

unesp  UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

DANIEL VIRGILIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Ti_xO_y -MWCNT PARA
FOTODEGRADAÇÃO DE CARBARIL**

**Guaratinguetá
2012**

DANIEL VIRGILIO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Ti_xO_y -MWCNT PARA
FOTODEGRADAÇÃO DE CARBARIL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte das atividades para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Faculdade da Universidade Estadual Paulista, campus de Guaratinguetá.

Orientador: Sergio Antônio Spinola Machado

Co-Orientador: Fernando Cruz de Moraes

Guaratinguetá
2012

Virgilio, Daniel
V816s Síntese e caracterização do compósito TixOy-MWCNT para fotodegradação de carbaril / Daniel Virgilio – Guaratinguetá : [s.n], 2012.
41 f. : il.
Bibliografia: f. 36-41

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.
Orientador: Prof. Dr. Sergio A. S. Machado
Coorientador: Prof. Dr. Ronaldo Spezia Nunes

1. Dióxido de Titânio I. Título

CDU 669.295

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO Ti_xO_y -MWCNT PARA
FOTODEGRADAÇÃO DE CARBARIL**

DANIEL VIRGILIO

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

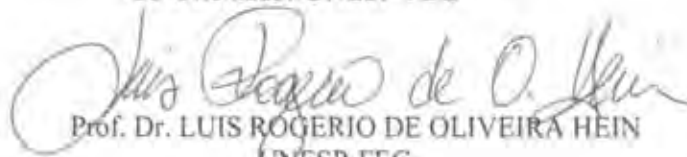
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Prof. Dr. MARCOS VALÉRIO RIBEIRO
Coordenador

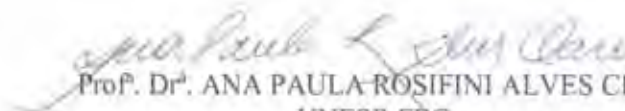
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES
Co-Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. LUIS ROGERIO DE OLIVEIRA HEIN
UNESP-FEG



Prof. Dr. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO
UNESP-FEG

VIRGILIO, DANIEL. **Síntese e caracterização do compósito Ti_xO_y -MWCNT para fotodegradação de carbaril**. 2012. 41 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

No presente estudo, um compósito de óxidos de titânio (Ti_xO_y) com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foi sintetizado e depositado sobre um substrato de titânio, utilizando o método sol-gel. O eletrodo obtido (Ti_xO_y -MWCNT/Ti) foi utilizado para fotodegradação de Carbaril. A morfologia e a estrutura, do compósito Ti_xO_y -MWCNT foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia de varredura eletrônica por emissão de campo (FEG-SEM) e difração de raios-X (XRD). O eletrodo foi avaliado para degradação de Carbaril ($0,9 \text{ mmol L}^{-1}$) em tampão fosfato pH 6, utilizando cronoamperometria e aplicando um potencial de +1,5 V durante 1 h. Utilizando o ensaio Ultravioleta-Visível, a absorbância em 220 nm foi coletada a cada 15 min, para o cálculo da porcentagem de degradação a partir da diminuição da concentração de Carbaril. Pode-se avaliar que a degradação do Carbaril utilizando o compósito Ti_xO_y -MWCNT/Ti foi 22% mais eficiente quando comparado com o eletrodo sem a presença dos óxidos de titânio (MWCNT/Ti). Quando o compósito (Ti_xO_y -MWCNT/Ti) foi submetido à presença de luz, a degradação aumentou sua eficiência em 10% quando comparado com o mesmo material sem exposição à luz. Dessa forma, o novo material compósito Ti_xO_y -MWCNT apresentou-se promissor para a fotodegradação de Carbaril em amostras de interesse ambiental.

PALAVRAS-CHAVE: Carbaril, fotodegradação, MWCNT e dióxido de titânio.

VIRGILIO, DANIEL. **Synthesis and characterization of Ti_xO_y -MWCNT composite for photodegradation of carbaryl**. 2012. 41 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

In this study, a composite of titanium oxide (Ti_xO_y) and carbon nanotubes multi-walled (MWCNT) was synthesized on a titanium substrate using the sol-gel method. The electrode obtained (Ti_xO_y -MWCNT/Ti) was used to the photodegradation of Carbaryl. The morphology and structure of the Ti_xO_y -MWCNT composite were characterized by scanning electron microscopy (SEM), scanning electron microscopy by field emission (FEG-SEM) and X-ray diffraction (XRD). The electrode was evaluated for degradation of Carbaryl (0.9 mmol L^{-1}) in phosphate buffer pH 6, and using chronoamperometry by applying a potential of +1,5 V for 1 h. Using the Ultraviolet-Visible test, the absorbance at 220 nm was collected every 15 min to calculate the percentage of Carbaryl's degradation. Can be evaluated that the Carbaryl degradation using the Ti_xO_y -MWCNT/Ti electrode was 22% more efficient when compared with the electrode without the presence of titanium oxides (MWCNT / Ti).

When the composite (Ti_xO_y -MWCNT/Ti) was subjected to the presence of light, the degradation efficiency increased by 10% compared to the same material without exposure to light. Thus, the new composite material Ti_xO_y -MWCNT appeared promising for the photodegradation of Carbaryl in samples of environmental interest.

KEYWORD: Carbaryl, photodegradation, MWCNT and titanium dioxide

SUMÁRIO

1	<i>INTRODUÇÃO</i>	6
1.1	Nanotubo de carbono	7
1.1.1	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas	9
1.1.2	Sínteses dos Nanotubos de carbono	9
1.2	O TiO ₂ no processo de degradação de moléculas orgânicas	10
1.3	Defensivos agrícolas	12
1.3.1	Sobre o Carbaril	13
1.4	Técnicas voltamétricas	14
1.4.1	Voltametria de pulso diferencial	14
1.4.2	Voltametria cíclica	16
1.5	Técnicas de Ultravioleta - Visível	17
2	<i>OBJETIVO</i>	18
3	<i>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</i>	18
3.1	Instrumentação e métodos	18
3.2	Tratamento ácido dos MWCNTs	19
3.3	Síntese dos nanocompósitos de TiO ₂ /MWCNT	19
3.4	Caracterização morfológica do composto	20
3.5	Caracterização eletroquímica	20
3.6	Caracterização fotoelétrica	21
4	<i>RESULTADOS E DISCUSSÕES</i>	21
4.1	Caracterização estrutural e morfológica	21
4.1.1	Microscopia	21
4.1.2	Energia dispersiva de raios-x	23
4.1.3	Difratometria de raio-X	24
4.2	Caracterização eletroquímica	26
4.2.1	Voltametria de pulso diferencial	26
4.3	Degradação do Carbaril com acompanhamento do UV	30
4.4	Caracterização da corrente fotoelétrica	33
5	<i>CONCLUSÕES</i>	35
6	<i>REFERÊNCIAS</i>	36

1 INTRODUÇÃO

A degradação do pesticida Carbaril é de grande importância devido ao seu descarte indiscriminado que pode causar a bioacumulação em alimentos, água de rios e lagos ou lençóis freáticos, com subsequente bioconcentração por toda cadeia alimentar. Nos seres humanos, a exposição ocupacional aguda e/ou crônica causa à inibição da atividade da enzima acetilcolinesterase no sangue, o que acarreta sérios efeitos neurológicos.

Na tentativa de resolver tais problemas ambientais, o dióxido de titânio vem sendo amplamente estudado no tratamento de poluentes orgânicos devido a sua característica fotocatalítica. Sendo um semicondutor e com um bandgap relativamente pequeno, o TiO_2 absorve a energia de fótons criando elétrons móveis e buracos os quais posteriormente migram para superfície e reagem degradando o poluente. O dióxido de titânio pode ser encontrado com diferentes estruturas cristalinas, no entanto, é na forma de anatase que o mesmo se apresenta mais fotocatalítico absorvendo comprimentos de onda próximo de 387 nm.

Neste trabalho o método sol-gel foi utilizado para sintetizar o dióxido de titânio junto ao nanotubo de carbono de paredes múltiplas. Essa mistura foi depositada sobre um substrato de titânio (eletrodo) pelo método dip-coating alternadamente com o aquecimento em forno.

Após confecção do eletrodo, a próxima etapa do trabalho passa a ser maximizar as propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio adequando as proporções de tetraisopropóxido de titânio (TiOP) utilizado na reação sol-gel. Além disso, outras variáveis como tempo de forno e número de camadas depositadas no processo dip-coating também devem ser otimizadas para garantir um melhor desempenho do material na degradação do Carbaril.

1.1 Nanotubo de carbono

Desde sua descoberta em 1991 [1], os CNTs têm despertado um grande interesse em diferentes aplicações, devido às suas características próprias como propriedades eletrônicas, grande resistência mecânica e suas propriedades químicas. Com uma força de tensão 100 vezes maior que a do aço, excelente condutividade térmica e elétrica os CNTs, hoje em dia, são um dos componentes mais comuns usados no desenvolvimento da nanotecnologia e vem sendo alvo de pesquisa em diversos ramos da indústria de alta tecnologia, além de diversos grupos de pesquisas em todo o mundo.

Os CNTs são formados por arranjos hexagonais de carbono dispostos em folhas de grafeno, que são enroladas em formato cilíndrico, como mostrado na Figura 1. Com diâmetro na ordem de nanômetros e comprimento variando de nanômetros e podendo chegar até a ordem de micrômetros.

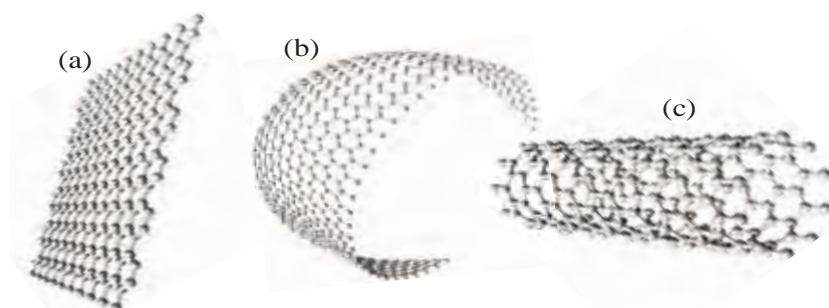


Figura1. Esquema de síntese dos nanotubos de carbono: (a) folha de grafeno, (b) fechamento da folha de grafeno e (c) nanotubo de carbono.

Estes cilindros são fechados como uma espécie de abóboda de carbono, onde esta abóboda de fechamento é o resultado da inclusão de pentágonos na estrutura hexagonal da parede de grafeno durante o processo de síntese [2].

Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de CNTs: os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) cuja sigla deriva do inglês *Single-Walled Carbon Nanotubes*, que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT), do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*, que compreendem um conjunto de três ou mais nanotubos concêntricos enrolados sobre si, como mostrados na Figura 2.

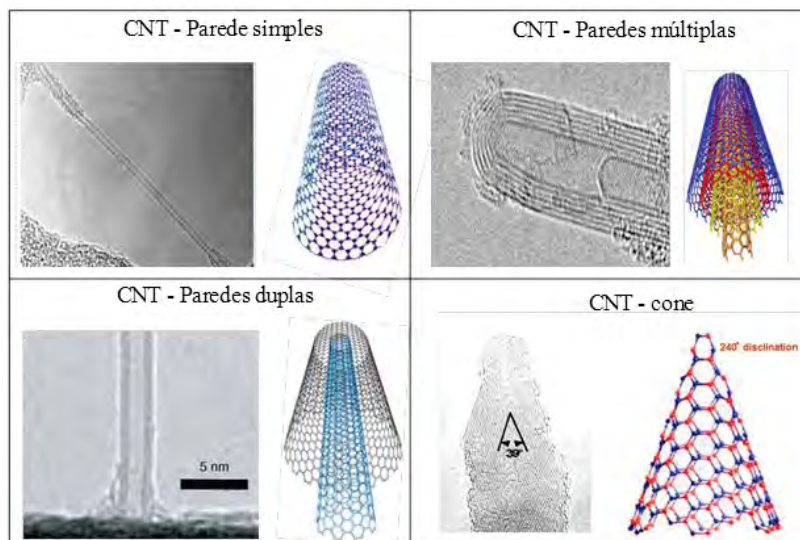


Figura 2. Diagrama e microscopias dos diferentes tipos de CNTs

Outros tipos de CNTs podem ser sintetizados tais como: nanotubos de carbono de paredes duplas, nanotubos de carbono alinhados, nanotubos de carbono em formato de cone (cup-stack), dentre outros, onde a formação destas estruturas são simplesmente variações das condições de síntese.

As propriedades eletrocatalíticas estão diretamente relacionadas ao tipo de transporte eletrônico presente nos CNTs. Alguns estudos [3,4] demonstraram que o transporte eletrônico nos CNTs pode ocorrer de forma balística, no plano basal.

Entretanto o aumento da velocidade no transporte eletrônico é devido à presença de grupos funcionais dispostos nos CNTs. Estes grupos estão localizados principalmente nos planos de borda, que surgem nos CNTs via tratamento em meio oxidante. Estes planos de borda encontram-se principalmente em defeitos presentes no corpo do tubo além das extremidades, chamada de “boca do tubo”. Desta forma, tanto a condução balística quanto a presença de planos de borda fornecem a estes materiais a capacidade de mediar à transferência de elétrons em reações com espécies em solução [5].

Assim, os CNTs atendem às principais características de um material, para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, que podem ser descritas como: alta velocidade na transferência eletrônica, alta área superficial e a presença de grupos funcionais que fazem com que os sensores baseados em CNTs sejam atrativos para serem modificados com diversos tipos de espécies.

1.1.1 Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) são usualmente utilizados devido ao seu baixo custo em comparação com os nanotubos de parede simples (SWCNT), os quais requerem um processo de fabricação mais complexo e custoso. Na Figura 3 são mostradas as primeiras observações dos MWCNT [6].

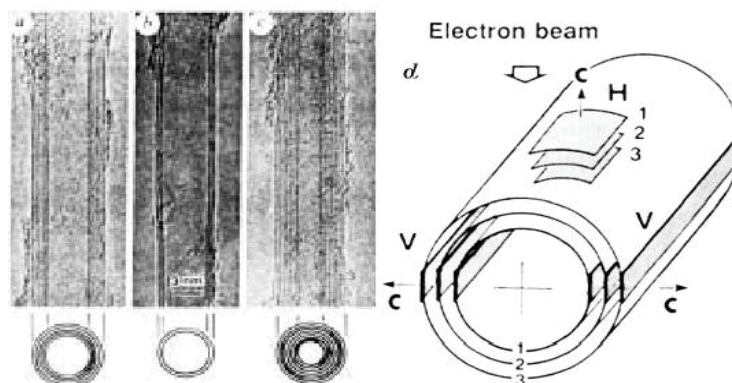


Figura 3. Observações de MWCNT com N tubos coaxiais e vários diâmetros internos (d_i) e externos (d_e). (a) $N = 5$, $d_i = 6,7$ nm, (b) $N = 2$, $d_e = 5,5$ nm e (c) $N = 7$, $d_i = 2,3$ nm $d_e = 6,5$ nm.

Os MWCNT são sintetizados a partir de cilindros concêntricos que estão em torno de uma cavidade central, comum, com espaçamento das camadas de 0,34 nm [6]. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro pode chegar de 100 à 1000 nm e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais.

1.1.2 Sínteses dos Nanotubos de carbono

Os CNTs podem ser sintetizados por diversos métodos: a síntese catalítica que utiliza metais de transição sobre suportes de sílica, alumina e zeólitas [7], a decomposição de monóxido de carbono em altas pressões e altas temperaturas [8], a erosão a laser [9], o método de pirólise em arco voltaico [10] e o método mais utilizado que é o da deposição por vapor químico (CVD). Esses processos apresentam o problema de produzir, paralelamente, o carbono amorfo, além da presença inevitável de partículas metálicas oriundas dos catalisadores. No entanto, a síntese catalítica e a CVD

possibilitam um maior controle das variáveis de síntese quando comparadas aos demais processos listados anteriormente. Com a otimização das condições de síntese, o método CVD apresenta alta eficiência na obtenção de grandes quantidades de nanotubos de boa qualidade e com baixo teor de impurezas [11]

1.2 O TiO_2 no processo de degradação de moléculas orgânicas

O dióxido de titânio (TiO_2) é uma ocorrência natural do óxido de titânio; também é conhecido como óxido de titânia ou titânio (IV). Na natureza, o TiO_2 existe em cinco formas diferentes, ou seja, rutilo, anatase, brookita, monoclínica e ortorrômbica. No entanto, as fases monoclínica e ortorrômbica são duas exceções encontradas apenas na Alemanha [12,13]. O rutilo parece ser a forma mais comum do TiO_2 , enquanto as formas anatase e brookita tendem a converter para a forma rutilo após aquecimento em altas temperaturas. O TiO_2 calcinado, especialmente na forma rutilo, é muito estável, insolúvel em água e moderadamente solúvel em ácidos concentrados e a quente[14].

O TiO_2 é bem conhecido por suas amplas aplicações em tintas, protetores solares, tratamento ambiental e de purificação [15,16,17]. Essas amplas aplicações são devido ao seu alto nível de fotocondutividade, disponibilidade imediata, baixa toxicidade, inércia, baixo custo, bem como a foto-eficiência e atividade. O TiO_2 tem atraído grande atenção de pesquisadores no campo de fotovoltaicos e fotocatalise desde que Fujishima e Honda descobriram pela primeira vez a habilidade do TiO_2 na hidrólise da água sob luz ultravioleta (UV). A estrutura cristalina do TiO_2 tem sido relatada como um dos fatores que afeta sua atividade fotocatalítica. A forma anatase do TiO_2 tem a melhor atividade fotocatalítica, seguido pela forma rutilo [18].

O TiO_2 pode utilizar a radiação UV natural da luz solar para fotocatalise, porque tem separação energética adequada entre suas bandas de condução e valência [19]. O gap de energia do TiO_2 (3,2 eV para o rutilo; 3,03 eV para anatase) é relativamente menor em comparação a outros semicondutores, tais como ZnO (3,35 eV) e SnO_2 (3,6 eV)²⁰. Portanto, o TiO_2 é capaz de absorver a energia dos fótons na região do UV próximo (<387 nm), conforme pode ser visualizado na Figura 4. A reação fotocatalítica é iniciada com a entrada de radiação igual ou maior do que o gap de energia do

semicondutor de interesse que causa excitação molecular e separação de cargas. Como resultado, os elétrons móveis e buracos serão gerados e migram para a superfície do semicondutor para fazer parte da reação fotocatalítica [21]

A atividade fotocatalítica dos vários tipos do TiO_2 , tais como filme de TiO_2 [22], pós de TiO_2 [23], nanotubos de TiO_2 [24], suportados [25,26,27] e dopados com TiO_2 [28,29] foram avaliados na degradação de corantes e/ou compostos fenólicos sob irradiação de luz. Resultados desses estudos mostraram que TiO_2 foi eficaz para remoção de corantes e compostos fenólicos de soluções aquosas.

Suspensões aquosas contendo surfactantes e partículas de TiO_2 (anatase) também foram testadas na presença de luz solar para acelerar a degradação do Carbaryl. Os resultados foram promissores, demonstrando que a suspensão foi eficiente em mineralizar o pesticida em CO_2 , NO_3^- e NH_4^+ [30].

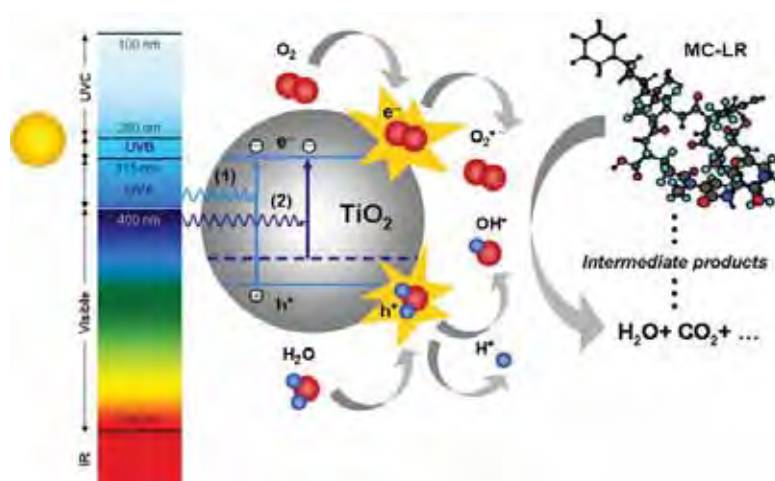


Figura 4: Representação esquemática da ação fotocatalítica de TiO_2 sob irradiação UV [21].

1.3 Defensivos agrícolas

Com o contínuo aumento da população mundial, a crescente demanda por alimentos induz a busca por meios de produção mais eficientes. Nas plantações, as pragas (animais, insetos, fungos ou mesmo plantas) constituem uma ameaça, pois diminuem a qualidade e a quantidade dos alimentos produzidos. Assim, para atender a necessidade cada vez maior da produção, essas pragas são intensamente combatidas com os defensivos agrícolas, também conhecidos como agrotóxicos ou pesticidas.

Segundo a IUPAC [31], o termo pesticida, defensivo agrícola ou agrotóxico é uma substância ou mistura de substâncias que podem prevenir qualquer praga que interfira na produção, processamento, armazenamento, estocagem de alimentos, produtos agrícolas ou produtos derivados da madeira.

Os agrotóxicos ou defensivos agrícolas são divididos em diferentes classes, como pesticidas, herbicidas, inseticidas, fungicidas, acaricidas, etc. Inicialmente, os compostos organoclorados (como o BHC – benzeno hexaclorado) foram extensivamente utilizados como defensivos agrícolas. Contudo, esses compostos são altamente tóxicos, além disso, são muito persistentes no meio ambiente, o que gerou bioacumulação de BHC e seus derivados em solos, mananciais e lençóis freáticos. Desse modo, os compostos hexaclorados foram proibidos e substituídos por outras classes de agrotóxicos, como: organofosforados (paration e fenitrothion), piretróides (deltametrina e cipermetrina) e os carbamatos (Carbaril, metomil e carbofuran). Os organofosforados e carbamatos possuem persistência muito menor no meio ambiente, porém são muito mais tóxicos que os organoclorados. Estudos indicam que a exposição a pesticidas está associada, em longo prazo, com vários problemas de saúde como distúrbios respiratórios, problemas de memória, afecções cutâneas, câncer, dentre outros [32]. Assim, para se produzir cada vez mais alimentos, se faz necessário o uso cada vez maior de defensivos agrícolas, o que torna um risco inerente à saúde humana e ao meio ambiente. Dessa forma, o monitoramento e o tratamento destas substâncias passam a ser muito importante. Neste trabalho, são propostas metodologias eletroanalíticas para promover a degradação do defensivo agrícola Carbaril.

1.3.1 Sobre o Carbaril

Carbamato é uma das classes de pesticida mais utilizada mundialmente, devido à sua alta atividade inseticida e a baixa persistência no solo [33]. O Carbaril (1-naftil metilcarbamato) é um pesticida de amplo espectro utilizado para controlar mais de cem espécies de insetos e também é usado como moluscicida e acaricida.

O Carbaril é principalmente utilizado como defensivo agrícola em gramados, plantas ornamentais, árvores, silvicultura e até mesmo em animais [34]. No Brasil, segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) [35], o Carbaril é aplicado a quatorze culturas como: frutas (tomate, banana, maçã e pêsego), legumes (batata, pepino e cebola) e hortaliças (couve e repolho). Considerado um pesticida de curta duração no ambiente, o modo de ação do Carbaril em vertebrados e insetos é baseado na inibição da atividade da enzima acetilcolinesterase (AChE), que, no organismo, hidrolisa a neurotransmissora acetilcolina, que é o responsável pela transmissão de impulsos nervosos [36].

O uso indiscriminado de Carbaril pode causar a sua bioacumulação em alimentos, água de rios e lagos ou lençóis freáticos, com subsequente bioconcentração através de toda cadeia alimentar. Nos seres humanos, a exposição ocupacional aguda e/ou crônica foi observada causando a inibição da atividade da enzima colinesterase no sangue, o que acarretou sérios efeitos neurológicos, náuseas, vômitos, coma, insuficiência respiratória e morte. Os limites máximos de resíduos (MRL) de pesticidas nos alimentos, água e amostras vegetais são regulados por agências governamentais na maioria dos países. Entretanto, a IUPAC [37] relata que os MRL de Carbaril em diferentes amostras de águas (residuais, potável, de superfície, marinha, manancial e de poço), que são determinados por diferentes agências governamentais, podem variar de 50,0 a 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Assim, a determinação sensível e rápida desses compostos é de suma importância para a prNoteção ambiental e para a saúde humana.

Rao et al. [38] relataram a oxidação direta do Carbaril sobre eletrodo de BDD, em um potencial de +1,45 V vs. Ag/AgCl. Essa oxidação, da molécula de Carbaril é proveniente da oxidação do grupo amida da cadeia lateral da molécula de Carbaril 100, como pode ser visto no mecanismo da Figura 5.

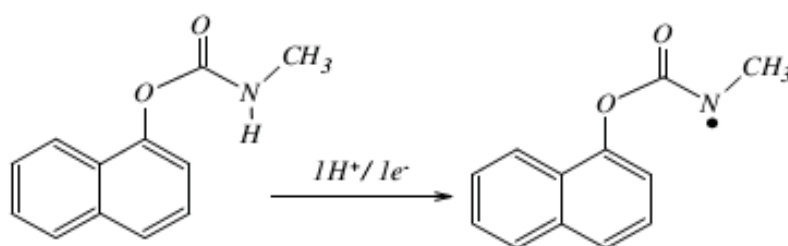


Figura 5: Mecanismo de oxidação eletroquímica do Carbaril [38].

1.4 Técnicas voltamétricas

O conjunto de técnicas voltamétricas está sendo cada vez mais utilizado nas mais diversas áreas do conhecimento com o objetivo de se obter informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias. Estudos de processos de oxidação e redução em vários meios de adsorção em superfícies e de mecanismos de transferência de elétrons exemplificam algumas das aplicações das técnicas [39].

Uma grande vantagem destas técnicas consiste na possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra sem necessidade de etapas de pré-purificação ou de separações prévias [40]. Estas vantagens, aliadas ao curto tempo na realização das análises ao baixo custo da instrumentação e dos materiais utilizados, se comparados às técnicas cromatográficas e espectroscópicas, e à alta sensibilidade que as técnicas electrocatalíticas apresentam em relação à presença de interferentes fizeram com que elas fossem cada vez mais intensamente utilizadas [41].

1.4.1 Voltametria de pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial (DPV), a instrumentação foi desenvolvida de tal modo que as medidas de corrente e aplicações de potencial fossem realizados em intervalos de tempo muito pequenos [42]. Pulsos de igual amplitude são aplicados sobre uma rampa linear de potencial, a corrente é medida imediatamente antes de o pulso ser aplicado e no final do pulso. Essas correntes são subtraídas, já que a primeira é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradaica

mais a capacitiva. A variação de corrente é graficada em função do potencial, gerando uma curva de formato gaussiano, como mostrado na Figura 6B. Essa técnica é mais sensível, pois possibilita a minimização da contribuição da corrente capacitiva no sinal obtido, devido á tomada de corrente na forma diferencial.

Antes de se realizar uma análise, a escolha dos parâmetros deve ser feita. Um deles, na DPV, é o valor da amplitude do pulso a ser usada. Geralmente são escolhidos valores entre 10 e 100 mV. A escolha da amplitude deve ter uma relação entre o aumento da sensibilidade e da perda da resolução. Outro parâmetro importante a ser escolhido é a velocidade de varredura. Velocidades de varreduras muito maiores que 10 mV s^{-1} podem levar à má definição do pico. Nesse caso, haveria perda de resolução, pois não haveria registros de corrente em pontos importantes dos picos voltamétricos ou, até mesmo, esses picos poderiam não ser registrados [39].

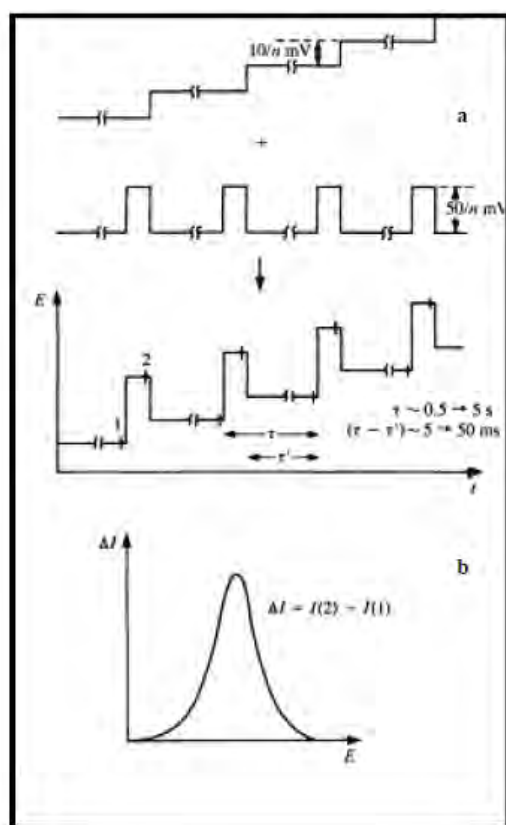


Figura 6: DPV: a) Esquema de aplicação de potenciais (algumas vezes sobrepostos sobre uma rampa ao invés de uma escada b) Modelo esquemático do voltamograma resultante.

1.4.2 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica importante e amplamente empregada. Embora a VC não seja utilizada com frequência na análise quantitativa, ela encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação e na observação e acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos. A técnica de VC baseia-se em uma varredura triangular, na qual o potencial varia linearmente com a variação de tempo, conforme apresentado na Figura 7 [31].

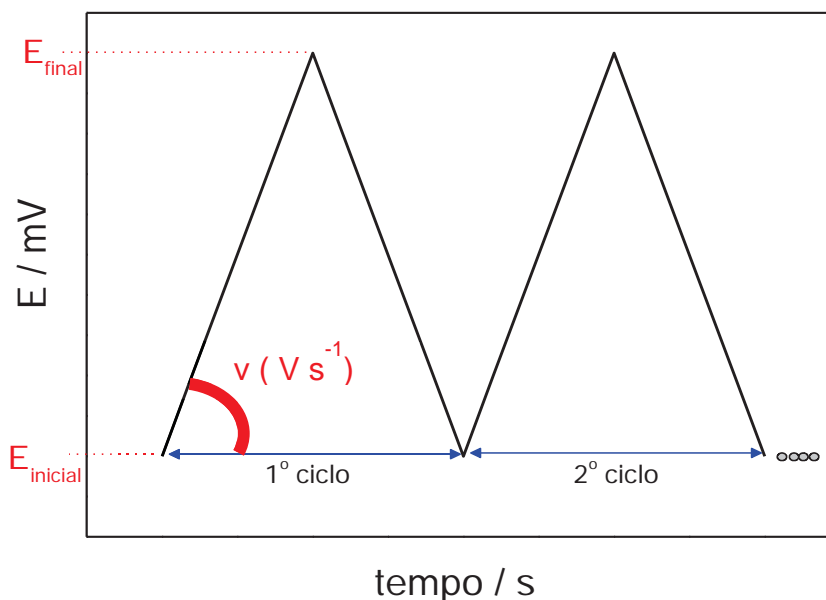


Figura 7: Esquema de aplicação de potencial em função do tempo na voltametria cíclica.

A varredura começa no potencial E_{inicial} que é variado até um potencial de vértice E_{final} , e retorna para o potencial E_{inicial} fechando um ciclo. Esse processo pode-se repetir dependendo do número de ciclos desejados. Na VC a tangente do ângulo formado entre o potencial e o tempo fornece a velocidade de varredura. Um voltamograma é apresentado na forma de corrente em relação ao potencial. Neste caso, a corrente é amostrada em cada tempo da onda triangular.

1.5 Técnicas de Ultravioleta - Visível

A espectroscopia molecular ultravioleta-visível contempla a absorção da radiação eletromagnética em comprimentos de onda que variam de 160 a 780 nm. Por meio de medidas da absorbância ou transmitância é possível fazer a determinação quantitativa de uma infinidade de substâncias orgânicas e inorgânicas [39].

A absorbância e a transmitância podem ser determinadas através da equação de Lambert Beer [39]:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Onde: - A é a absorbância, T é a transmitância, P_0/P é a relação entre a potência que incide e a que sai da cubeta, ϵ é o coeficiente de absorvidade molar, b a distancia do caminho ótico e c a concentração da espécie.

A equação de Beer mostra claramente que existe uma relação quantitativa entre a forma com que a potencia do feixe incidente diminui ao passar por um caminho ótico contendo um analito a uma determinada concentração.

No entanto, alguns cuidados devem ser tomados levando em consideração que a Lei de Beer pode assumir alguns desvios, principalmente quando se trabalha com soluções com concentrações acima de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ou em situações em que ocorre associação ou dissociações de moléculas absorventes. Desvios também podem ocorrer em situações em que o solvente acaba reagindo com o analito gerando uma absorção em quantidade e comprimento de onda não esperados [39].

2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é sintetizar e caracterizar um eletrodo de titânio modificado com Ti_xO_y -MWCNT e verificar a sua eficiência fotocatalítica na degradação do pesticida Carbaril.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação e métodos

Experimentos de voltametria de pulso diferencial (DPV) foram realizados utilizando um sistema eletroquímico Autolab PGSTAT30 (Eco Chemie, Utrecht, Holanda), equipado o software GPES (Eco Chemie, Utrecht, Holanda). A célula eletroquímica foi montada usando um sistema convencional de três eletrodos: eletrodos de Titânio modificado com TiO_2 /MWCNT como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência e uma placa de Pt como eletrodo auxiliar. Todos os experimentos foram realizados à temperatura controlada (25 ± 1 °C). Os experimentos de DPV foram realizados em solução de tampão PBS (Phosphate Buffer Solution) pH6, com amplitude de pulso de 100 mV, incremento de potencial de 2 mV, velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, ao longo de um intervalo relevante potencial.

Após a otimização do eletrodo de TiO_2 /MWCNT, testes quantitativos da degradação do Carbaril foram realizados utilizando o ensaio UV-Vis com o equipamento JASCO V-630. Optou-se por varrer uma faixa de comprimento de ondas variando de 190 a 400 nm, já que é constatado que o Carbaril apresenta um pico de absorção em comprimentos próximo ao de 220 nm [21]. Nesses experimentos, amostras da solução são colhidas para análise em UV-Vis a cada quinze minutos, sendo que a duração total da eletrólise é de uma hora.

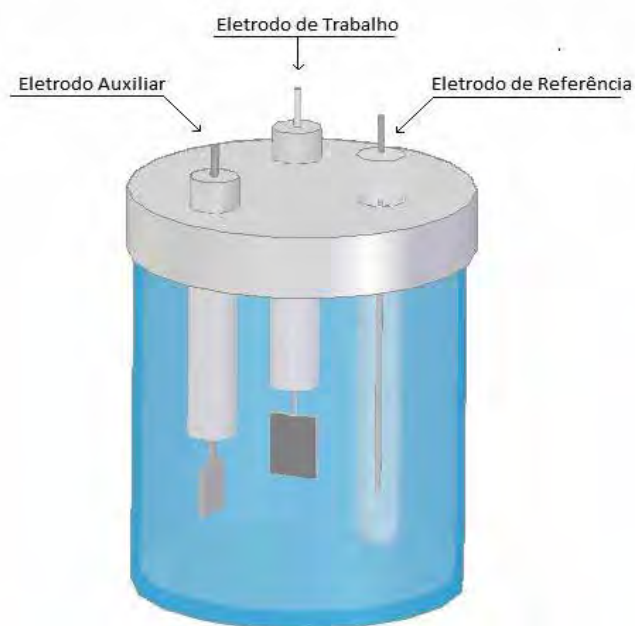


Figura 8: Esquema de célula convencional

3.2 Tratamento ácido dos MWCNTs

Uma mistura constituída de 700 mg de MWCNT e 500 mL de solução 1:3 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ foi agitada por 12 horas, a fim de promover a funcionalização dos MWCNT. Após, a mistura foi filtrada em filtro de membrana Millipore Nylon de 0,45 μm . Os MWCNTs resultantes foram continuamente lavados com água ultrapura e secos em estufa a vácuo por 12 horas a 70 °C.

3.3 Síntese dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$

Inicialmente foi preparado o gel de TiO_2 pelo método sol-gel catalisado em meio ácido, nas condições já utilizadas e otimizadas na literatura [43]. Para isso 1,5 mL de tetraisopropóxido de titânio juntamente com o MWCN foram diluído em 20 mL de álcool isopropílico P.A. sob agitação em ultrassom por 30 min. Em seguida foi adicionado 12,5 μL de HCl concentrado para favorecer a formação do dióxido de titânio. A solução foi mantida em agitação constante à 60°C até a formação de um gel homogêneo.

O gel obtido foi então depositado sobre a superfície de folhas de Ti pelo método de “dip-coating”. Dessa forma, o eletrodo de titânio é imerso no gel e deixado por 5 min no forno a 400°C. Esse processo é repetido por 25 vezes devido à obtenção de melhores propriedades catalíticas com essa quantidade de deposições.

Por fim, os filmes obtidos são posteriormente tratados termicamente a 400° C durante 1 hora para a formação do TiO₂/MWCNT. A temperatura de 400° C foi adotada para favorecer a formação da fase anatase do TiO₂, pois a mesma apresenta melhores propriedades fotocatalíticas [44]. Esta temperatura não afeta os nanotubos de carbono que segundo a literatura são estáveis até cerca de 2000° C [45].

3.4 Caracterização morfológica do compósito

A caracterização morfológica do compósito TiO₂/MWCNT foi realizada utilizando as técnicas de difração de raios-X, dispersão de raios-X (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por meio da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG) .

3.5 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica neste trabalho foi realizada utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial. Nesse procedimento verificou-se a resposta do eletrodo de TiO₂-MWCNT/Ti perante a aplicação de potenciais que variavam entre 0,75V até 1,75V. Através da comparação das correntes de pico e seus respectivos potenciais de oxidação foi possível otimizar o eletrodo de trabalho. Dessa forma houve uma maior viabilidade para realizar, posteriormente, uma caracterização fotoelétrica do eletrodo.

3.6 Caracterização fotoelétrica.

A caracterização fotoelétrica foi realizada utilizando somente uma face do eletrodo na qual incide luz diretamente e isolando a outra face que não recebe luz diretamente, pois dessa forma pode-se comparar a eficiência do eletrodo na degradação do pesticida com e sem a presença de luz solar.

A fonte de xenônio foi escolhida para produzir todos os comprimentos de ondas (luz branca). A potência da luz ao incidir a solução era de 1,7 W, e ao sair era de 0,2W, sendo que a temperatura da solução foi mantida a 25°C.

Um segundo teste fotoelétrico também foi realizado ligando e desligando a luz a cada 100 segundos para verificar o comportamento da corrente fotoelétrica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização estrutural e morfológica

4.1.1 Microscopia

A caracterização morfológica do compósito MWCNT/Ti_xO_y foi avaliada utilizando os microscópios FEG-SEM e MEV. Na Figura 9 (A) pode se observar que os MWCNT estão dispersos por todo o substrato, porém, de forma não homogênea. Além disso, na Figura 9 (a) os nanotubos apresentaram um raio médio de aproximadamente 80 nm.

O compósito feito pelo método sol-gel pode ser observado na Figura 9 (b). Como se pode notar, os óxidos de titânio se apresentam em forma de grandes placas nas quais os nanotubos estão dispersos também de forma não homogênea. A interface entre os dois componentes pode ser observada em detalhes na Figura 10, onde se tem uma ampliação de 4 nm da escala.

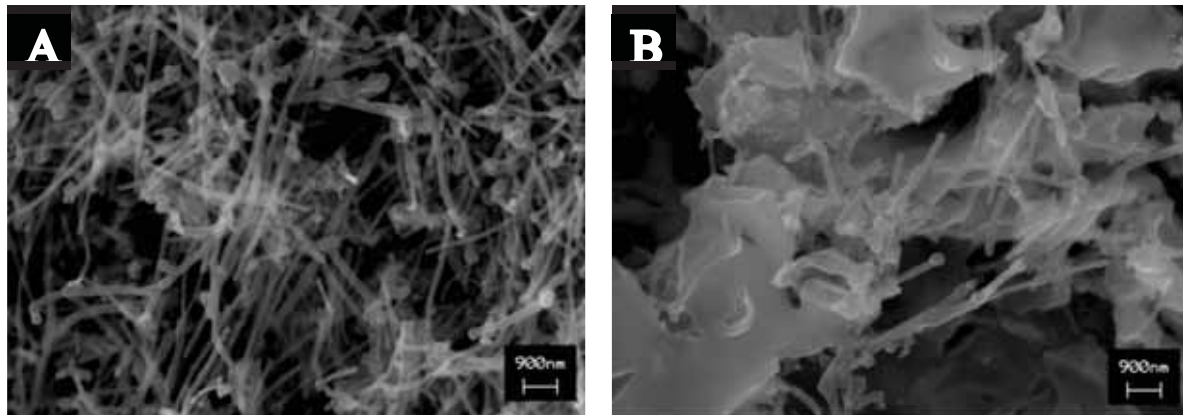


Figura 9: Microscopia do tipo MEV para (a) MWCNT e (b) MWCNT/TiO_y

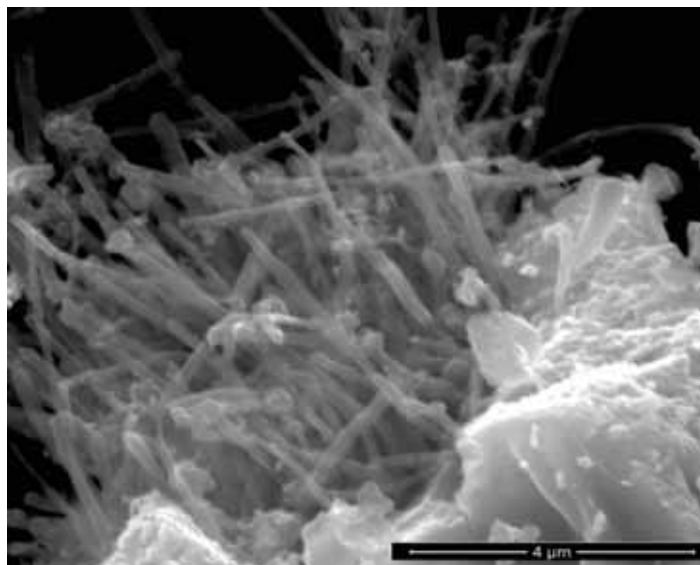


Figura 10: Microscopia do tipo FEG-SEM para MWCNT/TiO_y

Com as imagens obtidas pode se notar que diferentes quantidades de TiOP adicionadas durante síntese sol-gel acabam ocasionando mudanças na microestrutura do compósito.

Tais mudanças são facilmente notadas comparando-se as Figuras 11 (a) e 11 (b). Pode-se observar que quanto menor a quantidade de TiOP menor também será a quantidade de placas de óxidos de titânio e, ao mesmo tempo, nota-se que a rede de nanotubos torna-se cada vez mais exposta na superfície.

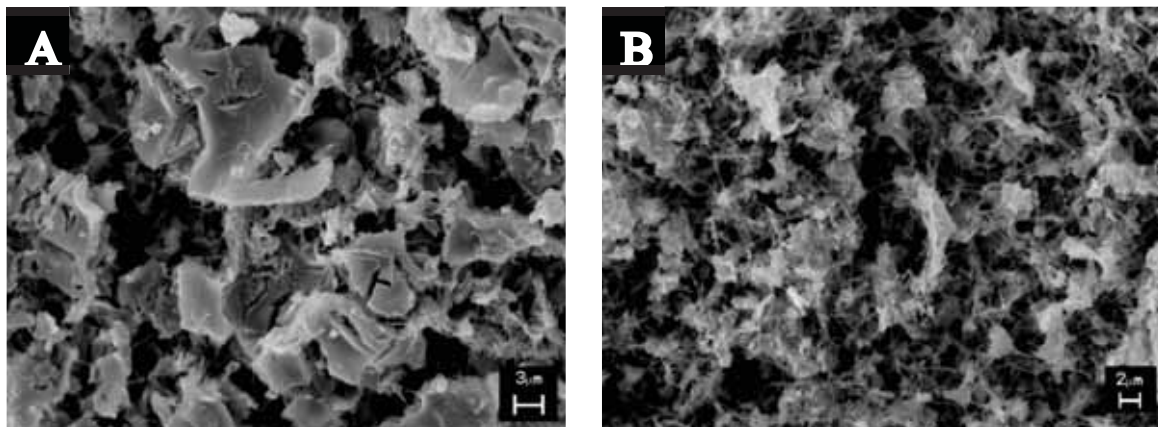


Figura 11: Microscopia do tipo MEV para (a) MWCNT/TiO₂ 1.5ml e (b) MWCNT/TiO₂ 0.5 ml

4.1.2 Energia dispersiva de raios-x

Com a finalidade de confirmar os produtos obtidos por meio da síntese sol-gel, experimentos de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) foram realizados e os espectros são mostrados na Figura 11. Conforme esperado, nesse experimento identificou-se a presença dos elementos carbono, oxigênio e titânio, sendo este último o qual se apresentou em maiores quantidades.

Nesse experimento foi necessário utilizar um substrato de platina no lugar do eletrodo de titânio, pois desse modo conseguimos descartar a possibilidade do substrato de titânio influenciar na quantidade percebida desse mesmo elemento. Dessa forma, também era de se esperar que o EDX da amostra apresentasse alguns picos referentes ao elemento platina, conforme pode ser observado na Figura 12 e na Tabela 1.

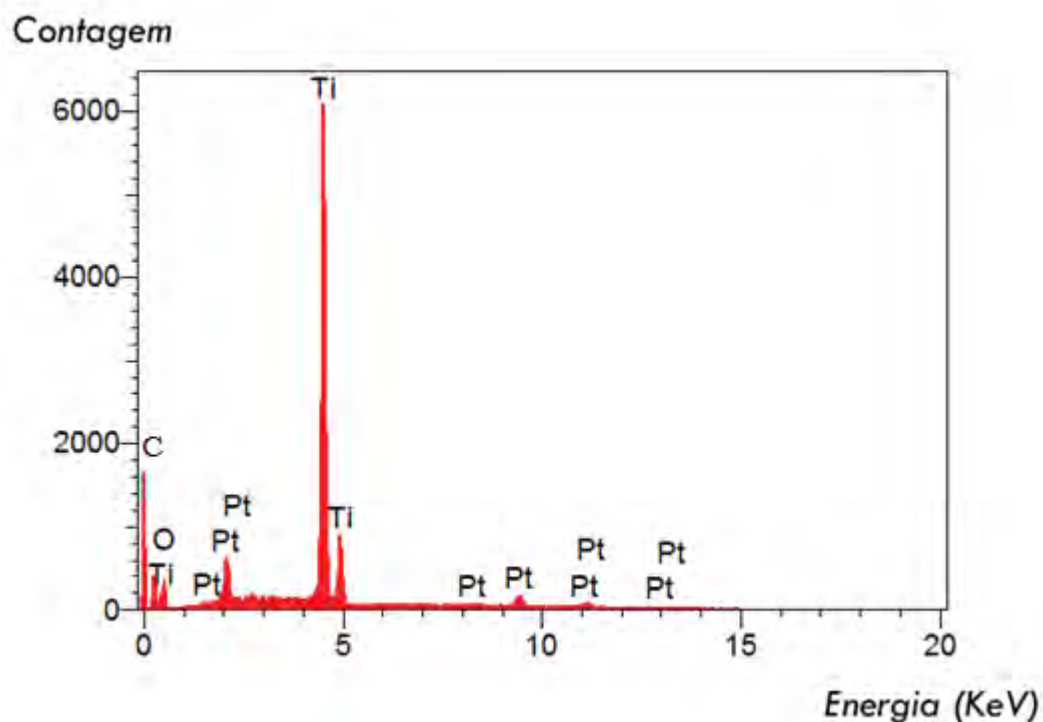


Figura 12: Espectros de EDX do compósito utilizado substrato de platina.

Tabela 1: Porcentagens atômica e porcentagem dos elementos encontrados no EDX.

Espectro do elemento	Elemento	Atômico
Tipo	%	%
C K ED	12,29	26,79
O K ED	25,94	42,43
Ti K ED	54,56	29,81
Pt M ED	7,21	0,97
Total	100,00	100,00

4.1.3 Difratometria de raio-X

A Figura 13 mostra o padrão de DRX (Difração de raio-X) para o compósito de nanotubo de carbono com óxidos de titânio. O banco de dados da Comissão Mista de Normas de difração de pó (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-JCPDS)

foi utilizado para avaliar a resposta DRX. Após a análise é evidente que os picos de difração são uma resposta combinada de nanotubos de carbono, uma mistura de metal de titânio e fases de óxido de titânio. Refinamento Rietveld foi aplicado para os difratogramas de raio-X do compósito para uma análise mais detalhada da composição das fases de óxido de titânio. Na Tabela 2 é apresentada a descrição da cristalografia de materiais de referência que foram usados como parâmetros para fornecer as atribuições de grupos espaciais e dados de entrada iniciais para as células unitárias. O detalhe da Figura 13 apresenta os gráficos finais após refinamento Rietveld.

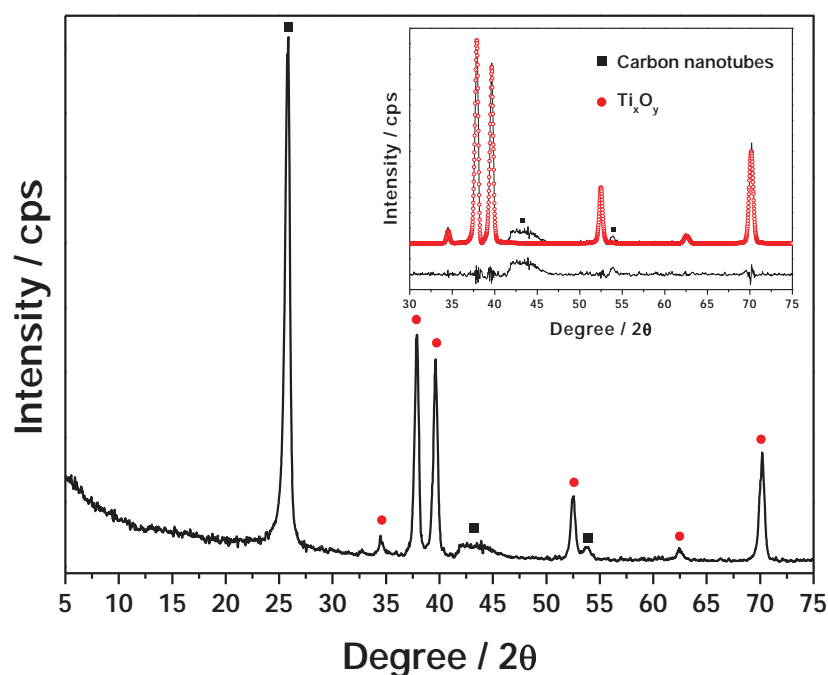


Figura 13: Os padrões de DRX do eletrodo de Ti_xO_y -CNT/Ti. Os picos do nano tubos de carbono são representados por ■ e a mistura de titânio e óxido de titânio é representado por ● (para composição detalhada ver Tabela 2).

A Tabela 2 apresenta as fases e as porcentagem relativas a mistura de Ti e óxidos de titânio. Surpreendentemente, as fases rutila e anatase não foram identificadas na mistura de óxidos de titânio. A ausência dessas fases pode ser explicada pela presença de nanotubos de carbono na síntese. Espera-se que o TiO_2 seja formado inicialmente, uma vez que o método de sol-gel foi utilizado para preparar óxidos de titânio. No entanto, durante o tratamento térmico a 400 ° C, o TiO_2 , na presença de

nanotubos de carbono, é reduzido para a mistura de baixa valência de Ti e óxidos apresentados na Tabela 2. Com base neste resultado e para maior conveniência, o composto sintetizado foi designado como Ti_xO_y -CNT/Ti.

Tabela 2 – Estruturas cristalinas e quantificação das fases identificadas no compósito Ti_xO_y -MWCNT/Ti.

Fase	Estrutura Cristalina	Grupo espacial	Parametros da Celula (Å)	Fase %	PDF-#
Ti	Hexagonal	P63/m m c	a=b=2.951, c=4.683	64.3	44-1294
$TiO_{0,325}$	Hexagonal	P63/m m c	a=b=2.970, c=4.775	2.2	73-1581
Ti_3O	Trigonal/romboedral	P-3 1c	a=b=5.1411, c=9.5334	10.2	73-1583
Ti_6O	Trigonal/romboedral	P 3 1c	a=b=2.95, c=4.686	23.3	72-1471

4.2 Caracterização eletroquímica

4.2.1 Voltametria de pulso diferencial

Em uma das etapas de otimização do eletrodo, buscou-se identificar a quantidade ótima de tetraisopropóxido de titânio utilizado durante a síntese sol-gel. Dessa forma, todos os experimentos de voltametria de pulso diferencial (DPV) foram realizados utilizando a solução tampão PBS pH 6,0 contendo o pesticida Carbaril a uma concentração de $9,04 \text{ molL}^{-1}$.

Conforme se pode notar na Figura 14, todas as curvas apresentam apenas um processo de oxidação que ocorre próximo ao potencial de +1,25V. Esse processo é típico da reação de oxidação do nitrogênio presente nas moléculas de carbamato quando se trabalha em potenciais elevados [34].

Ainda analisando a Figura 14, observa-se que adições de TiOP a partir de 0,5 ml começam a tornar a resposta do eletrodo mais catalítica, pois os picos de oxidação do pesticida começam a ocorrer em potenciais cada vez menores. Em 1,5 ml de adição nota-se uma excelente resposta do eletrodo, pois é onde se tem o maior pico de corrente anódica (0,44 mA) e, ao mesmo tempo, um menor potencial de oxidação (1,26 V). No entanto, fica evidente que uma nova adição, agora com 2,0 ml, torna o eletrodo menos sensível devido a uma diminuição da corrente de pico (0,12 mA).

Dessa forma, adotou-se a quantidade de ótima de 1,5 ml de tetraisopropóxido de titânio para todas as demais sínteses.

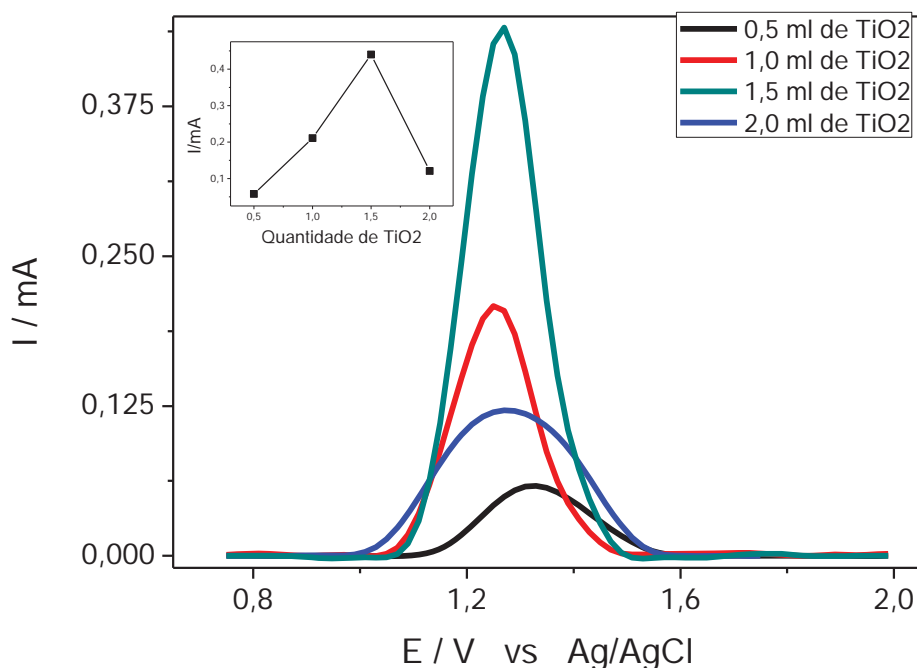


Figura 14: Voltamogramas de pulso diferencial em solução de tampão PBS pH 6 para eletro-oxidação de $9,04 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Carbaril utilizando os eletrodos de titânio modificados com o composto.

Outro fator a ser considerado para um melhor desempenho do eletrodo é o número de camadas depositadas sobre o mesmo durante o processo dip coating. Para tal, um novo estudo utilizando a DPV foi realizado nas mesmas condições já descritas anteriormente.

Na Figura 15 é possível observar que a sensibilidade do eletrodo à oxidação do Carbaril aumenta com o número de camadas depositadas. Entretanto, ao atingir o número de 25 camadas a corrente de pico anódica praticamente não se altera mais. Essa saturação provavelmente ocorre devido ao fato de que quanto maior a quantidade de camadas maior também será a porosidade do material o que compromete, conseqüentemente, a condutividade dessas camadas mais externas.

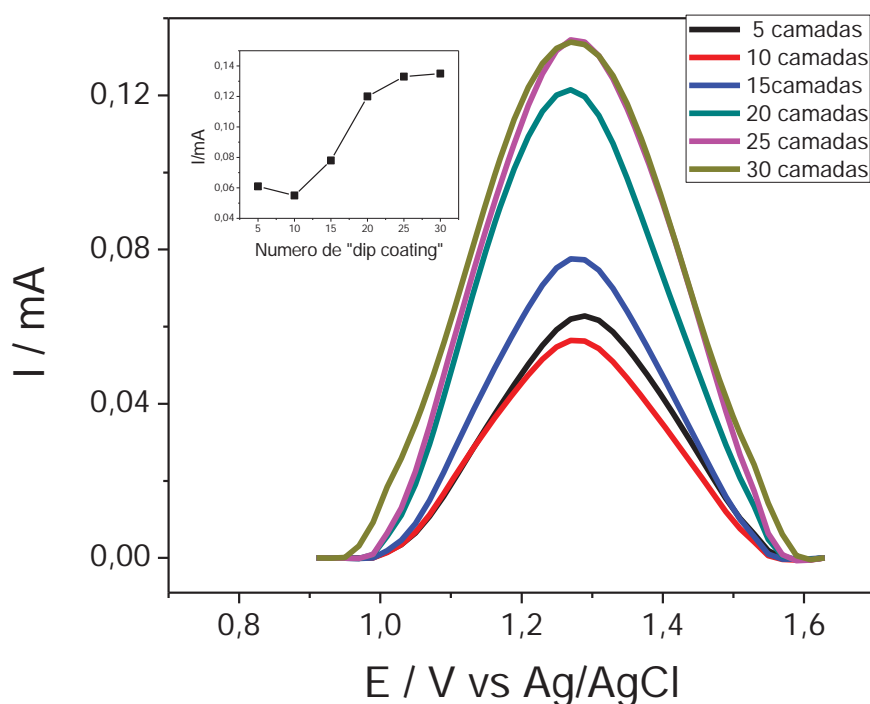


Figura 15: Voltamogramas de pulso diferencial em solução de tampão PBS PH 6 para eletro-oxidação de $9,04 \times 10^{-4}$ mol.L-1 de Carbaril utilizando o eletrodos de titânio modificados com o compósito $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ contendo diferentes camadas de "dip coating". O detalhe mostra a variação da corrente de pico anódica em relação ao número de "dip coating".

Também se estudou o tempo de forno em que o eletrodo foi submetido após o processo dip coating. Conforme pode ser observado na Figura 16, não existe um ganho no desempenho do eletrodo com o aumento do número de horas em forno. Desse modo, o tempo de forno escolhido foi o de 1 hora já que desse modo o eletrodo pode ser produzido mais rapidamente e ainda com um menor consumo de energia elétrica.

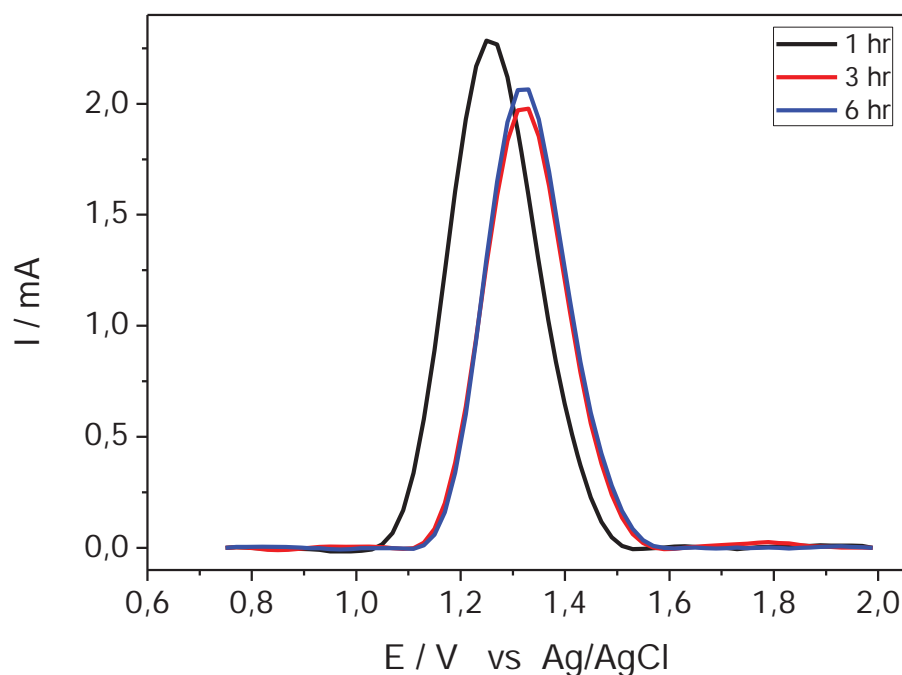


Figura 16: Voltamogramas de pulso diferencial em solução de tampão PBS pH 6 para eletro-oxidação de $9,04 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de Carbaril utilizando os eletrodos de titânio modificados com o composto TiO₂/MWCNTs variando o tempo de forno para o tratamento térmico.

Após concluir a etapa de otimização, o eletrodo TixOy-MWCNT / Ti foi comparado com o eletrodo de Ti / MWCN e também com o eletrodo de Ti sem modificações, conforme pode ser observado na Figura 17.

Nota-se que o eletrodo de Ti sem modificações (curva a) praticamente não apresenta sinal referente a eletro oxidação do Carbaril. Isso se deve a passivação da superfície do eletrodo de Ti decorrente da formação de uma camada de óxido de titânio que se forma durante a aplicação de potencial na faixa estudada (0,75V - 1,75V).

Comparando o eletrodo de Ti / MWCN (curva b) com o eletrodo Ti / TixOy-MWCNT (curva c), nota-se que o potencial do processo de oxidação praticamente não se altera, no entanto, o eletrodo modificado com TixOy-MWCNT possui uma corrente de pico 4 vezes maior em relação ao eletrodo modificado com apenas MWCN.

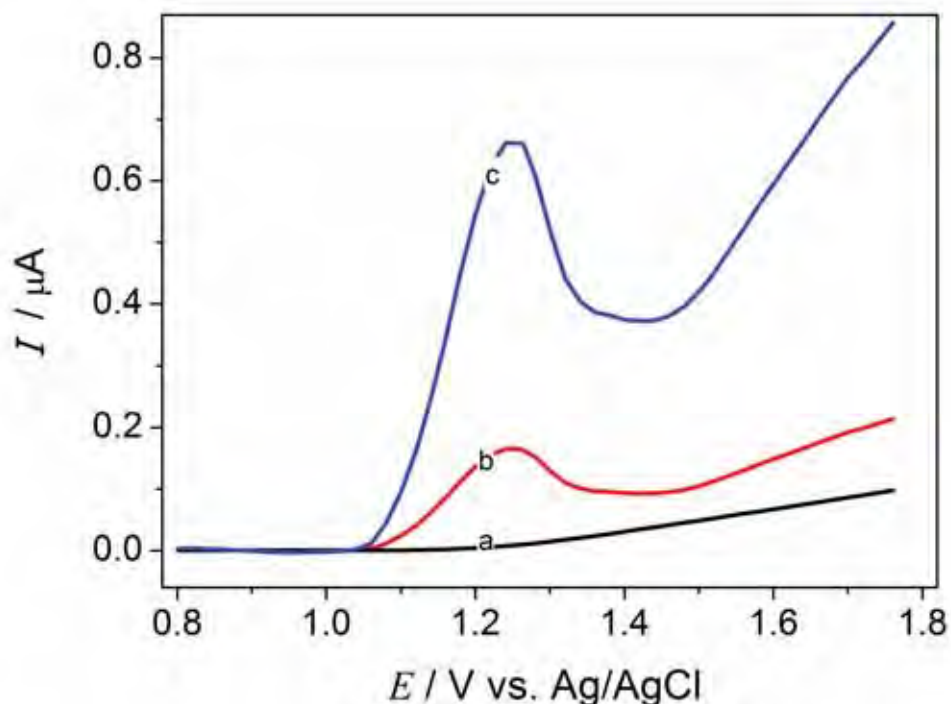


Figura 17: Experimentos de DPV para o eletrodo de titânio (a), eletrodo de titânio modificados com MWCNT (b) e com $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-MWCNT}$ (c) para eletro-oxidação de $9,04 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$ de Carbaril.

4.3 Degradação do Carbaril com acompanhamento do UV

Com o intuito de avaliar o efeito do compósito $\text{MWCNT-Ti}_x\text{O}_y$ para eletro-oxidação do Carbaril, foram realizados estudos de cronoamperometria monitorados com UV-vis. Com base nos estudos de DPV, o potencial aplicado na cronoamperometria foi de +1,5 V durante 60 minutos em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão PBS pH 6.0 contendo $50,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Carbaril. A Figura 18 mostra o espectro de UV-vis para eletro-oxidação do Carbaril antes e após 60 minutos de eletrolise utilizando o compósito desenvolvido. Analisando o espectro a 220 nm, observa-se uma queda significativa da absorbância, portanto, segundo os conceitos da lei de Lambert Beer, pode-se concluir que após a eletrólise a concentração molar do pesticida na solução diminuiu consideravelmente.

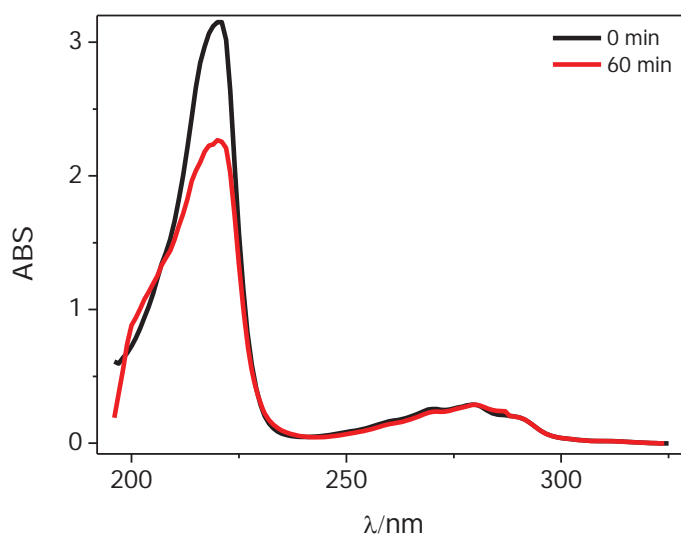


Figura 18: Espectro UV-vis obtido com a degradação do Carbaril. O decaimento do pico em 220 nm sugere a ocorrência da queda da concentração do pesticida em relação a sua concentração inicial de 50 μM utilizando o eletrodo de TixOy-MWCNT/Ti.

A eficiência da degradação do Carbaril também foi testada para os eletrodos de Ti e Ti/MWCNT. A Figura 19 mostra a variação da concentração de Carbaril durante o tempo de eletrólise. Esses experimentos foram monitorados através de medições de absorção de UV-vis à 220 nm. Este comprimento de onda corresponde ao valor máximo da absorvidade molar do Carbaril ($\epsilon = 82696 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [46].

Os eletrodos de Ti e MWCNT / Ti exibiram menores porcentagens de degradação, ou seja, apenas 25,4% e 35,5%, respectivamente. Entretanto, utilizando o composto Ti/MWCNT-TixOy houve a degradação de 57,6% do Carbaril inicial (50 μM), ou seja, a concentração final do Carbaril calculada pela lei de Lambert-Beer foi de 21,2 μM .

De acordo com as medições de DPV, material proposto neste trabalho exibiu o maior valor de corrente de pico para o processo de oxidação Carbaril e, conseqüentemente, a maior porcentagem de redução na concentração de Carbaril.

Com base nos resultados já demonstrados anteriormente, uma possível explicação para o melhor desempenho eletroquímico do eletrodo MWCNT-TixOy / Ti é a melhoria da baixa condutividade dos óxidos de titânio promovida pelo contato com a

rede de MWCNT [47]. A rede de MWCNT facilita a transferência de elétrons entre as moléculas de Carbaril absorvidas e o substrato, tornando o material ainda mais catalítico.

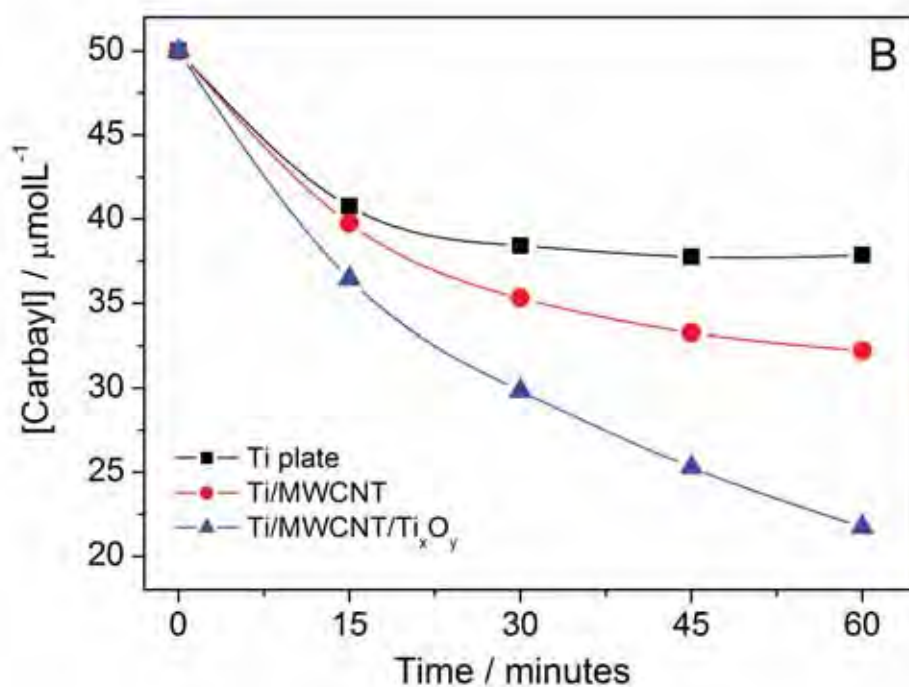


Figura19: Curvas de degradação de Carbaril a partir de uma concentração inicial de 50 μM no comprimento de onda de 220nm e aplicando potencial de +1,5V obtidas para os eletrodos de Ti (—■—), MWCNT/Ti(—●—) e Ti_xO_y-MWCNT/Ti (—▲—)

Tabela 3: Porcentagem de degradação utilizando diferentes eletrodos.

Eletrodo	Degradação de Carbaril (%)
Ti	25,4
MWCNT/Ti	35,5
Ti _x O _y -MWCNT/Ti	57,6

Na Figura 20 pode-se observar claramente a capacidade fotocatalítica do eletrodo $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-MWCNT/Ti}$. Quando na presença de luz percebe-se uma queda mais acentuada da concentração do Carbaril logo nos primeiros 30 min e, com uma hora de eletrólise, já é possível notar uma queda na concentração 10% maior quando há presença de luz.

Esse efeito fotocatalítico do eletrodo de $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-MWCNT/Ti}$ ainda poderia ser amplificado caso se decida utilizar um fonte que emita comprimentos de onda por volta de 220 nm, pois dessa forma a absorção de luz pelo Ti_xO_y seria mais intensa e, conseqüentemente, esse material geraria uma maior corrente fotoelétrica.

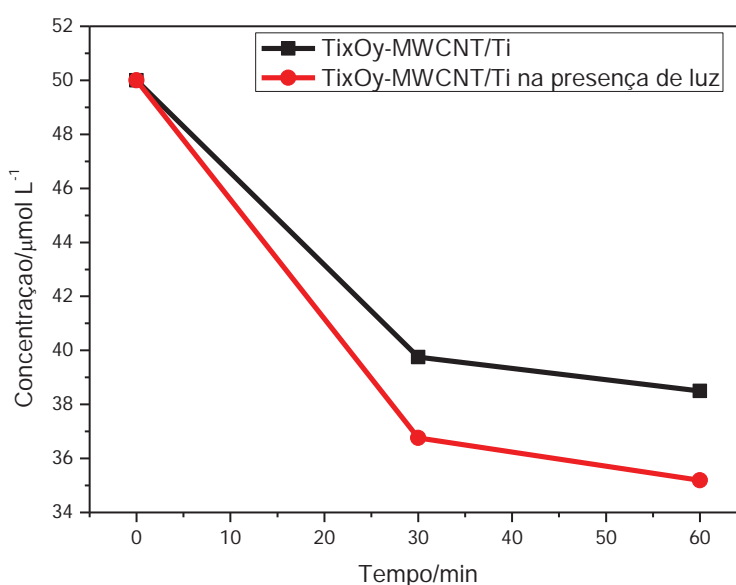


Figura 20: Curvas de degradação de Carbaril a partir de uma concentração inicial de 50 μM no comprimento de onda de 220nm e aplicando potencial de +1.5V para os eletrodos de $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-MWCNT/Ti}$ sem luz e sob potencial de luz branca de 0,2 W.

4.4 Caracterização da corrente fotoelétrica.

A Figura 21 mostra o comportamento da corrente elétrica quando o eletrodo de $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-MWCNT}$ é exposto a luz branca. Nota-se claramente que o eletrodo responde quase que instantaneamente quando a luz incide sobre sua superfície fazendo com que haja um salto na corrente para um valor 40% maior em relação quando não há presença de luz. Apesar de a corrente possuir uma tendência a decair para valores menores até

que a mesma se estabilize, ainda assim é possível observar que em módulo o valor do salto da corrente fotoelétrica não se altera durante os 600 segundos.

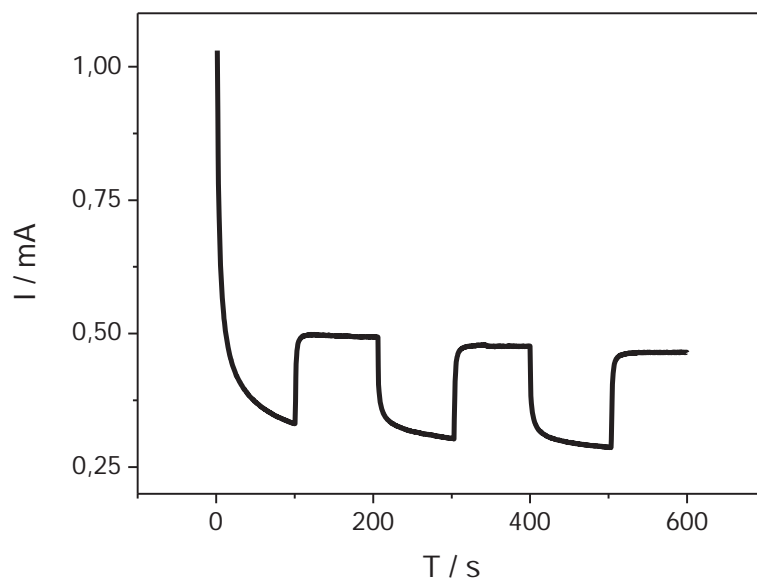


Figura 21: Experimentos de cronamperometria para constatação da corrente fotoelétrica a cada 100 segundos para o eletrodo de $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-MWCNT/Ti}$.

5 CONCLUSÕES

O eletrodo $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-MWCNT/Ti}$ durante todos os experimentos mostrou-se um material muito promissor para a degradação do pesticida. A sua eficiência fotocatalítica torna possível, em um futuro próximo, a utilização desse material para o tratamento de efluentes industriais que possui resíduos do Carbaril.

Novos estudos ainda poderiam ser conduzidos com esse mesmo material no intuito de torna-lo um sensor eletroquímico, pois o eletrodo respondeu, em muitas ocasiões, com uma boa sensibilidade ao processo de oxidação do Carbaril.

6 REFERÊNCIAS

- [1] IIJIMA, S.; **Helical microtubules of graphitic carbon**. Nature, New York: Macmillan Publishers Ltd, 1991. v. 354: 56 p.
- [2] MERKOÇI, A. et al. **New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes**. Trac-Trends Anal. Chem., Amsterdam: Elsevier, 2005.v. 24, 826 p.
- [3] BAUGHMAN, R.H.; ZAKHIDOV, A.; DE HEER, W.A.; **“Carbon nanotubes - the route toward applications”**. Science, Washington: AAAS, 2002. v. 297, 787 p.
- [4] MASHETER, A.T. et al. **Preparation and characterisation of NiCo ferrite nanoparticles**. J. Mater. Chem., Amsterdam: Elsevier, 2007. v. 17, 2616 p.
- [5] HIURA, H.; EBBESEN, T.W.; TANIGAKI, K.; **Opening and purification of carbon nanotubes in high yields**. Advanced Mater., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995. v. 7, 275 p.
- [6] LI, Z.; FAN, L.; ZHANG, T.; LI, K.; **Facile synthesis of Ag nanoparticles supported on MWCNTs with favorable stability and their bactericidal properties** J. Hazard. Mater., Amsterdam: Elsevier, 2011. v. 187, 466–472 p.
- [7] IVANOV, V et al. **The study of carbon nanotubules produced by catalytic method**. Chem. Phys. Lett., Amsterdam: Elsevier, 1994. v. 223, 329 p.
- [8] CHIANG, I.W. et al. **Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process)**. J. Phys. Chem. B., Washington: ACS Publication, 2001. v. 105, 8297, 2001 p.
- [9] THESS, A. et al **Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes**. Science, Washington: AAAS, 1996 v. 273, 483 p.
- [10] PUNBUSAYAKUL, N. et al. **Double-walled carbon nanotube electrodes for electrochemical sensing**. Electrochem. and Solid-State Lett., Pennington: The Electrochemical Society, 2007. v. 10, 13 p.

-
- [11] HERBST, M.H.; MACÊDO, M.I.F.; ROCCO, A.M.; **Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar**. Quim. Nova, São Paulo: Bookman, 2004 v. 27, 986 p.
- [12] **El Goresy, A et al. A monoclinic post-stishovite polymorph of silica in the shergotty meteorite**. Science. Washington: AAAS, 2000. 1632 p.
- [13] EL GORESY A. et al. **A natural shock-induced dense polymorph of rutile with α -PbO₂ structure in the suevite from the Ries crater in Germany**. Earth and Planetary Science Letters. Amsterdam, 2001. 485 p.
- [14] WRINKLER J., **Titanium Dioxide**. Hannover: Vincentz, 2003. Vol. 1, 122 p.
- [15] AUVINEN J.; WIRTANEN L., **The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality**. Atmospheric Environment, Amsterdam: Elsevier, 2008. 4101 p.
- [16] CARLOTTI M.E. et al. **Specific effects of single antioxidants in the lipid peroxidation caused by nano-titania used in sunscreen lotions**. Photochemistry Photobiology. Amsterdam: Elsevier, 2009. 130 p.
- [17] LIAO Y.; QUE W. **Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube powders derived by a rapid anodization process**. Journal of Alloys and Compounds. Amsterdam: Elsevier, 2010. 243-248 p.
- [18] RAY S.; LALMAN J.A.; BISWAS N. **Using the Box-Benken technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles**. Chemical Engineering Journal, Amsterdam: Elsevier, 2009. v. 1, 15-24 p.
- [19] SARAVANAN P.; PAKSHIRAJAN K.; SAHA P. **Degradation of phenol by TiO₂-based heterogeneous photocatalysts in presence of sunlight**. Journal of Hydro-environment Research, Amsterdam: Elsevier, 2009. v. 1, 45-50 p.
- [20] SCHIAVELLO M., **Heterogeneous Photocatalysis**. 1. ed. England: John Wiley & Sons, England, 1997. v. 1, 208 p.

-
- [21] CHUN, H.; YIZHONG, W.; HONGXIAO T. **Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis.** Chemosphere, Amsterdam: Elsevier, 2000. v. 177, 750-754 p.
- [22] ZHANG, Y.; WAN, J.; KE, Y. **A novel approach of preparing TiO₂ films at low temperature and its application in photocatalytic degradation of methyl orange.** J. Hazard. Mater., Amsterdam: Elsevier, 2010. v. 177, 750-754 p.
- [23] TIAN G.; FU H.; JING L.; TIAN C. **Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface area.** J. Hazard. Mater., Amsterdam: Elsevier, 2009. v. 3, 1122-1130 p.
- [24] SREEKANTAN S.; WEI L.C. **Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method.** Journal Alloys Compd. Amsterdam: Elsevier, 2010. v. 2, 436-442 p.
- [25] EL-TONI A.M., YIN S., SATO T., GHANNAM T., AL-HOSHAN M., AL-SALHI M. **Investigation of photocatalytic activity and UV-shielding properties for silica coated titania nanoparticles by solvothermal coating.** Journal Alloys Compd. Amsterdam: Elsevier, 2010. v. 508, L1-L4 p.
- [26] VELASCO L.F.; PARRA J.B.; ANIA C.O. **Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol.** Applied Surf. Science, Amsterdam: Elsevier, 2010. v. 256, 5254-5258 p.
- [27] KHATAEE A.R.; FATHINIA M.; ABER S.; ZAREI M. **Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO₂ nanoparticles by central composite design: Intermediates identification.** Journal Hazardous Materials, Amsterdam: Elsevier, 2010. v. 181, 886-897 p.
- [28] YU H.F.; YANG S.T. **Enhancing thermal stability and photocatalytic activity of anatase-TiO₂ nanoparticles by co-doping P and Si elements.** Journal of Alloys and Compounds, Amsterdam: Elsevier, 2010. v. 492, 695-700 p.

-
- [29] NAEEM K.; OUYANG F. **Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light.** Physica B, Amsterdam: Elsevier, 2010. v. 405, 221-226 p.
- [30] BIANCO PREVOT A.; PRAMAURO E.; DE LA GUARDIAN M. **Photocatalytic degradation of Carbaryl in aqueous TiO₂ suspensions containing surfactants.** Chemosphere, Amsterdam: Elsevier, 1999. v. 39, 493-502 p.
- [31] STEPHENSON, G. R.; FERRIS, I. G.; HOLLAND, P. T. & NORDBERG, M. **Glossary of terms relating to pesticides.** IUPAC Recommendations, 2006. v. 78, 2075-2154 p.
- [32] KHALAF, K. D.; MORALES-RUBIO, A.; DE LA GUARDIA, M. **Simple and rapid flow-injection spectrophotometric determination of Carbaryl after liquid-liquid extraction.** Analytica, Amsterdam: Elsevier, 1993. v. 280, 231-238 p.
- [33] MORA, A.; COMEJO, J.; REVILLA, E. & HERMOSIN, M. C. **Persistence and degradation of carbofuran in Spanish soil suspensions.** Chemosphere, Amsterdam: Elsevier, 1996. v. 32, 1585 p.
- [34] PEREZ-LOPEZ, J. A., ZAPARDIEL, A., BERMEJO, E., ARAUZO, E. & HERNANDEZ L. **Electrochemical determination of Carbaryl oxidation in natural-water and soil samples.** Fresenius J. Washington: ACS Publication, 1994. v. 1, 350-620 p.
- [35] ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Ministério da Saúde, website: <http://www.anvisa.gov.br>, acesso em 28/05/2012.
- [36] OKAZAKI, S.; NAKAGAWA, H.; FUKUDA, K.; ASAKURA, S.; KIUCHI, H.; SHIGEMORI, T. & TAKAHASHI, S. **Re-activation of an amperometric organophosphate pesticide biosensor by 2-pyridinealdoxime methochloride.** Sensor and Actuators B, Amsterdam: Elsevier 2000. v. 66, 131-134 p.
- [37] HAMILTON, D. J.; AMBRUS, Á.; DIETERLE, R. M.; FELSOT, A. S.; HARRIS, C. A.; HOLLAND, P. T.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; LINDERS, J.;

UNSWORTH, J. & WONG, S. S. **Regulatory limits for pesticide residues in water**. Pure Appl. Chem., Amsterdam: Elsevier, 2003. v. 75, 1123 p.

[38] RAO, T. N.; LOO, B. H.; SARADA, B. V.; TERASHIMA, C. & FUJISHIMA, A. **Electrochemical detection of carbamate pesticides at conductive diamond electrodes**. Anal. Chem., Amsterdam: Elsevier, 2002. v. 74, 1578 p.

[39] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 917, 1998.

[40] RUPP, E.B. et al. **Polarographic-determination of some pesticides - application to a study of their adsorption on lignin**. J. Agric. Food Chem., Washington: ACS Publication, 1992. v. 40, 2016-2021 p.

[41] SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; **Voltametria de onda quadrada. primeira parte: aspectos teóricos**. Química. Nova, São Paulo: Bookman, 2003. v. 26, 81-89 p.

[42] ALEIXO, L.M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2000. 40 p. Apostila.

[43] ZOPPI R. A.; MORTEAN N.H.R. **Dióxido de titânio sol-gel: propriedades e comportamento eletrocromico**. Química. Nova, São Paulo: Bookman, 2000. v. 23, 727 p.

[44] ZHOU W.; ZHOU Y.; TANG S. **Formation of TiO₂ nano-fiber doped with Gd³⁺ and its photocatalytic activity**. Materias. Letters, Amsterdam: Elsevier, 2005. v. 59, 3115-3118 p.

[45] KIM Y.A.; MURAMATSU H.; HAYASHI T.; ENDO M., TERRONES M.; DRESSELHAUS M.S. **Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment**. Chemical Physics Letters, Amsterdam: Elsevier, 2004. v. 398, 87-92 p.

[46] GHAUCH, A. et al. **Reductive degradation of Carbaryl in water by Zero-valent iron**. Chemosphere, Savoie Technolac: Pergamon, 2001. 419-424 p.

[47] ZHANG, F. J.; CHENG, M.L.; OH, W.C. **Electrochemical Preparation of TiO₂/CNT Electrodes with a TNB Electrolyte and Their Photoelectrocatalytic Effects**. Seoul: J. of the K. Ceramics Society, 2009. v. 46, 357-364 p.