinam-se com os íons antimônio liberados do complexo com o tiosulfato pela hidrólise, formando um precipitado amarelo-laranja de Sb_2S_3 , **Equação 31**:



A **Figura 55** apresenta uma imagem das amostras obtidas minutos após a sua deposição e após serem submetidas ao tratamento térmico a 250 °C.

Figura 55 - Imagens de Sb_2S_3 sobre nanofios de TiO_2 antes e após a calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar.



Observa-se uma alteração na coloração das amostras obtidas antes e após o processo de calcinação das amostras. Esta mudança está associada à alteração da fase cristalina do Sb_2S_3 do estado amorfo para o estado tetraédrico da fase stabinita.

5.10.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE Sb_2S_3 SOBRE NANOFIOS DE TiO_2

5.10.3.1. EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DAS PARTÍCULAS DE Sb_2S_3 SOBRE NANOFIOS DE TiO_2

A caracterização morfológica das partículas de Sb_2S_3 depositadas sobre nanofios de TiO_2 foi realizada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura. As **Figuras 56 – 60** mostram as respectivas microscopias eletrônicas obtidas para a deposição entre 1 a 5 horas de contato do TiO_2 com o precursor Sb_2S_3 , usando o método de banho químico e após um tratamento térmico a 250°C por 30 minutos.

Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura para a deposição de partículas de Sb_2S_3 sobre nanofios de TiO_2 após 1 hora de tratamento e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar.

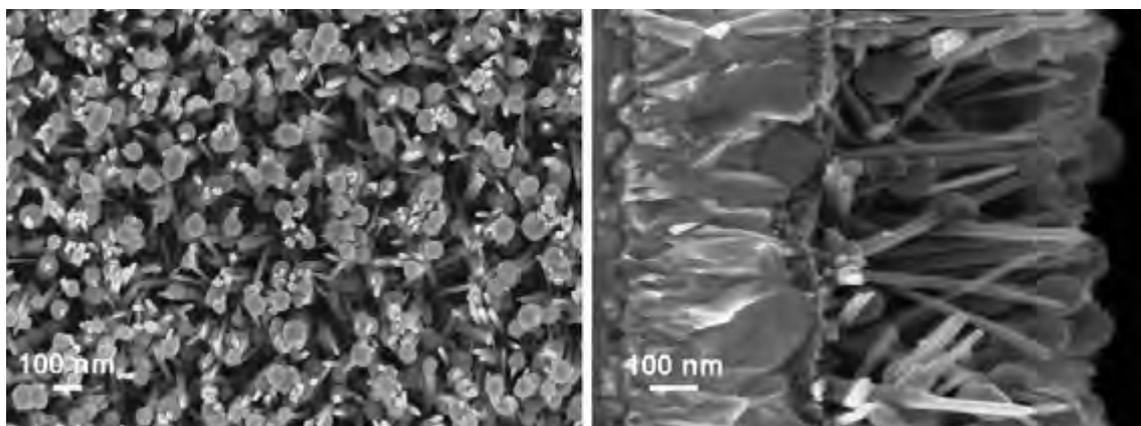


Figura 57 - Microscopia eletrônica de varredura para a deposição de partículas de Sb_2S_3 sobre nanofios de TiO_2 após 2 horas de tratamento e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar.

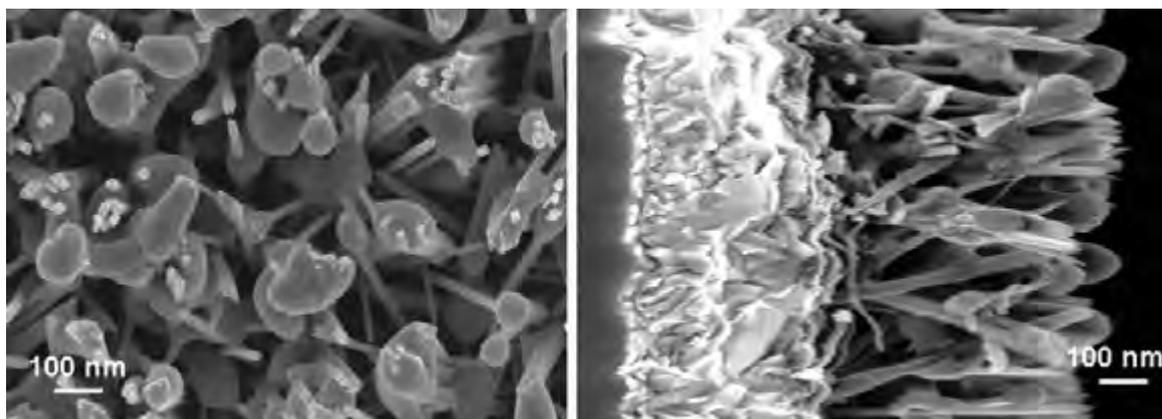


Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura para a deposição de partículas de Sb_2S_3 sobre nanofios de TiO_2 após 3 horas de tratamento e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar.

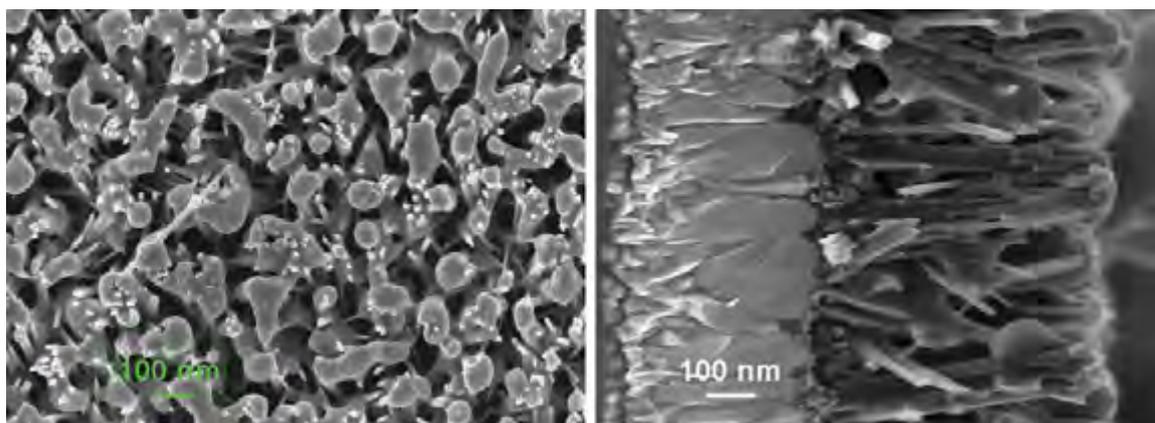


Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura para a deposição de partículas de Sb_2S_3 sobre nanofios de TiO_2 após 4 horas de tratamento e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar.

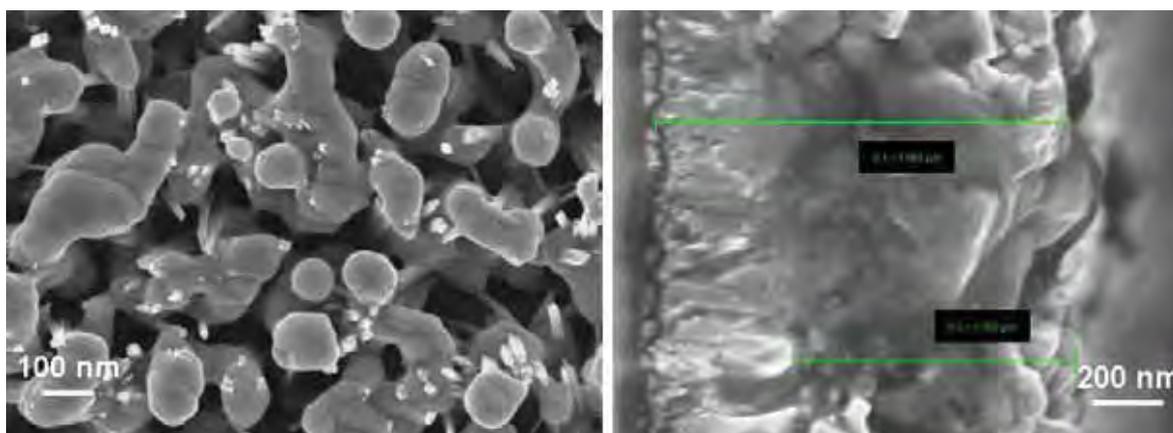
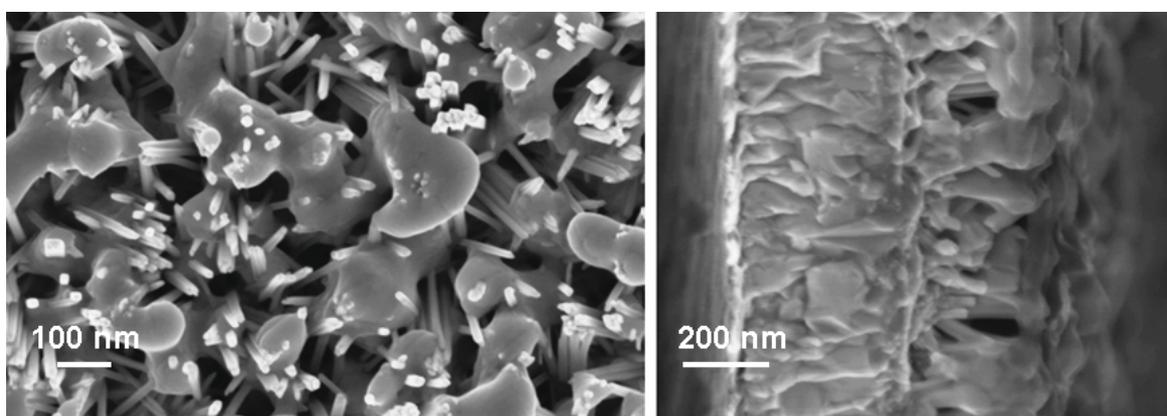


Figura 60 - Microscopia eletrônica de varredura para a deposição de partículas de Sb_2S_3 sobre nanofios de TiO_2 após 5 horas de tratamento e calcinação a $250^\circ C$ por 30 minutos em Ar.



As imagens obtidas em diferentes tempos de deposição de Sb_2S_3 revelam um aumento gradual do tamanho das partículas de sulfeto de antimônio com o tempo de reação. O tamanho das partículas assim como o comprimento da camada do filme obtida em função do tempo de deposição é apresentado na **Tabela 20**.

Tabela 20 - Valores do diâmetro e comprimento da camada das partículas de Sb_2S_3 obtidos a partir da variação do tempo de deposição.

TEMPO DE DEPOSIÇÃO / h	DIÂMETRO DA PARTÍCULA / nm	COMPRIIMENTO DA CAMADA / nm
1	91 – 114	946 – 990
2	153 – 171	979 – 1036
3	190 – 215	1002 – 1024
4	215 - 250	1089 – 1153
5	222 - 256	1054 - 1243

Fonte – Produzida pelo autor.

De acordo com as imagens apresentadas pelas **Figuras 56-60** e os valores da **Tabela 20** referentes ao diâmetro das partículas e do comprimento da camada do filme, verifica-se um aumento gradual do tamanho das partículas com o tempo do processo de deposição. Observa-se que até 1 hora de deposição, tamanhos de partícula na ordem de 94 – 115 nm são observados, entretanto, a penetração dessas partículas entre os nanofios de TiO_2 é relativamente baixa. Quando o tempo é estendido para 2 horas, as partículas aumentam para 153 – 171 nm e uma pequena quantidade de Sb_2S_3 pode ser observada entre os fios. Após 3 horas, o tamanho encontrado está dimensionado entre 190 – 215 nm com grande material particulado situado entre os nanofios e por fim, após 4 horas de deposição, o diâmetro médio foi de 215 – 250 nm com o preenchimento quase que total entre a camada de TiO_2 . Não foi observada uma variação significativa tanto no diâmetro das partículas quanto na espessura da camada em tempo de deposição superior a 4 horas.

Este efeito pode ser explicado de acordo com as duas etapas que regem o processo de deposição por banho químico, nucleação e crescimento: a adsorção de partículas de Sb_2S_3 sobre o substrato de TiO_2 é a etapa fundamental para o crescimento deste material. Inicialmente esta deposição ocorre na camada superficial dos nanofios e à medida que o tempo é prolongado, estas se dirigem ao espaço vago entre os nanofios. A agitação da solução é um parâmetro importantíssimo para uma boa penetração das primeiras partículas tanto na superfície dos nanofios de TiO_2 quanto entre os fios. Após a nucleação ter sido efetuada, inicia-se a etapa de crescimento dessas partículas. A aglomeração deste material particulado pode ser observada a partir da segunda hora de deposição. Neste momento, as partículas situadas na superfície da camada dos nanofios aumentam gradativamente, assim como, aquelas situadas nos espaços entre os nanofios ¹²⁸.

Devido ao impedimento estrutural da camada dos nanofios de TiO_2 , o preenchimento destas partículas nessa região é dificultado. A necessidade de uma efetiva nucleação entre estes fios é extremamente importante, pois resultará na aglomeração deste material resultando em uma maior absorção da luz e conseqüentemente melhorando a eficiência do sistema. Verifica-se que, após 4 horas de deposição, a aglomeração das partículas de Sb_2S_3 no interior desta camada é quase total ¹³⁰.

A espessura da camada depositada também foi estimada pelas imagens obtidas com corte longitudinal. Aparentemente, uma variação inferior a 300 nm pode ser observada no comprimento do filme depositado entre o tempo de deposição entre 1 e 5 horas.

O controle da temperatura é outro parâmetro fundamental a ser avaliado para esta deposição. Isto porque em baixas temperaturas há um maior controle do tamanho das partículas. No entanto, em elevadas temperaturas a cinética de reação para a formação dos primeiros materiais particulados é elevada e as etapas de nucleação e crescimento ocorrem rapidamente levando a um não preenchimento entre os fios resultando em uma baixa eficiência do processo.

O preenchimento destas lacunas pelo material depositado é o principal objetivo para a utilização destes em sistemas fotovoltaicos, onde a absorção da luz pelo material semiconductor completamente preenchido levará teoricamente a uma maior eficiência do processo.

Em virtude destes fatores, as principais condições de deposição do Sb_2S_3 sobre os nanofios de TiO_2 foram otimizados utilizando o processo de banho químico e a temperatura de deposição controlada em 4 °C sob agitação constante.

O efeito da deposição das nanopartículas de Sb_2S_3 e temperatura do tratamento térmico, foi também avaliado pela análise cristalográfica utilizando-se a técnica de difratometria de raio-X. Nestas análises a expectativa era a obtenção da espécie stabinita, responsável pela absorção da luz. As condições deste tratamento foram definidas após uma extensiva avaliação das condições de queima deste material e foram definidas utilizando o gás argônio sob uma rampa de aquecimento de 3 °C por minuto por um período de 30 minutos. Após o término desta etapa, as amostras foram imediatamente retiradas do forno e o resfriamento foi realizada à temperatura ambiente. Este tratamento promove também uma alteração da coloração das placas tornando-se ao final com uma coloração marrom, característica da fase stabinita. Não foi observada nenhuma alteração na coloração quando as amostras foram submetidas ao tratamento térmico a 200 °C. Os difratogramas para estas variações são apresentados pelas **Figuras 61-63** e **Figuras 64-68**.

Figura 61 - Difratoograma de raio-X obtido para amostras de partículas de Sb_2S_3 após a calcinação a $200^\circ C$ por 30 minutos em Ar.

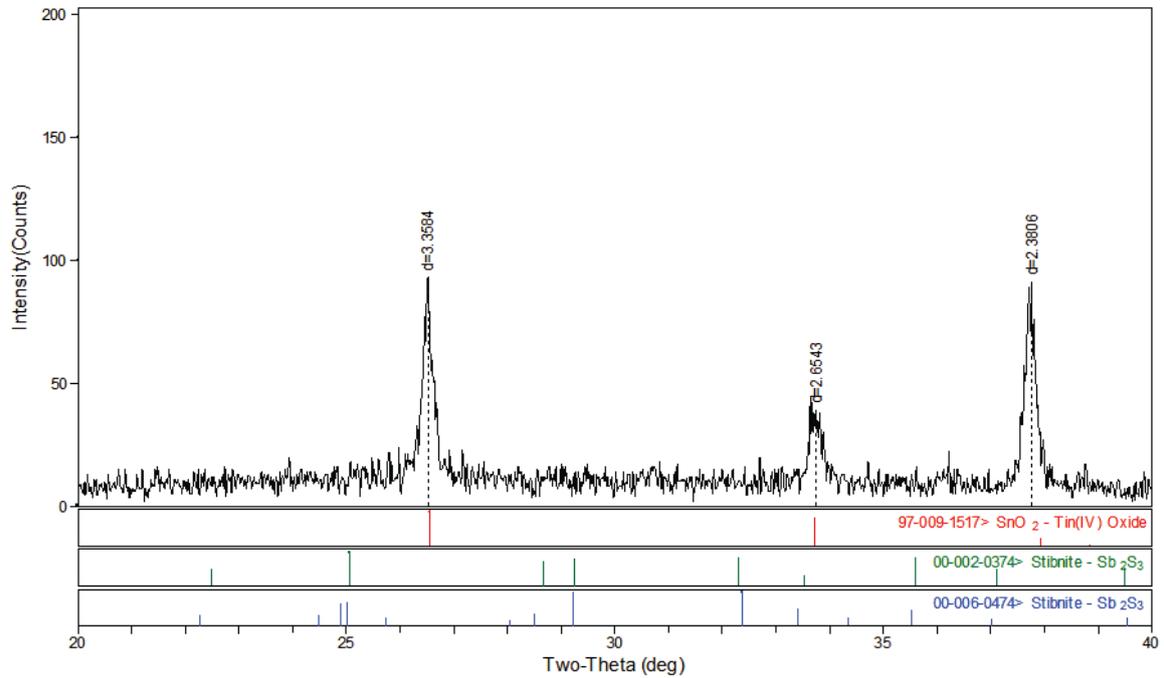


Figura 62 - Difratoograma de raio-X obtido para amostras de partículas de Sb_2S_3 após a calcinação a $250^\circ C$ por 30 minutos em Ar.

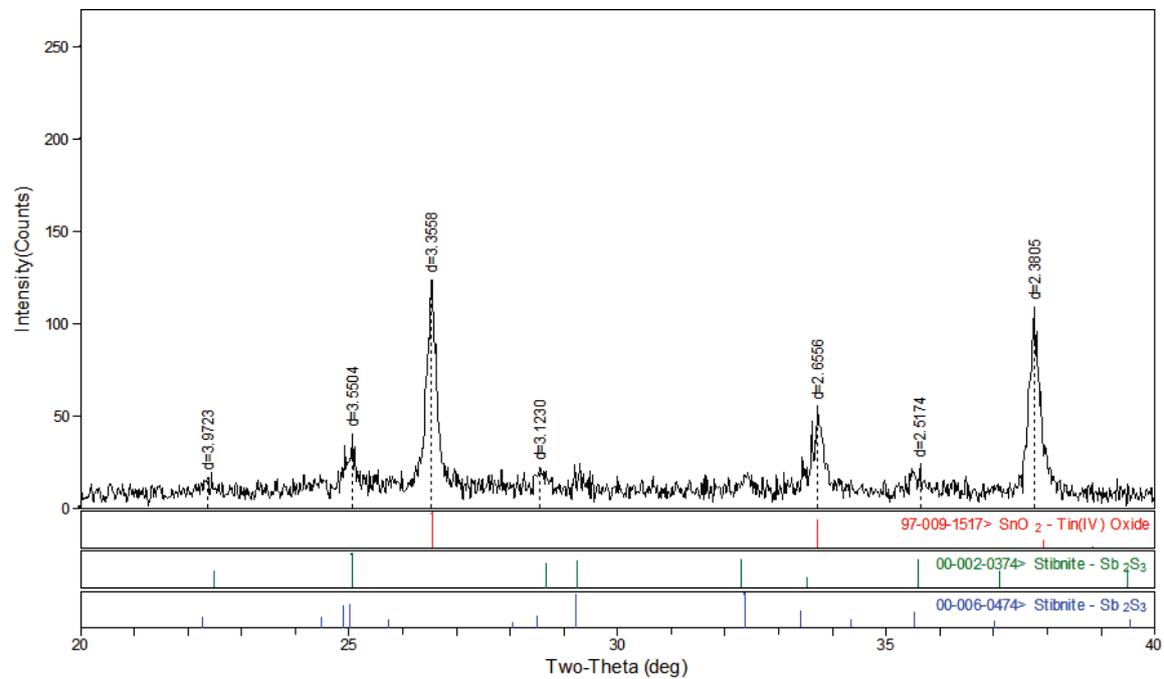
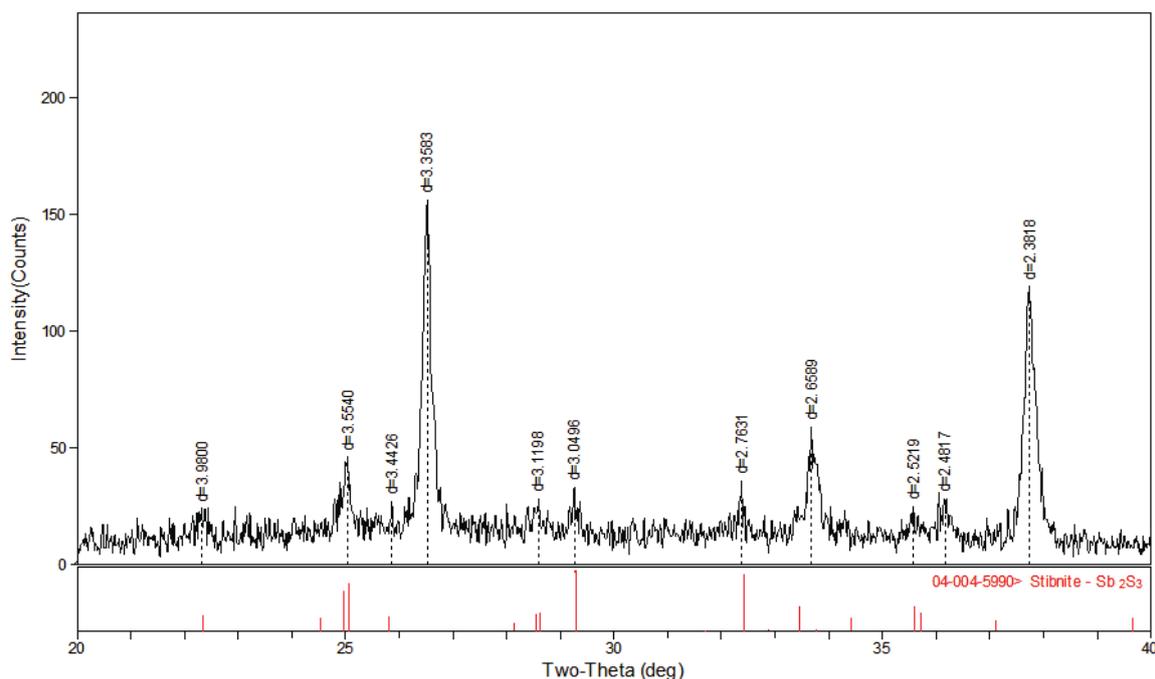


Figura 63 - Difratoograma de raio-X obtido para amostras de partículas de Sb_2S_3 após a calcinação a 300°C por 30 minutos em Ar.



A influência da variação da temperatura do tratamento térmico sobre a cristalização das partículas do Sb_2S_3 foi verificada após a deposição por 4 horas.

Observa-se um pico característico em $2\theta = 25,1^\circ$ referente à espécie stibinita (forma mais estável do Sb_2S_3) presente sob alta temperatura. Os padrões referentes a esta forma também são mostrados nos gráficos e são representados pelas cores verde e vermelha. Inicialmente, nenhum sinal desta forma é detectado quando a amostra é tratada a 200°C (Figura 61). Isto sugere que na temperatura entre $250\text{-}350^\circ\text{C}$ a stibinita é formada como pode ser observada pelas Figuras 62 e 63, (respectivamente 250 e 300°C).

Em função de uma maior eficiência de fotoconversão, a qual será explicada nos resultados referentes ao sistema fotovoltaico, adotou-se a temperatura de 250°C como a ideal para prosseguir com os estudos futuros.

Figura 64 - Difratoograma de raio-X obtido após 1 hora de deposição em banho químico para a formação de partículas de Sb_2S_3 e calcinação a $250^\circ C$ por 30 minutos em Ar.

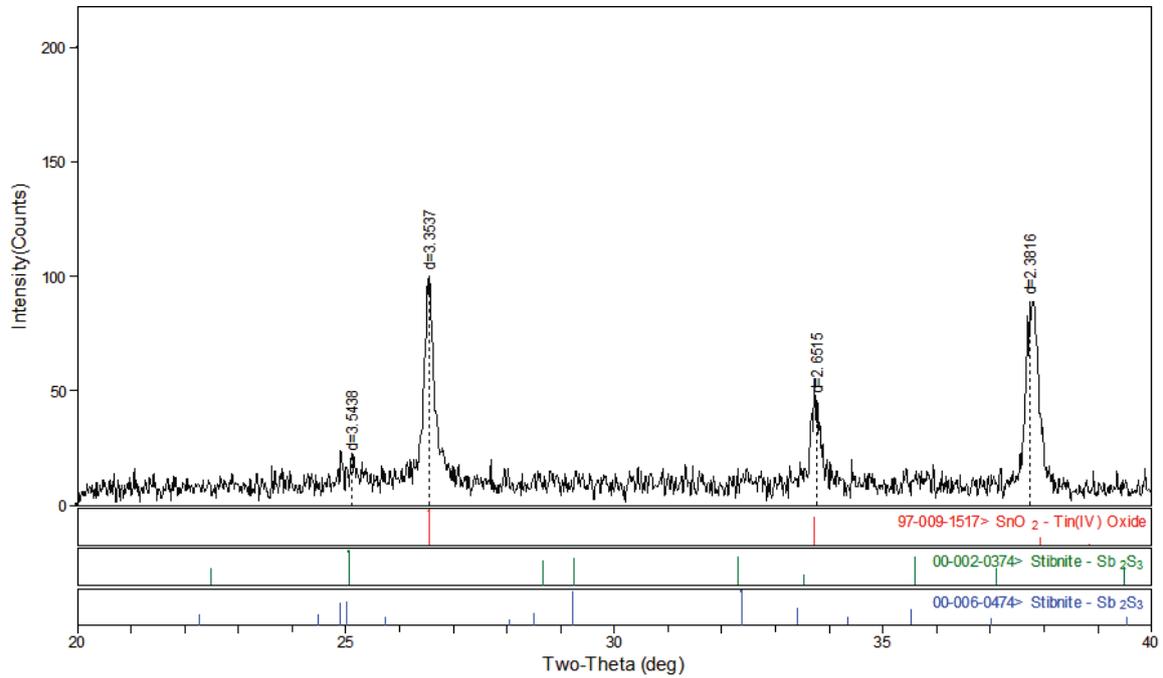


Figura 65 - Difratoograma de raio-X obtido após 2 horas de deposição em banho químico para a formação de partículas de Sb_2S_3 e calcinação a $250^\circ C$ por 30 minutos em Ar.

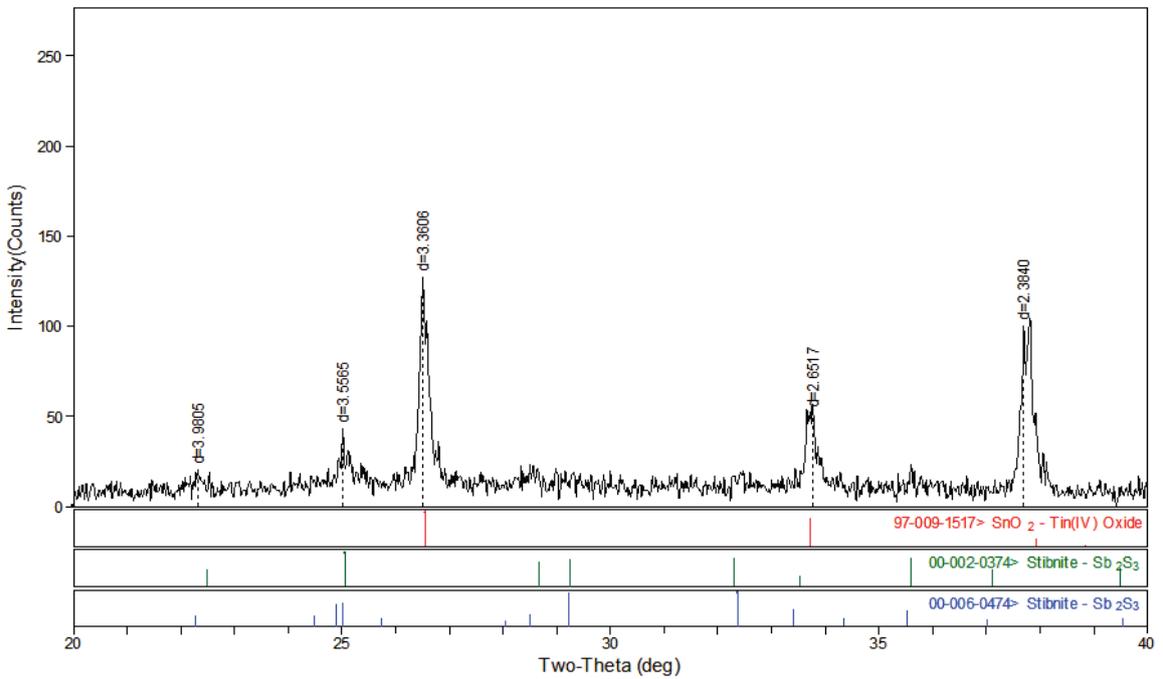


Figura 66 - Difratoograma de raio-X obtido após 3 horas de deposição em banho químico para a formação de partículas de Sb_2S_3 e calcinação a $250^\circ C$ por 30 minutos em Ar.

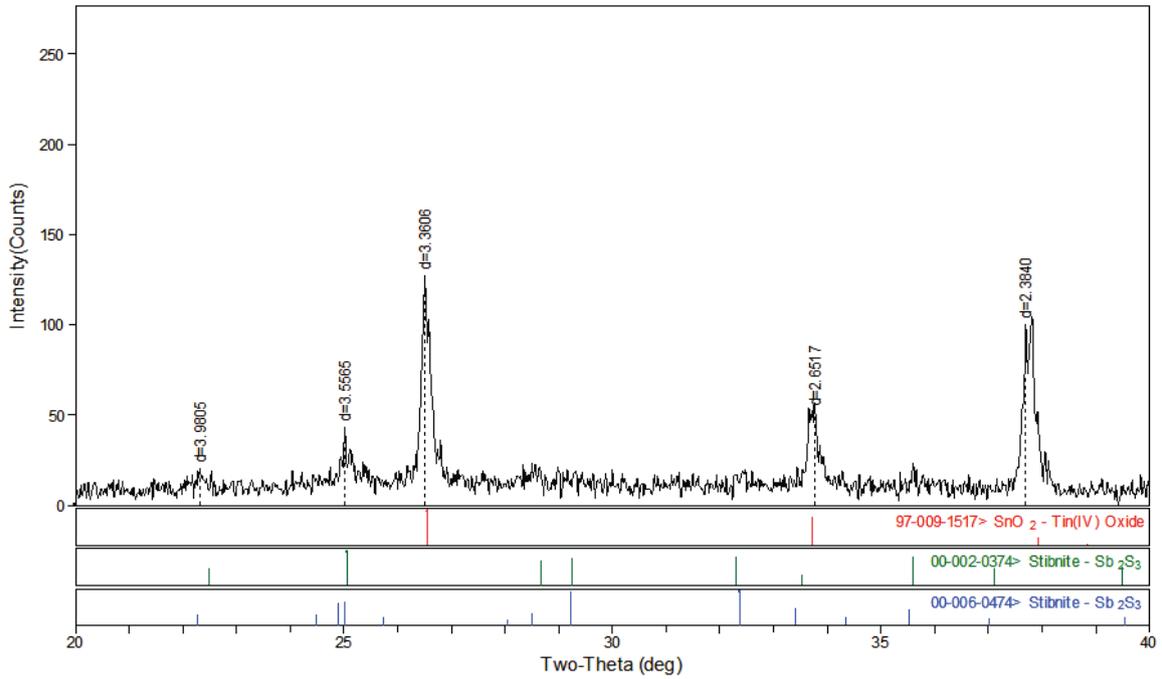


Figura 67 - Difratoograma de raio-X obtido após 4 horas de deposição em banho químico para a formação de partículas de Sb_2S_3 e calcinação a $250^\circ C$ por 30 minutos em Ar.

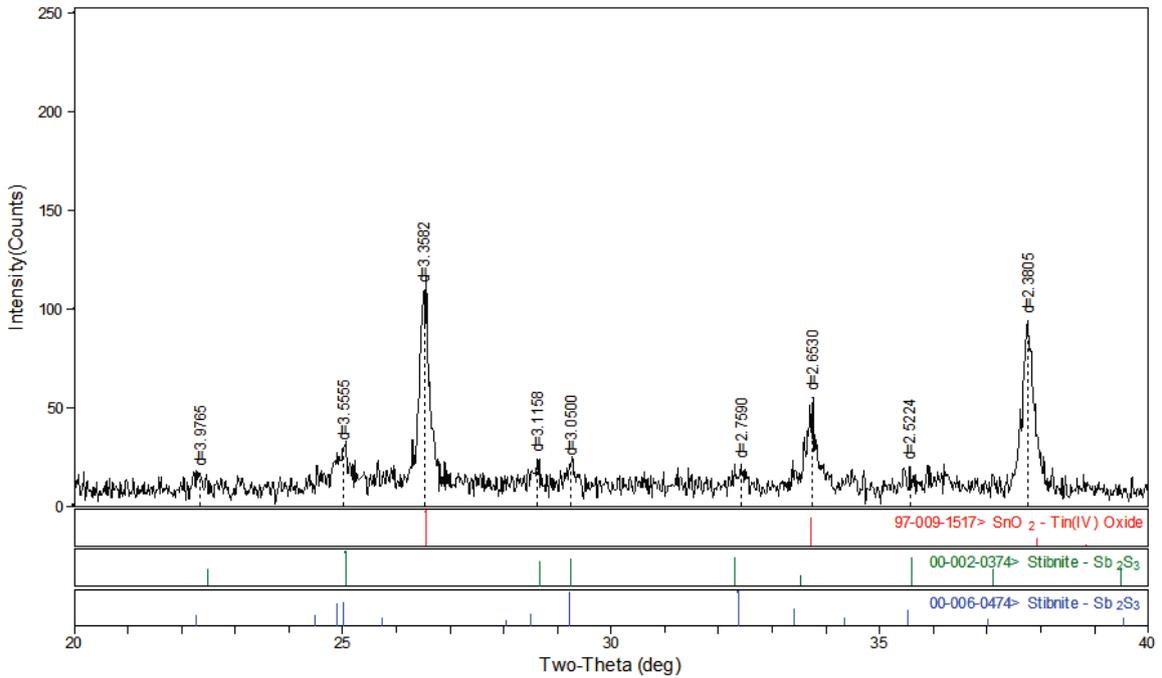
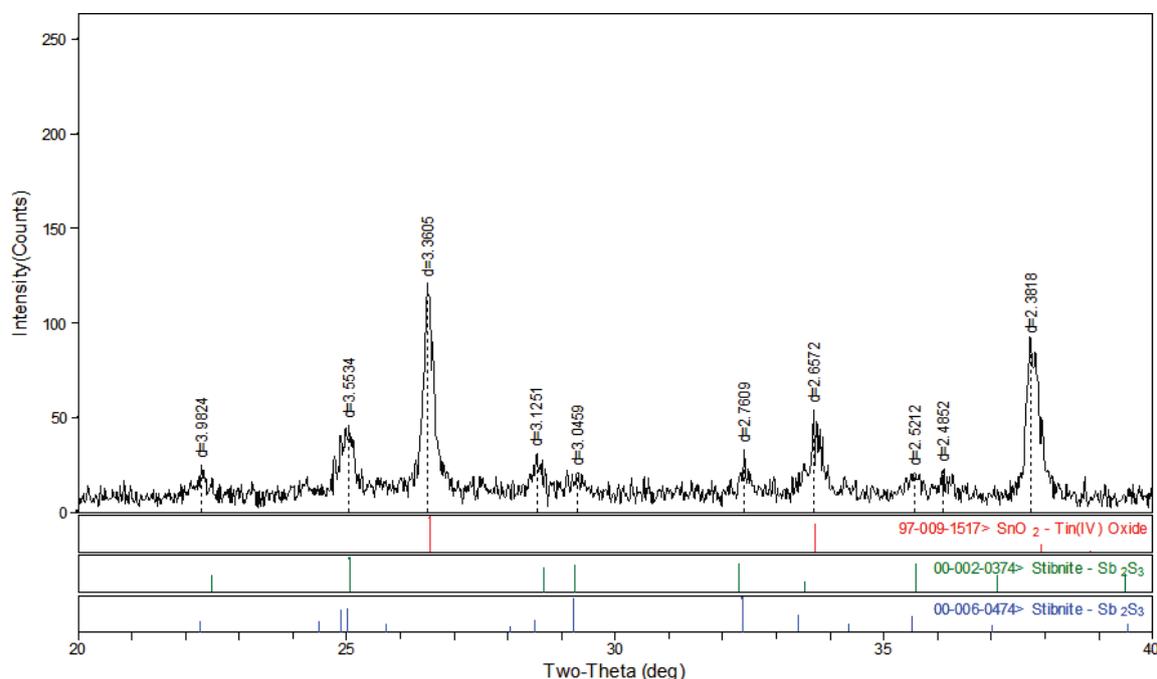


Figura 68 - Difratoograma de raio-X obtido após 5 horas de deposição em banho químico para a formação de partículas de Sb_2S_3 e calcinação a 250°C por 30 minutos em Ar.



Os difratogramas apresentados nas **Figuras 64-68** correspondem à variação da cristalização do Sb_2S_3 em função do tempo de deposição do banho químico e submetido a tratamento térmico de 250°C .

De acordo com as figuras mostradas acima, é possível verificar um aumento gradual do pico correspondente à fase stabinita em $2\theta = 25,1^\circ$ com o tempo de deposição no processo de banho químico. Após uma hora de deposição, um pequeno pico pode ser observado durante a varredura, isto pode ser atribuído em função das pequenas partículas adsorvidas na superfície dos nanofios de TiO_2 .

À medida que o tempo de deposição é prolongado, o crescimento destas partículas ocorre devido à etapa de aglomeração e conseqüentemente um aumento do pico da fase stabinita pode ser observado.

Não foi observado um aumento significativo da intensidade dos picos da fase stabinita em tempos superiores a 5 horas, desta forma, em função dos melhores parâmetros obtidos na montagem dos dispositivos fotovoltaicos, adotou-se o tempo de deposição em 4 horas para dar prosseguimento aos estudos posteriores.

5.10.4. CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Um foco atual desses sistemas compreende a preparação de compósitos entre as nanopartículas inorgânicas e polímeros conjugados. Muitos autores têm se esforçado para realizar a modificação da superfície das nanopartículas, de forma a obter um melhor controle da morfologia e da dispersão das mesmas nos nanocompósitos. Em geral, isto é esperado para mistura de nanopartículas em matrizes poliméricas levando à separação de fases. Essa agregação das nanopartículas limita a transferência de energia ou elétrons entre esse material e o polímero. Assim, a habilidade de ligar quimicamente oligômeros ou polímeros conjugados à superfície das nanopartículas consiste atualmente em um modo elegante de melhorar as propriedades dos nanocompósitos, principalmente para aplicações em LEDs ou células fotovoltaicas.

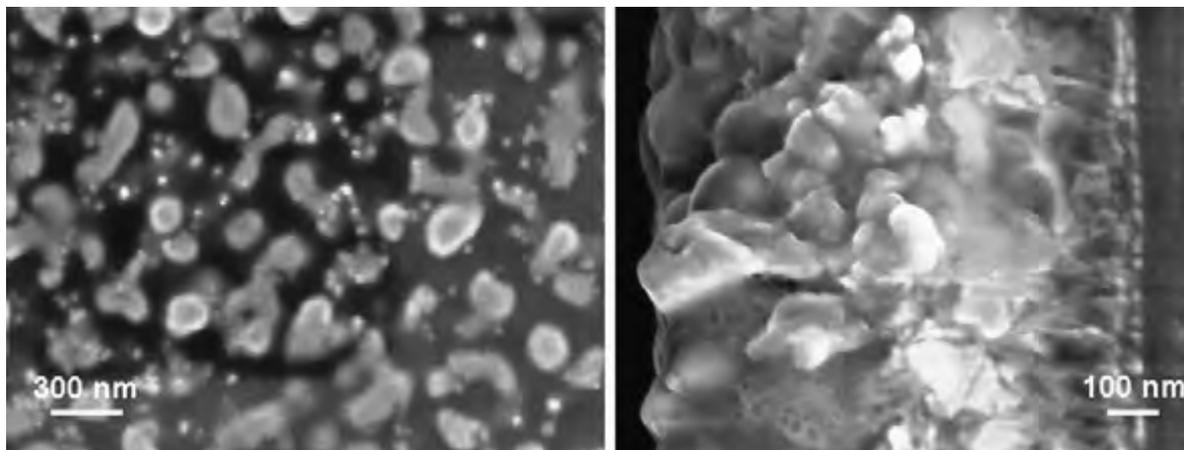
5.10.4.1. MONTAGEM DO SISTEMA FOTOVOLTAICO

A montagem do sistema híbrido fotovoltaico foi realizada através da deposição de polímeros orgânicos (P3HT e PEDOT:PSS) sobre a camada de Sb_2S_3 depositadas previamente pelo processo de banho químico.

Ambos os polímeros foram depositados através do processo de “spin coating” dentro de um sistema “Glove Box”. Inicialmente, o P3HT dissolvido em 1,2 – diclorometano foi submetido a 200 rpm por 600 segundos, seguidos por 2000 rpm por 30 segundos. Este processo foi necessário devido a uma pequena porção da solução adicionada ter ficado sobre a superfície após o término da primeira etapa sendo assim, esta rápida rotação foi utilizada para a remoção desta fração remanescente. Em seguida, a deposição de PEDOT:PSS diluído em metanol na proporção 1:2 respectivamente foi realizada. A velocidade de rotação de 2000 rpm por 30 segundos foi a ideal otimizada para este polímero condutor. Após o término destas duas etapas, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico por 30 minutos a 90 °C sobre a superfície de uma chapa aquecedora. Em seguida, o contato elétrico foi realizado através do processo de “sputtering” utilizando uma máscara metálica para delimitar a área de contato (0.0314 cm^2). Vários metais foram avaliados como contato elétrico tais como, ouro, platina e paládio. Entretanto, devido a função trabalho de cada elemento ser relativamente próxima não observou-se uma variação significativa nas respostas e adotou-se o ouro como metal a ser utilizado.

A **Figura 69** mostra uma microscopia eletrônica de varredura de uma amostra após a deposição de todos os polímeros.

Figura 69 - Microscopia eletrônica de varredura para um sistema FTO/TiO₂/Sb₂S₃/PEDOT:PSS.

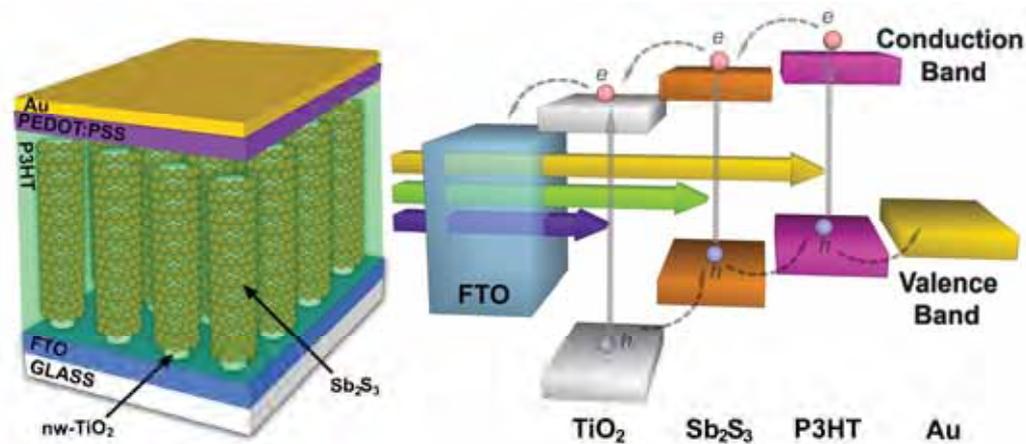


Através das imagens mostradas acima, verifica-se uma boa interação e penetração dos polímeros adicionados entre as partículas de Sb₂S₃ e os nanofios de TiO₂. A camada do filme obtida após esta deposição possui a espessura média em torno de 976 nm.

É importante destacar que, nesses dispositivos, a espessura da camada ativa tem um papel crucial. Por exemplo, filmes finos absorvem pouca luz, enquanto filmes espessos podem causar muitas perdas por recombinação durante o transporte das cargas até os eletrodos. Assim, para cada sistema a espessura deve ser otimizada, visando obter a espessura ideal, que leve aos maiores valores de eficiência.

Uma representação esquemática do sistema montado de FTO/TiO₂/Sb₂S₃/P3HT/PEDOT:PSS/Au desenvolvido e uma proposta do diagrama de energia é apresentada pela **Figura 70**.

Figura 70 - Representação do sistema fotovoltaico FTO/TiO₂/Sb₂S₃/ P3HT/PEDOT:PSS/Au elaborado e o diagrama de energia proposto.



Conforme mostrado na Figura 70, o alinhamento de bandas entre o TiO₂, Sb₂S₃ e P3HT apresenta a dissociação dos éxcitons formados e a transferência de carga nas interfaces favoráveis. Além disso, a sensibilização do TiO₂ por Sb₂S₃ é bem sucedida como apresentado por ITZHAIK et al., 2011, indicando que os níveis de energia entre o Sb₂S₃ e o TiO₂ são correspondidos¹³⁸.

5.10.5. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

5.10.5.1. IPCE (ÍNDICE DE EFICIÊNCIA DE FOTOCORRENTE)

A caracterização óptica dos sistemas propostos foi realizada através de medidas de IPCE (*incident photon to current efficiency*) para células solares preparadas em diferentes temperaturas de tratamento térmico e em diferentes tempos de deposição de Sb₂S₃. As Figuras 71 e 72 apresentam estas influências na absorção da radiação entre 400 a 800 nm respectivamente.

Figura 71 - IPCE das células solares preparadas variando-se a temperatura de calcinação das partículas de Sb_2S_3 no intervalo de 400 a 800 nm.

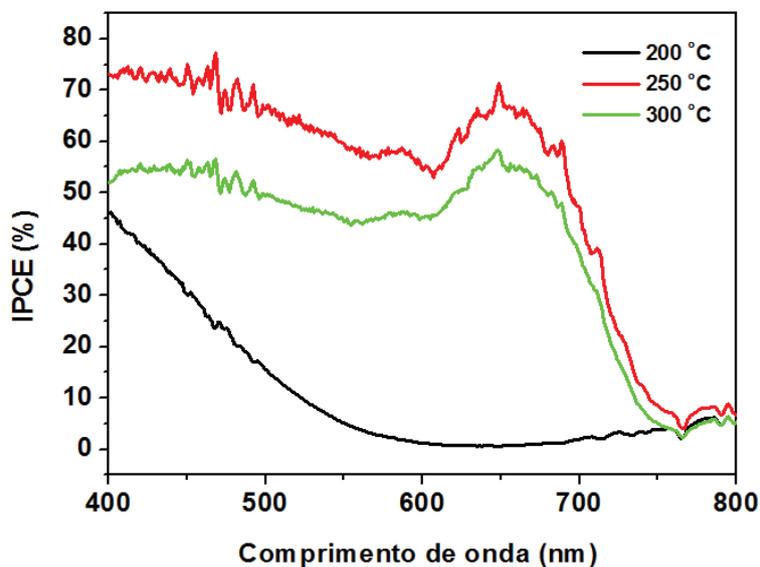
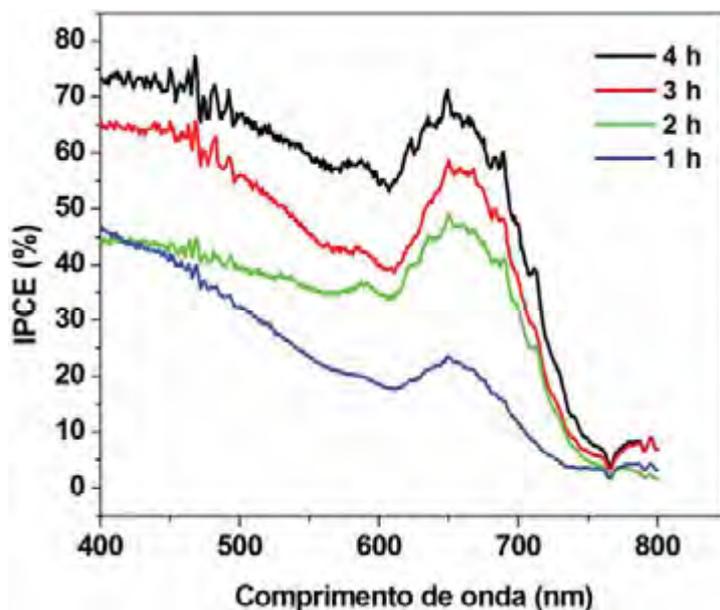


Figura 72 - IPCE das células solares preparadas variando-se o tempo de deposição das partículas de Sb_2S_3 calcinadas a 250°C, no intervalo de 400 a 800 nm.



Para avaliar o desempenho dessas células solares, utilizaram-se a **Equação 19** para determinar a máxima absorção da radiação.

Verifica-se que a temperatura do tratamento térmico das partículas de Sb_2S_3 influencia diretamente a resposta espectral do sistema desenvolvido. Uma eficiência máxima em torno de 74 % pode ser observada em 400 nm quando a amostra é calcinada a

250 °C. Uma banda característica entre 600 a 700 nm é observada e atribuída à influência do polímero P3HT na coleta da radiação visível, atingindo um máximo em torno de 69 %. Diversos trabalhos relatados na literatura descrevem que a temperatura ideal para calcinação das amostras de partículas de Sb_2S_3 é em torno de 300 a 350 °C, entretanto, para estes dispositivos, uma redução na eficiência de absorção é observada na medida em que aumenta-se a temperatura. Quando as amostras são calcinadas a 300°C a máxima absorção atinge 60 % entre 600 a 700 nm, referente aos efeitos do P3HT. Enquanto isto a influência das partículas de Sb_2S_3 é reduzida a 54 %. Em temperaturas inferiores a 250 °C máxima eficiência é obtida a 400 nm com 46 %. Nenhuma contribuição do P3HT pode ser observada quando a amostra é calcinada a 200 °C.

Estas variações podem ser atribuídas à concentração da espécie cristalina obtida após as amostras terem sido submetidas ao tratamento térmico onde, conforme explicado anteriormente pelas análises de raio-X, a maior intensidade da fase stabita é observada em 250 °C enquanto que, em outras temperaturas essa intensidade fica abaixo do esperado. Desta forma, a contribuição de maior intensidade da fase mais estável do Sb_2S_3 promove um aumento significativo na absorção da radiação visível.

Portanto, adotou-se a temperatura de 250 °C para dar prosseguimentos com os estudos futuros.

Os efeitos do tempo de deposição das partículas de Sb_2S_3 apresentados pela **Figura 72** revelam um aumento na porcentagem de fotoabsorção da radiação na medida em que o tempo é prolongado. A **Tabela 21** apresenta as porcentagens máximas obtidas em função do tempo de deposição nas regiões de 400 nm e entre 600 a 700 nm.

Tabela 21 - Porcentagens de fotoabsorção máximas obtidas após 4 horas de deposição em banho químico para o crescimento das partículas de Sb_2S_3 .

TEMPO DE DEPOSIÇÃO / h	% máxima em 400nm	% máxima entre 600-700nm
1	46	22
2	44	46
3	65	57
4	74	69

Fonte – Produzida pelo autor.

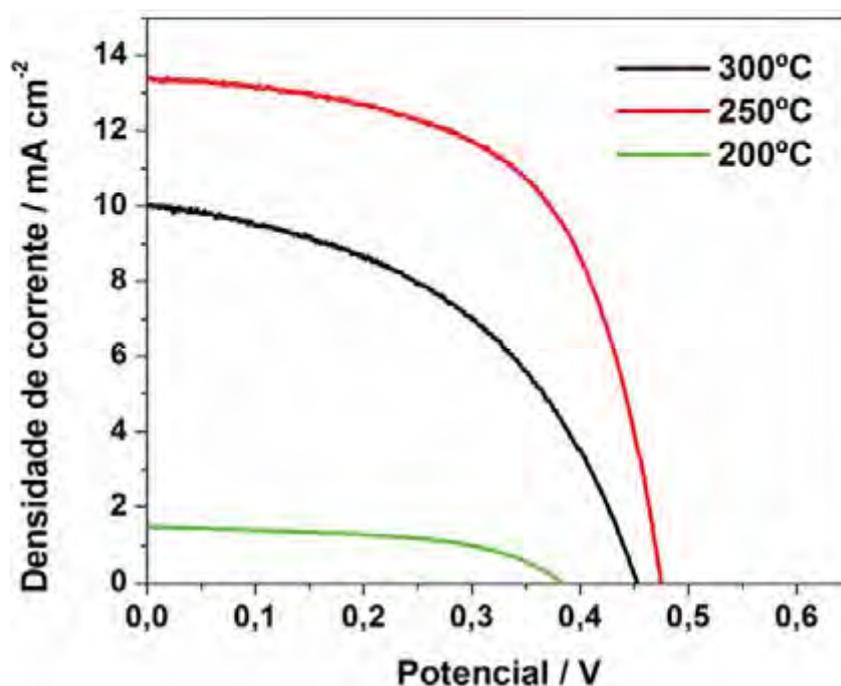
Este comportamento pode ser atribuído a efeitos da etapa de aglomeração das partículas de Sb_2S_3 durante o processo de deposição por banho químico. Em maiores tempos maiores partículas são formadas entre os nanofios de TiO_2 e conseqüentemente uma maior absorção da luz é obtida acarretando em maiores índices de IPCE.

5.10.6. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: CURVAS J-V

5.10.6.1. EFEITOS DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO

As curvas J-V determinadas para uma célula solar de configuração $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}/\text{PEDOT:PSS}/\text{Au}$ com área ativa de $0,0314 \text{ cm}^2$ e sob irradiação de 100 mW cm^{-2} variando a temperatura de calcinação de 200° a 300° C são apresentadas na **Figura 73**.

Figura 73 - Curvas J-V para células fotovoltaicas irradiadas a 100 mW cm^{-2} (área ativa $\sim 0,0314 \text{ cm}^2$) variando a temperatura de calcinação.



Os valores de intensidade de corrente obtidos variando a temperatura de calcinação entre 200° C a 300° C apresentaram uma maior intensidade quando estas medidas foram realizadas em amostras submetidas ao tratamento a 250° C . Temperaturas inferiores e superiores a esta, não promoveram um aumento significativo na intensidade de corrente.

A **Tabela 22** apresenta os valores correspondentes aos principais parâmetros obtidos a partir das curvas apresentada pela **Figura 73**.

Tabela 22 - Valores dos principais parâmetros extraídos a partir das curvas apresentadas pela Figura 29.

Temperatura	Jsc	Voc	FF	Ef. %
300° C	10,03	0,45	0,45	2,0
250° C	13,38	0,47	0,59	3,7
200° C	1,51	0,38	0,41	0,23

Fonte – Produzida pelo autor.

Como observado pela **Tabela 22** a maior eficiência de fotocorrente foi obtida para as amostras calcinadas a 250 °C, nesta condição 3,7 % foi obtida enquanto para as amostras calcinadas a 200 °C e 300 °C apenas 0,23 % e 2,0 % foram obtidas respectivamente. Desta forma, estes resultados corroboram com aqueles obtidos para os ensaios de IPCE onde a temperatura de 250 °C é ideal para um melhor rendimento destas células solares otimizadas para este sistema.

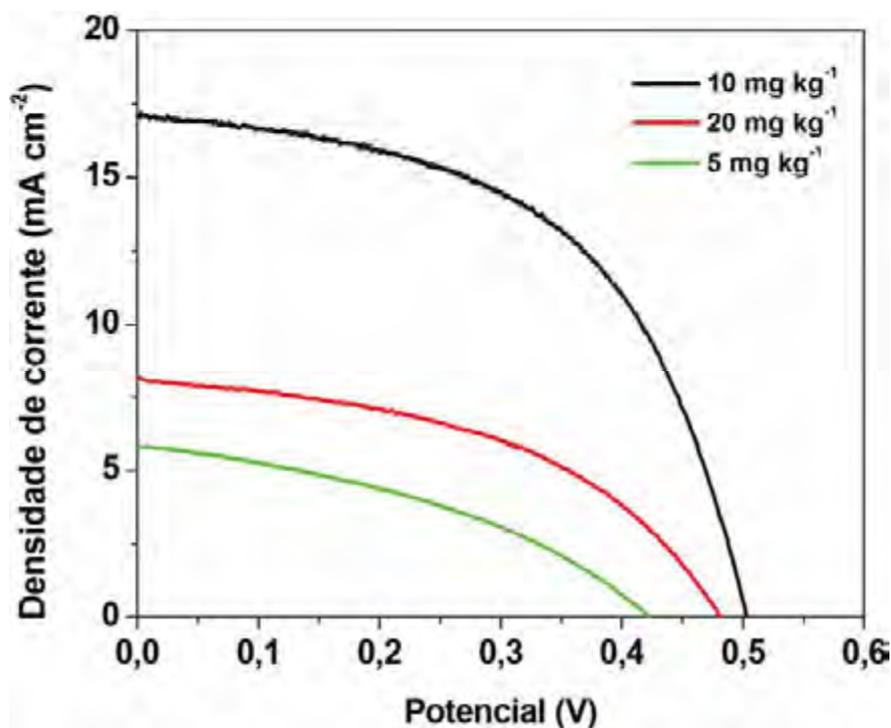
5.10.6.2. EFEITOS DO TAMANHO DA CADEIA POLIMÉRICA DO P3HT NA EFICIÊNCIA DA CÉLULA FOTOVOLTAICA

Grupos substituintes podem ser introduzidos para aumentar a distância entre as cadeias (principalmente substituintes mais longos), aumentando a fluorescência nesses polímeros. Em geral, os politiofenos contendo ramificações (cadeias alquílicas) na posição 3 do anel são os materiais mais utilizados, e em geral emitem luz vermelho-alaranjada (540-650 nm) e possuem *band gap* de aproximadamente 2 eV¹³⁹. Um aspecto interessante da modificação com grupos substituintes na posição 3 consiste na obtenção de polímeros com elevada regioregularidade, que possibilita a modelagem das propriedades ópticas¹¹⁰, eletrônicas¹¹² e de transporte de cargas¹¹³.

Assim, três configurações do P3HT de diferentes massas molares (5, 10 e 20 mg Kg⁻¹) foram avaliadas utilizando-se concentração de 15 mg mL⁻¹.

A **Figura 74** apresenta a influência da cadeia do polímero sobre as curvas J-V para a célula resultante.

Figura 74 - Curvas J-V para células fotovoltaicas irradiadas a 100 mW cm^{-2} (área ativa $\sim 0,0314 \text{ cm}^2$) variando o tamanho da cadeia polimérica do P3HT.



A análise das curvas apresentadas na **Figura 74** revela três comportamentos distintos em função do tamanho da cadeia polimérica. A maior eficiência foi obtida utilizando-se o P3HT na configuração de 10 mg kg^{-1} levando a uma eficiência de 4,4 %. Configurações inferiores e superiores a esta não promoveram um significativo aumento na eficiência do processo. Quando a configuração de P3HT utilizada foi de 5 mg Kg^{-1} o máximo de eficiência obtido foi em torno de 0,56 %. Este percentual pode ser atribuído a uma baixa capacidade de absorção da radiação pelo polímero. Entretanto, na configuração de 20 mg Kg^{-1} pode se considerar a ocorrência de um bloqueio na camada superficial devido ao tamanho da cadeia polimérica. Isto pode acarretar uma baixa penetração do P3HT no interior da camada de nanofios de TiO_2 e partículas de Sb_2S_3 . Como consequência do baixo grau de penetração observa-se um percentual de eficiência em torno de apenas 1,95 %.

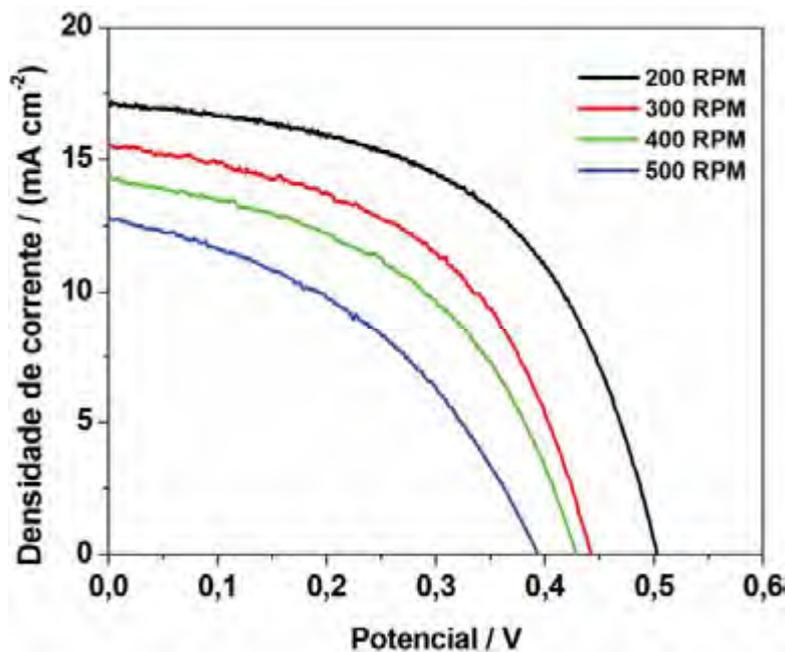
Desta forma, a melhor performance obtida utilizando diferentes configurações de P3HT foi a de 10 mg Kg^{-1} e esta foi adotada para prosseguir com os estudos seguintes.

5.10.6.3. EFEITOS DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO PARA O DEPÓSITO DO P3HT

Considerando que a deposição dos polímeros é realizada utilizando-se o processo de “spincoating”, a velocidade de rotação é um importante parâmetro a ser avaliado. Dependendo da velocidade utilizada, a penetração destas substâncias no interior das camadas de partículas de Sb_2S_3 e nanofios de TiO_2 poderá ser um fator determinante para a obtenção de células solares mais eficientes.

Desta forma, a deposição do P3HT sobre as camadas previamente depositadas foi realizada variando a velocidade de rotação de 200 a 500 rpm por um período de 10 minutos. A **Figura 75** apresenta as curvas J-V para esta variação.

Figura 75 - Curvas J-V para células fotovoltaicas irradiadas a 100 mW cm^{-2} (área ativa $\sim 0,0314 \text{ cm}^2$) variando a velocidade de rotação do processo spin-coating.



Verifica-se neste estudo que, o aumento da velocidade de rotação promove uma redução considerável tanto na eficiência quanto no V_{oc} deste sistema. Estas variações podem ser atribuídas à baixa penetração do P3HT no filme de TiO_2/Sb_2S_3 , ocasionando pela baixa mobilidade de cargas quanta redução na espessura do filme efetuados sob altas velocidades e baixa capacidade de absorção da radiação. Sendo assim, a velocidade de 200 rpm foi otimizada como a ideal para dar continuidade aos estudos.

O efeito do tratamento térmico é amplamente investigado como um parâmetro capaz de interferir no rearranjo da cadeia de polímero. Nestas condições pode ocorrer uma

recristalização do polímero, simultaneamente a reorganização dos domínios de P3HT. Isto leva à formação de estruturas com mobilidade de carga mais elevada e, portanto, com melhor corrente e fator de preenchimento das células solares¹⁴⁰. Para este sistema estudado, uma variação da temperatura de 90 °C a 150 °C foi avaliado por um período de 30 minutos.

As respostas obtidas revelaram que para esta configuração utilizada, nenhuma variação significativa pode ser observada dentro do intervalo de temperatura estudado, portanto, definiu-se 90 °C como a temperatura ideal para o tratamento térmico destas células solares.

5.10.6.4. EFEITO DO SOLVENTE NO DEPÓSITO DE P3HT

O 1,2-DCB foi escolhido como o solvente a ser utilizado ao longo deste trabalho por conjugar diversas propriedades físico-químicas que levam à obtenção de filmes de ótima qualidade do ponto de vista morfológico, ótico e elétrico. O efeito solvente, embora ainda não completamente elucidado, é um efeito importante quando se refere à formação de filmes poliméricos, bem como também a questões de morfologia e segregação de fase em blendas poliméricas e misturas polímero/fulereno¹⁴¹.

A escolha do solvente mais adequado inicialmente pode basear-se na questão do limite de solubilidade do polímero (ou outra molécula orgânica) que se deseja dissolver. Contudo, existem outros parâmetros que modulam a qualidade dos filmes obtidos, interferindo não apenas na conformação das cadeias poliméricas (formação de estruturas globulares, helicoidais, dentre outras), mas também no arranjo intercadeias¹⁴¹.

Frente a diversos solventes largamente utilizados para a preparação de soluções poliméricas, tais como o clorofórmio, diclorometano, tetrahydrofurano, clorobenzeno e xilenos, o 1,2-diclorobenzeno apresenta parâmetros importantes quando comparados com aqueles de outros solventes. Em primeiro lugar, trata-se de um solvente aromático clorado, cujo momento de dipolo ($\mu = 2,50\text{D}$) e constante dielétrica elevada ($\epsilon = 10,12$), o que favorece a solubilização do P3HT, tendo em vista que o monômero que se repete ao longo de toda a cadeia polimérica também se trata de composto aromático com momento de dipolo comparável ao do solvente em questão. Mais ainda, o elevado ponto de ebulição (180 °C) e baixa pressão de vapor (0,180 kPa a 25 °C)¹⁴¹, permitem uma evaporação mais lenta e controlada que solventes de mais baixos P.E.s e/ou pressões de vapor mais elevadas, como o clorofórmio, minimizando efeitos de frentes de evaporação do solvente,

concomitantemente ao fato de aumentar a janela de tempo na qual as cadeias podem ser dispor umas com relação às outras. Este resultado foi também descrito para filmes obtidos de soluções de 2,2',7,7'-tetrakis(N,N'-di-p-metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno (spiro-MeOTAD) em diversos solventes, onde filmes obtidos de soluções de solventes de baixo P.E., como o THF, levam à obtenção de filmes de distribuição inhomogênea com relação a espessura¹⁴¹. Para o presente estudo, foram elaborados filmes poliméricos utilizando 1,2-DCB e clorofórmio. Como os melhores resultados foram obtidos com os dispositivos feitos com filmes obtidos a partir de soluções em 1,2-DCB, estes foram definidos como o melhor meio para a preparação das células solares.

5.10.6.5. EFEITOS DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DAS PARTÍCULAS DE Sb_2S_3 SOBRE A EFICIÊNCIA DA CÉLULA FOTOVOLTAICA

A influência do tempo de deposição das partículas de Sb_2S_3 sobre os nanofios de TiO_2 também foi avaliada, através das curvas de J-V obtidas após 5 horas de deposição. A **Figura 76** apresenta curvas J-V obtidas e os respectivos valores calculados são mostrados na **Tabela 23**.

Figura 76 - Curvas J-V para células fotovoltaicas irradiadas a 100 mW cm^{-2} (área ativa $\sim 0,0314 \text{ cm}^2$) variando o tempo de deposição para a formação das partículas de Sb_2S_3 .

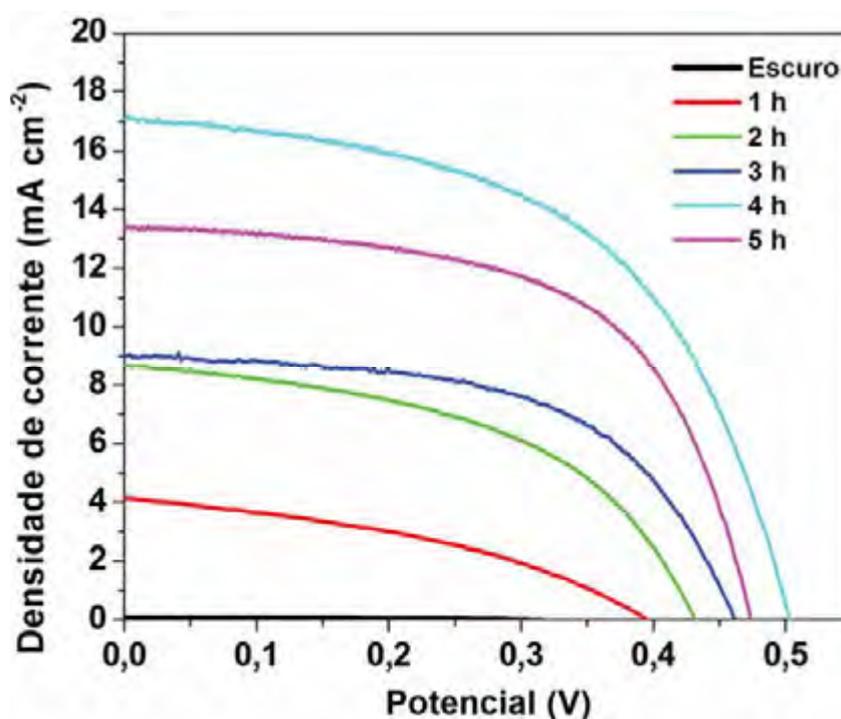


Tabela 23 - Valores dos principais parâmetros extraídos a partir das curvas apresentadas pela Figura 30.

TEMPO DE DEPOSIÇÃO / h	J_{sc}	V_{oc}	FF	Ef. %
1	4,11	0,39	0,28	0,45
2	8,66	0,43	0,48	2,0
3	9,01	0,46	0,56	2,3
4	17,01	0,50	0,53	4,5
5	13,38	0,47	0,59	3,7

Fonte – Produzida pelo autor.

A eficiência de fotocorrente foi calculada para as amostras produzidas após diferentes tempos de deposição através do processo de banho químico. O melhor desempenho para estas células solares foi obtido após 4 horas, nesta condição 4,5% de eficiência pode ser alcançado. Tempos inferiores e superiores a este não promoveram um ganho significativo tanto na intensidade de corrente como para um aumento do V_{oc} . Desta forma, 4 horas de banho químico para a deposição de nanopartículas de Sb_2S_3 foi à condição ideal otimizada que proporcionou a maior eficiência de fotoconversão.

6 CONCLUSÕES

A preparação de eletrodos nanotubulares de TiO_2 por anodização eletroquímica pode produzir estruturas dispostas na forma de nanotubos e nanofios de TiO_2 de forma simples, econômica e controlada. Sob condições otimizadas, o crescimento de tubos e fios organizados foram obtidos, caracterizados e comparados com os materiais nanoporosos produzido pelo processo sol-gel. Estes materiais foram empregados na degradação fotoeletrocatalítica de seis aminas aromáticas mais a classes dos filtros solares. Os resultados encontrados após três horas de reação fotoeletrocatalítica mostraram que os eletrodos nanotubulares foram os que promoveram maior eficiência a mineralização de todos compostos avaliados seguido das estruturas de nanofios e nanopartículas de TiO_2 , respectivamente.

Segundo as análises de cromatografia de fase líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodo, subprodutos gerados a partir da degradação parcial dos compostos originais foram formados no decorrer da reação. Entretanto, os picos referentes a estes mesmos compostos intermediários foram reduzidos ao final do período de análise. Considerando a sensibilidade do equipamento para a detecção e quantificação destas espécies, a técnica de fotoeletroquímica associada à eficiência dos materiais semicondutores nanoestruturados, promove com grande eficiência a redução dos poluentes analisados assim como dos compostos intermediários formados durante o processo. Apenas estes resultados não são suficientes para garantir a total isenção destas espécies nocivas neste meio, entretanto, nos permite ter um grande indício da redução da carga orgânica desta solução, conforme os valores de COT apresentados. Desta forma, seria altamente relevante, tentar aplicar os conceitos adquiridos nesta técnica juntamente com as propriedades dos materiais sintetizados, para promover o tratamento de água e/ou efluentes industriais.

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados em estudo sistemático de materiais e estruturas usadas em dispositivos fotovoltaicos híbridos orgânico-inorgânico foi elaborado. A configuração da célula solar construída foi baseada na deposição de partículas de Sb_2S_3 sobre uma superfície de nanofios de TiO_2 originando uma camada uniforme entre os fios. Sobre estas nanoestruturas, foi depositado o polímero eletrônico poli(3-hexatiofeno)

P3HT regiorregular e o PEDOT:PSS através da técnica de spin coating, finalizando o sistema através do depósito de filme fino de ouro via técnica de “sputtering”. As caracterizações estruturais, morfológicas, ópticas e eletrônicas, revelam uma interação boa entre as camadas dos nanofios de TiO_2 e partículas de Sb_2S_3 , bem como com os polímeros depositados P3HT e PEDOT:PSS evidenciando que o processo hidrotérmico e deposição química pode ser usado com sucesso na preparação dos materiais. Os principais resultados obtidos para o sistema FTO/nanofios- TiO_2 / Sb_2S_3 /P3HT/PEDOT:PSS/Au foram: $V_{oc} = 0,5\text{V}$; $I_{sc} = 17,1 \text{ mA}$; $FF = 0,56$ e $\eta = 4,5\%$. A partir destes valores verifica-se que o dispositivo construído apresenta uma considerável eficiência de fotoconversão utilizando a intensidade de luz de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

REFERÊNCIAS

- 1 SHANKAR, K. et al. Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6327-6359, 2009.
 - 2 GONG, D. et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 12, p. 3331-3334, 2001.
 - 3 MOR, G. K. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, n. 14, p. 2011-2075, 2006.
 - 4 VARGHESE, O. K. et al. Hydrogen sensing using titania nanotubes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. B93, n. 1-3, p. 338-344, 2003.
 - 5 VARGHESE, O. K. et al. A titania nanotube-array room-temperature sensor for selective detection of hydrogen at low concentrations. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 7, p. 733-737, 2004.
 - 6 YORIYA, S. Initial studies on the hydrogen gas sensing properties of highly-ordered high aspect ratio TiO₂ nanotube-arrays 20 µm to 222 µm in length. **Sensor Letters**, v. 4, n. 3, p. 334-339, 2006.
 - 7 POPAT, K. C. et al. Titania nanotubes: a novel platform for drug-eluting coatings for medical implants? **Small**, n.3, v. 11, p. 1878-1881, 2007.
 - 8 POPAT, K. C. et al. Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells. **Biomaterials**, v. 28, n. 21, p. 3188-3197, 2007.
 - 9 ROY, S. C.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A. The effect of TiO₂ nanotubes in the enhancement of blood clotting for the control of hemorrhage. **Biomaterials**, v. 28, n. 31, p. 4667-4672, 2007.
 - 10 OSUGI, M. E. et al. Toxicity assessment and degradation of disperse azo dyes by photoelectrocatalytic oxidation on Ti/TiO₂ nanotubular array electrodes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 11, n. 3, p. 425-434, 2008.
 - 11 BRUGNERA, M. F. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 569-575, 2010.
 - 12 ESBENSHADE, J. L.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Removal of sunscreen compounds from swimming pool water using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, v. 214, n. 2-3, p. 257-263, 2010.
-

- 13 CARDOSO, J. C.; LIZIER, T. M.; ZANONI, M. V. B. Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. **Applied Catalysis, B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 96-102, 2010.
- 14 MOR, G. K. et al. Photoelectrochemical properties of titania nanotubes. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 10, p. 2989-2996, 2004.
- 15 SHANKAR, K. et al. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. **Nanotechnology**, v. 18, n. 6, p. 065707/1-065707/11, 2007.
- 16 VARGHESE, O. K. et al. High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels. **Nano Letters**, v. 9, n. 2, p. 731-737, 2009.
- 17 GRIMES, C. A.; MOR, G. K. **TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties and applications**. New York: Springer, 2009.
- 18 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- 19 JUNG, J. H. et al. Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 4, p. 1445-1447, 2002.
- 20 KOBAYASHI, S. et al. Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 23, p. 6550-6551, 2002.
- 21 TIAN, Z. R. et al. Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 41, p. 12384-12385, 2003.
- 22 KASUGA, T. et al. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3160-3163, 1998.
- 23 CHEN, Q. et al. Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment. **Advanced Materials**, v. 14, n. 17, p. 1208-1211, 2002.
- 24 YAO, B. D. et al. Formation mechanism of TiO₂ nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 2, p. 281-283, 2003.
- 25 MOR, G. K. et al. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 11, p. 2588-2593, 2003.
- 26 CAI, Q. et al. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 230-236, 2005.
-

-
- 27 RUAN, C. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 33, p. 15754-15759, 2005.
- 28 MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, Patrik. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium. **Angewandte Chemie**, v. 44, n. 14, p. 2100-2102, 2005.
- 29 MACAK, J. M. et al. Smooth anodic TiO₂ nanotubes. **Angewandte Chemie**, v. 44, n. 45, p. 7463-7465, 2005.
- 30 QUAN, X. et al. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 3770-3775, 2005.
- 31 ZWILLING, V. et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and Ta6V alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 27, n. 7, p. 629-637, 1999.
- 32 BERANEK, R.; HILDEBRAND, H.; SCHMUKI, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 6, n. 3, p. B12-B14, 2003.
- 33 PAULOSE, M. et al. TiO₂ nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 41, p. 14992-14997, 2007.
- 34 PAULOSE, M. et al. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16179-16184, 2006.
- 35 YORIYA, S. et al. Fabrication of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using dimethyl sulfoxide electrolytes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 37, p. 13770-13776, 2007.
- 36 TSUCHIYA, H. et al. Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 6, p. 576-580, 2005.
- 37 PRAKASAM, H. E. et al. A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 20, p. 7235-7241, 2007.
- 38 JOO, J. et al. Large-scale synthesis of TiO₂ nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of E. coli. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 32, p. 15297-15302, 2005.
- 39 MOR, G. K. et al. Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. **Nano Letters**, v. 5, n. 1, p. 191-195, 2005.
-

-
- 40 TAKABAYASHI, S.; NAKAMURA, R.; NAKATO, Y. A nano-modified Si/TiO₂ composite electrode for efficient solar water splitting. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, v. 166, n. 1-3, p. 107-113, 2004.
- 41 SIDES, C. R.; MARTIN, C. R. Nanostructured electrodes and the low-temperature performance of Li-ion batteries. **Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 125-128, 2005.
- 42 ZAK, A. et al. Alkali metal intercalated fullerene-like MS₂ (M = W, Mo) nanoparticles and their properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 17, p. 4747-4758, 2002.
- 43 SUGIMOTO, W. et al. Electrophoretic deposition of negatively charged tetratitanate nanosheets and transformation into preferentially oriented TiO₂(B) film. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 3814-3818, 2002.
- 44 CAO, G. Growth of oxide nanorod arrays through sol electrophoretic deposition. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 52, p. 19921-19931, 2004.
- 45 BAVYKIN, D. V. et al. Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO₂ nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 41, p. 19422-19427, 2005.
- 46 LIM, S. H. et al. Room-temperature hydrogen uptake by TiO₂ nanotubes. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 12, p. 4124-4126, 2005.
- 47 GRATZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003.
- 48 DONG, W. et al. Multifunctional nanowire bioscaffolds on titanium. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4454-4459, 2007.
- 49 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- 50 ZIOLLI, R.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.
- 51 FINKLEA, H. O. **Semiconductor electrodes**. New York: Elsevier, 1998.
- 52 INSTITUTE OF AMERICAN IN THE RESEARCH OF CANCER. **Overall evaluations of carcinogenicity to humans**. New York, 2003. v. 1, p. 82.
- 53 GONÇALVES, M. L. L. As amins aromáticas no contexto da carcinogênese química. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 85, n. 1, p. 54-60, 2002.
- 54 GUENGERICH, F. P. et al. Introduction: human metabolites in safety testing (MIST) issue. **Chemical Research in Toxicology**, v. 22, n. 2, p. 237-238, 2009.
-

-
- 55 REHN, J. et al. Studies on postoperative behavior of amino acids. **Langenbecks Archiv fur klinische Chirurgie vereinigt mit Deutsche Zeitschrift fur Chirurgie**, v. 209, n. 4, p. 466-482, 1959.
- 56 CHUNG, K. T.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. **Mutation Research, Reviews in Genetic Toxicology**, v. 277, v. 3, p. 201-220, 1992.
- 57 PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121-139, 2004.
- 58 US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Section 313**: emergency planing and community right-to-know. Office of Environmental Information. Washington, DC, 2001. 216 p.
- 59 THE ECOLOGICAL AND TOXICOLOGICAL ASSOCIATION OF DYES AND ORGANIC PIGMENTS MANUFACTURERS. **Information on the 19th amendment of the restrictions on the marketing and use of certain azo colourants**. Disponível em: <<http://www.etad.com/langen/committees/dyes/34-operating-committees/49-europe.html?back=1>>. Acesso em: 02 ago. 2011.
- 60 WEISBURGER, J. H. et al. A perspective on the history and significance of carcinogenic and mutagenic N-substituted aryl compounds in human health. **Mutation Research**, v. 376, n. 1-2, p. 261-266, 1997.
- 61 INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **1-82**: overall evaluations of carcinogeny to humans. Lyon, 2003. 25 p.
- 62 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Economia**. Disponível em: <http://www.abit.org.br/site/navegacao.asp?id_menu=8&IDIOMA=PT> Acesso em: 19 ago. 2011.
- 63 FLORES, E. R. et al. Scale-up of bacillus thuringiensis fermentation based on oxygen transfer. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 83, n. 6, p. 561-564, 1997.
- 64 BORNICK, H. et al. Simulation of biological degradation of aromatic amines in river bed sediments. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 619-624, 2001.
- 65 WANG, L.; BARRINGTON, S.; KIM, J. W. Biodegradation of pentylamine and aniline from petrochemical wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 83, n. 2, p. 191-197, 2007.
-

66 ORSHANSKY, F.; NARKIS, N. Characteristics of organics removal by pact simultaneous adsorption and biodegradation. **Water Research**, v. 31, n. 3, p. 391-398, 1997.

67 FUKUSHIMA, M.; TATSUMI, K.; MORIMOTO, K. The fate of aniline after a photo-fenton reaction in an aqueous system containing iron(III), humic acid, and hydrogen peroxide. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 10, p. 2006-2013, 2010.

68 PRAMAURO, E. et al. Photocatalytic treatment of laboratory wastes containing aromatic amines. **Analyst**, v. 120, n. 2, p. 237-242, 1995.

69 AUGUGLIARO, V. et al. Photodegradation kinetics of aniline, 4-ethylaniline, and 4-chloroaniline in aqueous suspension of polycrystalline titanium dioxide. **Research on Chemical Intermediates**, v. 26, n. 5, p. 413-426, 2000.

70 CANLE, L. M.; SANTABALLA, J. A.; VULLIET, E. On the mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, v. 175, n. 2-3, p. 192-200, 2005.

71 CHU, W.; CHOY, W. K.; SO, T. Y. The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 86-91, 2007.

72 LOW, G. K. C.; McEVOY, S. R.; MATTHEWS, R. W. Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 460-467, 1991.

73 BECQUEREL, E. Memoires sur les effets eletriques produits sous l'influence des rayons solaires. **Comptes Rendus Académie Sciences**, v. 9, p. 561-567, 1839.

74 FRITTS, C. E. A new form of selenium cell. **American Journal of Science**, v. 26, p. 465-470, 1883.

75 WENHAM, S. R.; GREEN, M. A. Silicon solar cells. **Progress in Photovoltaics**, v. 4, n. 1, p. 3-33, 1996.

76 CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 1, p. 676-680, 1954.

77 REYNOLDS, D. C. et al. Photovoltaic effect in cadmium sulfide. **Physical Review**, v. 96, n. 2, p. 533-534, 1954.

78 PERLIN, J. **The story of solar cells in organic photovoltaics: mechanisms, materials, and devices**. 14th. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

- 79 FTHENAKIS, V. M.; WANG, W. Extraction and separation of Cd and Te from cadmium telluride photovoltaic manufacturing scrap. **Progress in Photovoltaics**, n. 14, v. 4, p. 363-371, 2006.
- 80 KNAPP, K.; JESTER, T. Empirical investigation of the energy payback time for photovoltaic modules. **Solar Energy**, v. 71, n. 3, p. 165-172, 2001.
- 81 GOETZBERGER, A. et al. Solar cells: past, present, future. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 74, n. 1-4, p. 1-11, 2002.
- 82 GREEN, M. A. Improved estimates for Te and Se availability from Cu anode slimes and recent price trends. **Progress in Photovoltaics**, v. 14, n. 8, p. 743-751, 2006.
- 83 ELLIOT, S. **The physics and chemistry of solids**. 2nd. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.
- 84 GUTMANN, F.; LYONS, L. E. **Organic semiconductors**. New York: John Wiley & Sons, 1967.
- 85 CHAMBERLAIN, G. A. Organic solar cells: a review. **Solar Cells**, v. 8, n. 1, p. 47-83, 1983.
- 86 CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
- 87 TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, n. 2, p. 183-185, 1986.
- 88 SARICIFTCI, N. S. et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. **Science**, v. 258, n. 5087, p. 1474-1476, 1992.
- 89 YU, G. et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **Science**, v. 270, n. 5243, p. 1789-1791, 1995.
- 90 O'REGAN, B; GRAETZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal titanium dioxide films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.
- 91 KIM, J. Y. et al. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. **Science**, v. 317, n. 5835, p. 222-225, 2007.
- 92 GREGG, B. A. Excitonic solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 20, p. 4688-4698, 2003.
- 93 HALLS, J. J. M. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. **Nature**, v. 376, n. 6540, p. 498-500, 1995.
-

- 94 BRABEC, C. J. et al. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. **Chemical Physics Letters**, v. 340, n. 3, 4, p. 232-236, 2001.
- 95 NOGUEIRA, A. F. et al. Charge recombination in conjugated polymer/fullerene blended films studied by transient absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 7, p. 1567-1573, 2003.
- 96 YANG, X. et al. Effect of spatial confinement on the morphology evolution of thin poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene composite films. **Macromolecules**, v. 38, n. 10, p. 4289-4295, 2005.
- 97 PEUMANS, P. et al. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. **Nature**, v. 425, n. 6954, p. 158-162, 2003.
- 98 GEISER, A. et al. Poly(3-hexylthiophene)/C60 heterojunction solar cells: implication of morphology on performance and ambipolar charge collection. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 92, n. 4, p. 464-473, 2008.
- 99 GUNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 1324-1338, 2007.
- 100 WIGHT, D. R. et al. Diffusion-limited lifetime in semiconductors. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 23, n. 10, p. 5495-5510, 1981.
- 101 KIM, Y. et al. Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells. **Organic Electronics**, v. 10, n. 1, p. 205-209, 2009.
- 102 BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 1, p. 15-26, 2001.
- 103 MARCHANT, S.; FOOT, P. J. S. Optoelectronic properties of poly(3-hexylthiophene) thin films. **Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. B9, n. 1-3, p. 269-273, 1991.
- 104 GREGG, B. A.; HANNA, M. C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: theory, experiment, and simulation. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 6, p. 3605-3614, 2003.
- 105 GREGG, B. A. et al. Interfacial recombination processes in dye-sensitized solar cells and methods to passivate the interfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 7, p. 1422-1429, 2001.
- 106 JAGER, W. A. R&D roadmap for PV. **Thin Solid Films**, v. 451, n. 452, p. 448-454, 2004.
-

-
- 107 PEREPICHKA, I. F. et al. Light-emitting polythiophenes. **Advanced Materials**, v. 17, n. 19, p. 2281-2305, 2005.
- 108 SAADEH, H.; GOODSON, T.; YU, L. Synthesis of a polyphenylene-co-furan and polyphenylene-co-thiophene and comparison of their electroluminescent properties. **Macromolecules**, v. 30, n. 16, p. 4608-4612, 1997.
- 109 KRAABEL, B.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. Direct observation of the intersystem crossing in poly(3-octylthiophene). **Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 12, p. 5102-5108, 1995.
- 110 BELJONNE, D. et al. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in conjugated polymers: a configuration interaction description. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 15, p. 3899-3907, 2001.
- 111 XIA, Y. et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 353-389, 2003.
- 112 FAIED, K. et al. Chromic phenomena in regioregular and nonregioregular polythiophene derivatives. **Chemistry of Materials**, v. 7, n.7, p. 1390-1396, 1995.
- 113 MAIOR, R. M. S. et al. Synthesis and characterization of two regiochemically defined poly(dialkylbithiophenes): a comparative study. **Macromolecules**, v. 23, n. 5, p. 1268-1279, 1990.
- 114 McCULLOUGH, R. D. et al. Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 11, p. 4910-4911, 1993.
- 115 GROENENDAAL, L. B. et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. **Advanced Materials**, v. 12, n. 7, p. 481-494, 2000.
- 116 MANNA, L.; SCHER, E. C.; ALIVISATOS, A. P. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 51, p. 12700-12706, 2000.
- 117 LIEBER, C. M.; WANG, Z. L. Functional nanowires. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 2, p. 99-108, 2007.
- 118 ZHAO, W. et al. Hydrothermal synthesis of hollow twinning ZnO microstructures. **Crystal Research and Technology**, v. 44, n. 4, p. 373-378, 2009.
- 119 HOECHE, T. et al. Semiconductor nanowires prepared by diffraction-mask-projection excimer-laser patterning. **Nano Letters**, v. 4, n. 5, p. 895-897, 2004.
-

-
- 120 XU, Y. et al. Magnetic-field-assisted solvothermal growth of single-crystalline bismuth nanowires. **Nanotechnology**, v. 19, n. 11, p. 115602/1-115602/5, 2008.
- 121 KIM, H. W. et al. Crystalline bismuth oxide nanorods fabricated on Pt-coated substrates using a trimethylbismuth and oxygen mixture. **Crystal Research and Technology**, v. 43, n. 7, p. 695-699, 2008.
- 122 XU, C. Y. et al. Disket-nanorings of $K_2Ti_6O_{13}$ formed by self-spiraling of a nanobelt. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 20, p. 7547-7551, 2008.
- 123 MO, M. et al. Growth of single-crystal Sb_2S_3 nanorods, dendrites and straw-tied-like architectures via a precursor-solvothermal-pyrolysis route. **Journal of Crystal Growth**, v. 256, n. 3-4, p. 377-382, 2003.
- 124 WANG, D. et al. Growth of one-dimensional Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 crystals with straw-tied-like architectures. **Journal of Crystal Growth**, v. 281, n. 2-4, p. 611-615, 2005.
- 125 OTA, J.; SRIVASTAVA, S. K. Tartaric acid assisted growth of Sb_2S_3 nanorods by a simple wet chemical method. **Crystal Growth & Design**, v. 7, n. 2, p. 343-347, 2007.
- 126 ZHU, G. Q. et al. Large-scale synthesis of ultralong Sb_2S_3 sub-microwires via a hydrothermal process. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 10, p. 2636-2642, 2008.
- 127 SAKSENA, S.; PANDYA, D. K.; CHOPRA, K. L. Electroconversion of cadmium sulfide to copper sulfide (Cu_xS) for thin film solar cells. **Thin Solid Films**, v. 94, n. 3, p. 223-232, 1982.
- 128 GROZDANOV, I. et al. Fabrication of amorphous Sb_2S_3 films by chemical deposition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 175, n. 2, p. 77-83, 1994.
- 129 SURYANARAYANA, C. V. et al. Preparation of thin film electrodes for electrochemical solar cells-chemical bath deposition. **Bulletin of Electrochemistry**, v. 2, n. 1, p. 57-58, 1986.
- 130 LOKHANDE, C. D. Chemical deposition of metal chalcogenide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 27, n. 1, p. 1-43, 1991.
- 131 IBANEZ, J. G. et al. Preparation of semiconducting materials in the laboratory. Part 2. Microscale chemical bath deposition of materials with band gap energies in the UV, Vis, and IR. **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 10, p. 1205-1207, 1997.
- 132 LOKHANDE, C. D. **Proceedings of the workshop on solid state energy conversion**. 1985. 115 f. Thesis (PhD in Electrical Engineering) - Shivaji University, Kolhapur, 1985.
- 133 ZLAMAL, M. et al. Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO_2 nanotubes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 12, p. 2822-2826, 2007.
-

- 134 HEPEL, M.; LUO, J. Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO_3 electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 5, p. 729-740, 2001.
- 135 CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.
- 136 QAMAR, M. et al. Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1-4, p. 3-14, 2008.
- 137 KALYANASUNDARAM, K.; GRATZEL, M. Applications functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 177, n. 2, p. 347-414, 2008.
- 138 YAFIT, I.; OLIVIA, N.; MILES, P.; GARY, H. Sb_2S_3 -sensitized nanoporous TiO_2 solar cells. **Journal Physical Chemical C**, v. 113, n. 11, p. 4254-4256, 2009.
- 139 MANE, R. S.; LOKHANDE, C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, n. 1, p. 1-31, 2000.
- 140 YANG, X. et al. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. **Nano Letters**, v. 5, n. 4, p. 579-583, 2005.
- 141 SHAHEEN, S. E. et al. 2.5% efficient organic plastic solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 6, p. 841-843, 2001.
-