PÂMELLA MARQUES DE ARRUDA

Membranas de Nanotubos de TiO_2 Visando Aplicações
na Fabricação de Sensores e Células Solares

São Paulo

2018

PÂMELLA MARQUES DE ARRUDA

Membranas de Nanotubos de TiO_2 Visando Aplicações
na Fabricação de Sensores e Células Solares

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do Título de Doutora em
Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Inés Pereyra

São Paulo

2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor:

Pâmella M. de Arruda

Assinatura do orientador:

Paulo Marques

Catálogo-na-publicação

Marques, Pâmella

Membranas de Nanotubos de TiO_2 Visando Aplicações na Fabricação de Sensores e Células Solares / P. Marques -- versão corr. -- São Paulo, 2018.
145 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.NANOCIÊNCIA 2.NANOTECNOLOGIA 3.ANODIZAÇÃO I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedico este trabalho aos meus avós maternos Nely de Souza Marques e Aureliano Marques, que são exemplos de simplicidade, humildade e caráter, meus verdadeiros heróis.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por todas as pessoas que ele colocou em meu caminho que contribuíram para que eu concluísse meu doutorado.

À meus avós maternos por ter ajudado em minha criação e educação. E aos demais familiares que me deram apoio.

À minha prima Maria Eduarda (Duda) pela sua existência que alegra o meu ser.

À Dulce Correa (mãezinha) pelo seu carinho, amizade e paciência para escutar minhas angustias.

À professora Inés Pereyra pela orientação e constante incentivo transmitido durante todo o trabalho.

À professora Dra. Katia Franklin pelas discussões técnicas e colaborações com este trabalho.

Ao professor Dr. Rogério Junqueiro pela amizade, orientação e atenção dispensada a este trabalho.

Ao técnico Adir José Moreira (LSI/EP-USP) pela caracterização em microscopia eletrônica por varredura realizadas nas amostras deste trabalho e discussões técnicas.

Ao técnico Pedro Roberto da Cruz (LME/EP-USP) pelo suporte técnico em diversos processos e atenção dispensada a este trabalho.

Aos amigos Maria Armas (Mary), Chrisnael Saavedra, Gabriel Magalhães, Marcela Casagrande, Rosane aparecida, Mara Lucia, Robert Gavidia, Deissy Joahanna, Nair Costa, Jeferson Monteaperto, Katia Ladislau, Jair (Delicinha), Raimundo (velho), Anísio, Elza Soares, Paulina Almeida, Aryana Campos, Tiago Augusto, Gislei Martins e todos os demais que me apoiaram durante esta caminhada.

Aos técnicos das salas limpas do Laboratório de Microeletrônica pelo suporte técnico
Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, campus Pontes e Lacerda, pela oportunidade de capacitação.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

RESUMO

A proposta deste trabalho é a produção de matrizes de nanotubos de dióxido de titânio seguindo os métodos de anodização eletroquímica de titânio estabelecidos da literatura. O objetivo central é a compreensão aprofundada das etapas do processo de crescimento dos nanotubos de TiO_2 , para posterior otimização de sua síntese visando as diferentes aplicações. Com este propósito foram realizados sistematicamente os seguintes estudos: das diferentes fases de crescimento dos nanotubos de TiO_2 , do efeito dos diferentes parâmetros de anodização na morfologia dos nanotubos e da reprodutibilidade dos processos. Visando as diferentes aplicações foram estudados métodos para obtenção de membranas autossustentadas e remoção de nanoresíduos. O método de camada sacrificial de fotoresiste positivo apresentou melhor resultado para remoção de nanoresíduos do topo dos nanotubos de TiO_2 do que as demais técnicas. Por último, os arranjos obtidos com esta método foram aplicados na fabricação dos sensores de pH.

Palavras-chave: Nanotubos de TiO_2 . Anodização eletroquímica. Sensores de pH.

ABSTRACT

This work proposes the production of titania nanotubes arrays following the electrochemical anodization methods of a titanium sheet established in the literature. The main goal is a deep comprehension of the different TiO₂ nanotubes growth stages for further optimization aiming the diverse applications. In this way the following systematic studies were performed: of the initial growth stages, of the effect of each anodization parameter on the nanotubes morphology and of the process reproducibility. In addition, methods for the production of self-sustained membranes as well as for obtaining a nanotube array surface free of nanoremnants were studied aiming the different applications. Positive photoresist bases sacrificial layer method presented a better result to eliminate nano-remnants on top of TiO₂ nanotubes than other techniques. Finally, the nanotubes arrays obtained with this method were utilized for pH sensors fabrication.

Keywords: TiO₂ nanotubes. Electrochemical anodization. pH sensors.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas cristalinas de TiO_2 .	20
Figura 2: Nanomateriais: a) Clusters 0D, b) Nanotubos, fibras e barras 1D, c) Filmes e camadas 2D e d) Policristais 3D.	21
Figura 3: Esquema de um filtro de membrana de NTs- TiO_2 utilizado para separação seletiva de proteínas.	24
Figura 4: Sistema de medida de pH.	25
Figura 5: Ilustração esquemática de um DSSC.	28
Figura 6: Configuração de uma DSSC iluminada pela frente.	30
Figura 7: Configuração de uma DSSC iluminada pelas costas.	31
Figura 8: célula eletrolítica.	34
Figura 9: Curva característica de densidade de corrente em função do tempo.	36
Figura 10: Representação esquemática da formação de zona de defeito em filmes de NTs de TiO_2 produzidos por anodização eletroquímica.	37
Figura 11: Esquema da camada de NTs para tempo de anodização: a) curto e b) prolongado.	38
Figura 12: Representação de um sistema massa-mola.	41
Figura 13: Modos vibracionais de um grupo CH_2 (onde + e – indicam movimento perpendicular fora do plano da página).	46
Figura 14: Diagrama esquemático de um equipamento FTIR.	48
Figura 15: Diagrama de níveis de energia no espalhamento Raman espontâneo. O sistema de dois níveis é excitado por um fóton de energia $h\nu_L$.	49
Figura 16: Polarização (P) induzida em uma nuvem de elétrons de uma molécula por um campo elétrico E incidente.	50
Figura 17: Esquema do microscópio eletrônico de varredura.	53
Figura 18: Desenho detalhado do equipamento DTG-60/60H da Shimadzu.	55
Figura 19: Curva típica de uma análise térmica diferencial.	56
Figura 20: a) eletrodo de platina, b) pinça de Ti, c) béquer de polipropileno e agitador magnético (vista de topo) e d) fonte de tensão Agilent E3649A.	58
Figura 21: Esquema da moldura feita na lâmina de titânio para anodização.	59

Figura 22: Equipamentos utilizados nos processos de anodização.....	61
Figura 23: Forno de tratamento térmico da sala limpa do LME.	62
Figura 24: Microscópio eletrônico de varredura Nova NanoSEM 400 LSI-EPUSP. ...	77
Figura 25: Equipamento de análise termogravimétrica DTG 60/60H.....	78
Figura 26: Curva de densidade de corrente em função do tempo para anodização de 30V.	80
Figura 27: Cortes transversais dos NTs-TiO ₂ que correspondem a região I: a) 3,5 s e b) 4s.....	80
Figura 28: Cortes transversais dos NTs-TiO ₂ que correspondem a região II: a) 6 s e b)12 s.....	81
Figura 29: Cortes transversais dos NTs-TiO ₂ que correspondem a região III: a) 1 min, b) 3 min, c) 6 min e d) 15 min.....	82
Figura 30: Nanotubos crescidos a 30V: a) 10 min e b)30 min.	83
Figura 31: Nanogramas sobre os NTs-TiO ₂ crescido com tensão de 30V durante 30min.....	84
Figura 32: Curvas de densidade de corrente em função do tempo para a série A. ..	86
Figura 33: Curvas de densidade de corrente em função do tempo para a série B. ..	86
Figura 34: Imagens de perfil e superfície dos NTs de TiO ₂ das amostras da série A.	88
Figura 35: Imagens de perfil e superfície dos NTs de TiO ₂ das amostras da série B.	90
Figura 36: Curvas de corrente em função do tempo para as anodizações feitas em eletrólito fresco e envelhecido.....	92
Figura 37: Curvas da reprodutibilidade.	94
Figura 38: Imagens de MEV do topo dos nanotubos de TiO ₂	95
Figura 39: diâmetro dos NTs-TiO ₂ em função da tensões aplicadas e seus respectivos erros.....	96
Figura 40: NTs de TiO ₂ feitos com camada protetora e tensões aplicadas: a) 60V e b) 80V.	97
Figura 41: Histograma do diâmetro dos NTs-TiO ₂ crescidos a 60V ajustado por uma Gaussiana (vermelho).	98

Figura 42: Histograma do diâmetro dos NTs-TiO ₂ crescidos a 80V ajustado por uma Gaussiana (vermelho).	98
Figura 43: Relação entre o comprimento dos nanotubos em função do tempo para uma tensão de 80V.	99
Figura 44: Imagens de MEV da vista lateral dos NTs de TiO ₂ anodizado a 80 V e durante: (a) 5 min, (b) 55 min e (c) 90 min.	100
Figura 45: Espectros Raman dos nanotubos de TiO ₂	101
Figura 46: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO ₂ tratados termicamente a 200 °C por 3 horas.	103
Figura 47: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO ₂ tratados termicamente a 400 °C por 3 horas.	103
Figura 48: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO ₂ tratados termicamente a 600 °C por 3 horas.	103
Figura 49: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO ₂ tratados termicamente a 800 °C por 3 horas.	104
Figura 50: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO ₂ tratados termicamente a 1000 °C por 3 horas.	104
Figura 51: Espectros de FTIR dos nanotubos de TiO ₂	105
Figura 52: Curvas TG/DTA da membrana de TiO ₂ em atmosfera de gás oxigênio com fluxo em 50ml/min, razão de aquecimento de 1°C/min.	107
Figura 53: Membranas de nanotubos crescidas a 20V por 5 minutos: a) sem limpeza e b) com limpeza em BOE por 15 segundos.	108
Figura 54: Membranas de nanotubos crescidas a 40V por 5 minutos: a) sem limpeza e b) com limpeza em BOE por 15 segundos.	108
Figura 55: Membranas de nanotubos crescidas a 60V por 5 minutos: a) sem limpeza e b) com limpeza em BOE por 15 segundos.	109
Figura 56: Membranas de nanotubos crescidas a 20V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 30 segundos.	109
Figura 57: Membranas de nanotubos crescidas a 40V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 30 segundos.	110

Figura 58: Membranas de nanotubos crescidas a 60V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 30 segundos.....	110
Figura 59: Membranas de nanotubos crescidas a 20V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 1 minuto.	111
Figura 60: Membranas de nanotubos crescidas a 40V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 1 minuto.	111
Figura 61: Membranas de nanotubos crescidas a 60V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 1 minuto.	112
Figura 62: Membranas de nanotubos crescidas a 80V por 15 minutos: a) sem polimento e b) com polimento em solução com alta concentração de abrasivo Al_2O_3	113
Figura 63: Membranas de nanotubos crescidas a 20V e 40 V por 5 minutos: a) e b) com polimento abrasivo baixa concentração de Al_2O_3	113
Figura 64: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 produzidos via oxidação anódica a 80 V por 30 min da amostra 1 preparada com camada sacrificial.	114
Figura 65: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 produzidos via oxidação anódica a 80 V por 30 min da amostra 2 preparada com camada sacrificial.	115
Figura 66: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 produzidos via oxidação anódica a 80 V por 30 min da amostra 3 preparada com camada sacrificial.	115
Figura 67: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 produzidos via oxidação anódica a 80 V por 30 min da amostra 4 preparada com camada sacrificial.	116
Figura 68: Membranas de nanotubos de TiO_2 : a) destacando-se da folha de Ti e b) autossustentada.....	117
Figura 69: Fragmentos da membrana de nanotubos de TiO_2 obtidos pelo método de delaminação induzida.	117
Figura 70: Membranas de nanotubos de TiO_2 : a) imersa na solução de corrosão e b) autossustentada.....	118
Figura 71: Membranas autossustentadas de nanotubos de TiO_2 produzidas por choque de tensão: a) 120 V por 5 min e b) 100 V por 20 min e c) 120 V por 20 min.	119

Figura 72: Imagens de MEV da membrana autossustentada de nanotubos de TiO_2 produzidos via choque de tensão a 120 V por 5 min à temperatura de 20 °C.	120
Figura 73: Imagens de MEV da membrana autossustentada de nanotubos de TiO_2 produzidos via choque de tensão a 100 V por 20 min à temperatura de 20 °C.	120
Figura 74: Imagens de MEV da membrana autossustentada de nanotubos de TiO_2 produzidos via choque de tensão a 120 V por 20 min à temperatura de 20 °C.	121
Figura 75: O valor de pH em função da tensão para eletrodos de 20 V.	122
Figura 76: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2	123
Figura 77: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2	123
Figura 78: O valor de pH em função da tensão para eletrodos de 40 V.	124
Figura 79: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2	125
Figura 80: O valor de pH em função da tensão para eletrodos de 20 V.	126
Figura 81: O valor de pH em função da tensão para eletrodos de 40 V.	127
Figura 82: O valor de pH em função da tensão para eletrodo de 20 V tratado com UV.	128
Figura 83: O valor de pH em função da tensão para eletrodo de 60 V.	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dimensão de substratos utilizados na produção das amostras para os estudos.	57
Tabela 2: Soluções eletrolíticas com diferentes concentrações.	60
Tabela 3: Amostras e respectivas temperaturas de tratamento térmico.	62
Tabela 4: Parâmetros de deposição dos filmes de Ti e Cu.	71
Tabela 5: Tensões e tempos utilizados nos processos de anodização.	74
Tabela 6: Soluções eletrolíticas com diferentes concentrações.	85
Tabela 7: Deslocamento Raman da literatura e desta tese para cristais de TiO_2 (cm^{-1})	102
Tabela 8: Picos de absorbância de FTIR obtidos das matrizes de TiO_2 (cm^{-1})	105
Tabela 9: Especificações das amostras testadas na solução de anodização.	114
Tabela 10: Sensibilidade dos eletrodos baseados em NTs com superfície otimizada.	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al₂O₃: Alumina
BOE: Buffered Oxide Etching
CMP: Chemical Mechanical Polishing
CP: Chemical Polishing
Cu: Cobre
DSSC(s): Dye-Sensitized Solar Cell(s)
DTA: Differential Thermal Analysis
EG: Etilenoglicol
Fe₂O₃: Óxido de Ferro
FT: Fourier Transform
FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FTO: Fluorine-doped Tin Oxide
HCl: Ácido clorídrico
IR: Infrared Radiation
MEV: Microscópio eletrônico de varredura
MoO₃: Trióxido de molibdênio
MO_x: Metal Oxide
NsM: Nanostructured Materials
NTs: Nanotubos
SiO₂: Dióxido de Silício
T_g: Glass Transition Temperature
TG: Thermogravimetry
TGA: Thermogravimetric Analysis
Ti: Titânio
TiO₂: Dióxido de titânio
V₂O₅: Pentóxido de Vanádio
ZrO₂: Dióxido de zircônio
UFMT: Universidade Federal de Mato Grosso

LSI-EPUSP: Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

PVD: Physical Vapour Deposition

DI: Deionized Water

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	19
1.1. DIÓXIDO DE TITÂNIO	19
1.2. FILMES NANOESTRUTURADOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	21
1.3. HISTÓRICO DO GRUPO DE NOVOS MATERIAIS E DISPOSITIVOS	22
1.4. APLICAÇÕES.....	23
1.5. OBJETIVOS.....	32
1.6. MOTIVAÇÃO.....	32
CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	33
2.1. SÍNTESE POR ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	33
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	39
2.2.1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	39
2.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	52
2.2.3. TERMOGRAVIMETRIA (TG)	54
2.2.4. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	55
CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL.....	57
3.1. MATERIAIS	57
3.2. POLIMENTO QUÍMICO	58
3.3. MOLDE DE PROTEÇÃO	59
3.4. PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO ₂	59
3.5. TRATAMENTO TÉRMICO DAS MATRIZES DE NANOTUBOS DE TiO ₂	61
3.6. TÉCNICAS PARA REMOÇÃO DE NANORESÍDUOS.....	62
3.6.1. SOLUÇÃO DE CORROSÃO DE ÓXIDO TAMPONADA	63
3.6.2. POLIMENTO ABRASIVO COM NANOPARTÍCULAS DE ALUMINA	64
3.6.3. FOTORESISTE POSITIVO.....	65
3.7. MÉTODOS DE DESTACAMENTO DAS MEMBRANAS DE NANOTUBOS	66
3.7.1. DELAMINAÇÃO INDUZIDA PELA EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE	66
3.7.2. CORROSÃO QUÍMICA	67
3.7.3. SEGUNDA ETAPA DE ANODIZAÇÃO: CHOQUE DE TENSÃO.....	67

3.8.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS - MÉTODO 1	68
3.9.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS - MÉTODO 2	68
3.10.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS - MÉTODO 3	69
3.11.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS - MÉTODO 4	69
3.12.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS - MÉTODO 5	69
3.13.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS - MÉTODO 6	70
3.14.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS - MÉTODO 7	70
3.14.1.	SENSORES DE PH BASEADOS EM NANOTUBOS DE TiO_2	70
3.15.	DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO	75
3.15.1.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	75
3.15.2.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	76
3.15.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	77
3.15.4.	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA E TÉRMICA DIFERENCIAL (TG-DTA)	78
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES		79
4.1.	ESTUDO DAS FASES DO CRESCIMENTO	79
4.2.	EFEITO DOS PARÂMETROS NA MORFOLOGIA	84
4.2.1.	EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ELETRÓLITO	84
4.2.1.	EFEITO DO ENVELHECIMENTO DO ELETRÓLITO	91
4.2.2.	ANÁLISE DA REPRODUTIBILIDADE	92
4.2.3.	EFEITO DA TENSÃO DE ANODIZAÇÃO	94
4.2.4.	EFEITO DO TEMPO	99
4.3.	TRATAMENTOS TÉRMICOS	100
4.4.	ANÁLISES TÉRMICAS	106
4.5.	TÉCNICAS PARA REMOÇÃO DE NANORESÍDUOS	107
4.5.1.	BOE	107
4.5.2.	POLIMENTO ABRASIVO	112
4.5.3.	FOTORESISTE	114
4.6.	TÉCNICAS DE DESTACAMENTO DAS MEMBRANAS AUTOSSUSTENTADAS	116
4.6.1.	MÉTODO DE DELAMINAÇÃO INDUZIDA	116
4.6.2.	CORROSÃO QUÍMICA	117
4.6.3.	CHOQUE DE TENSÃO	118

4.7.	SENSOR DE PH.....	121
4.7.1.	SENSOR DE PH SEM SUPERFÍCIE OTIMIZADA	121
4.7.2.	SENSOR DE PH COM SUPERFÍCIE LIVRE DE NANORESÍDUOS.....	128
APÊNDICE A: LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS		132
REFERÊNCIAS		133

CAPÍTULO 1: Introdução

Neste capítulo são apresentados os diversos aspectos que justificam e motivam o desenvolvimento desta tese de doutorado. Também são apresentados os objetivos deste trabalho.

1.1. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser encontrado na natureza como mineral nas fases anatase, rutilo e brookita. A fase rutilo é a forma mais estável e abundante na natureza quando comparada com as demais [1,2]. Todos os três polimorfismos podem ser sintetizados controlando a temperatura de calcinação a que se submete o filme de TiO_2 . As fases metaestáveis anatase e brookita são obtidas em temperaturas inferiores a 600 °C, enquanto que a fase rutilo é obtida a temperaturas superiores a esta temperatura [2,3].

As fases anatase e rutilo possuem estrutura cristalina tetragonal (grupo espacial $I4_1/amd$ e $Z=4$ para a anatase; $P4_2/mnm$ e $Z=2$ para o rutilo), enquanto que a brookita cristaliza no sistema ortorrômbico (grupo espacial $Pbca$ e $Z=8$), cujas estruturas são, respectivamente, mostradas nas Figuras 1.a, 1.b e 1.c [1,4,5,6,7]. Em todos os três polimorfismos cada átomo de titânio (Ti^{4+}) está coordenado a seis átomos de oxigênio (O^{2-}) formando um octaedro [2,4]. As três estruturas cristalinas diferem pela distorção de cada octaedro e a organização de suas cadeias. Na fase anatase os octaedros vizinhos são compartilhados pelos vértices. Na fase rutilo, as arestas são compartilhadas e na fase brookita tanto os vértices quanto as arestas são compartilhados [2,7].

Estudos anteriores mostram que as propriedades químicas e físicas do dióxido de titânio são dependentes do método de síntese e tratamento térmico realizados, e influenciam diretamente a estrutura cristalina, a porosidade, a área superficial, a largura da banda proibida (*band gap*) e a quantidade de hidroxilas presente na superfície [3,8-10]. O TiO_2 apresenta larguras de banda proibida para anatase de 3,2 eV, para rutilo de 3,0 eV, para brookita de 3,14 eV e para filmes amorfo de 3,5 eV [2,8,11,12]. As estruturas cristalinas de TiO_2 são mais resistentes quimicamente do que o TiO_2 amorfo. O rutilo é o mais resistente dentre as demais estruturas e, depois

de calcinado a temperaturas acima de 1000 °C é insolúvel em quase todas as soluções ácidas e básicas [8].

Figura 1: Estruturas cristalinas de TiO_2 .

Fonte: Adaptado de [5].

A descoberta em 1991 dos nanotubos de carbono com suas diversas propriedades foi o grande incentivo para a produção de estruturas nanotubulares com outras substâncias e compostos químicos como V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 e MoO_3 [13-15]. Dentre esses materiais, o dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor tipo-*n* que vem sendo intensamente estudado por causa das suas excelentes propriedades fotocatalíticas [1,11,15-17], não toxicidade [11,15,16], biocompatibilidade [1,11,16,18], fotoestabilidade [1,11], resistência à corrosão [11,16], alto índice de refração ($n= 2,1$ para amorfo, $n= 2,5$ para anatase e $n=2,9$ para rutilo) [17], alta constante dielétrica (menor que 20 para TiO_2 amorfo, enquanto para as formas cristalinas anatase e rutilo os valores são ao redor de 50-70 e 100-120, respectivamente) [17], estabilidade térmica (a fase rutilo apresenta melhor estabilidade térmica) [1,19] e química em uma ampla faixa de pH [1,11,15,16,17]. Estas características o tornam um material interessante para diversas aplicações, dentre as quais células solares [20,21,22], sensores [21,23,24], filmes autolimpantes (protetores) [25,26] e fotocatalisadores em catálise heterogênea [27,28].

1.2. Filmes nanoestruturados de dióxido de titânio

Materiais com estruturas em escala nanométrica de 1 a 100 nm são chamados de materiais nanoestruturados (NsM) [29]. As nanoestruturas são classificadas de acordo com sua dimensionalidade. Por exemplo; clusters - 0D; nanotubos, fibras e barras - 1D; filmes e camadas - 2D e policristais - 3D são mostrados na Figura 2 [30,31].

Figura 2: Nanomateriais: a) Clusters 0D, b) Nanotubos, fibras e barras 1D, c) Filmes e camadas 2D e d) Policristais 3D.

Fonte: Produção da própria autora.

As propriedades dos sólidos dependem do tamanho, estrutura atômica e composição química; os materiais nanoestruturados exibem propriedades especiais em virtude de sua escala nanométrica e efeitos de confinamento quântico ausentes na macroescala [32,33,34].

Também há efeitos de superfície por causa do aumento da razão entre o número de átomos distribuídos na superfície em relação aos dispersos no seu volume [33]. Por exemplo, um cubo formado por mil átomos (sendo que cada um dos lados contém cem átomos distribuídos), multiplicando a quantidade de lados pelo número de átomos em cada lado temos que 600 átomos estarão na superfície, ou seja, 60 % do total. Por sua vez em um material macroscópico a fração de átomos na superfície é irrisória quando comparado com o número total de átomos da amostra. Os átomos da superfície têm um papel diferente em relação aos presentes no interior da amostra, pois eles podem participar das interações físicas e químicas do material com o meio no qual ele está inserido, como as trocas de calor, processos de oxidação, etc. [35].

Uma classe de materiais que tem recebido considerável interesse para uma ampla variedade de aplicações catalíticas é a dos óxidos metálicos nanoestruturados e, em particular, os com morfologia de uma dimensão (1D) como nanofios, nanobarras e nanotubos [36]. Dentre os óxidos metálicos, o dióxido de titânio vem se destacando na produção de nanoestruturas por apresentar excelentes propriedades fotocatalíticas. Além disso, os nanotubos de TiO_2 apresentam maior área superficial e grande quantidade de grupos hidroxila (OH^-) em sua estrutura [16,37]. No caso do TiO_2 , estudos indicam que dispositivos produzidos com nanotubos apresentam melhor performance fotovoltaica e fotocatalítica do que quando fabricados com nanopartículas [38].

O dióxido de titânio em forma de nanotubos pode ser sintetizado por vários métodos: deposição em substrato nanoporoso de alumina [39], crescimento semeado [40], técnica sol-gel [41], processos hidrotérmicos [42] e anodização eletroquímica [13,43,44]. Dentre estas técnicas de fabricação a que vem se sobressaindo na produção de matrizes de nanotubos é a oxidação anódica de titânio, por se tratar de uma técnica que resulta em arranjos auto-organizados, pouco complexa, de baixo custo e permite um controle preciso das dimensões dos nanotubos [13].

1.3. Histórico do grupo de novos materiais e dispositivos

Este trabalho de pesquisa foi desenvolvido dentro do Grupo de Novos Materiais e Dispositivos (GNMD) do Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI), da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). O GNMD tem como interesse principal o desenvolvimento de novos materiais (filmes finos e materiais nanoestruturados) e suas aplicações em dispositivos.

No GNMD, pesquisas anteriores com nanotubos de dióxido de titânio foram direcionadas à produção, caracterização e aplicações eletrônicas (como em células solares e sensores) [20,23,45,46]. Atualmente, duas teses de doutorado vêm sendo desenvolvidas com este material. A do aluno Thiago S. Bonelli cujo o foco é a redução do gap óptico de filmes finos de NTs de TiO_2 pela incorporação de Nitrogênio. O segundo trabalho é esta tese que vem desenvolvendo estudos morfológicos para

otimização das nanoestruturas, técnicas de remoção de nanoresíduos, autodestacamento de membranas de nanotubos de TiO_2 e fabricação de dispositivos eletrônicos.

1.4. Aplicações

1.4.1. Implantes Ósseos e Dentários

O titânio e as ligas de titânio são amplamente utilizados em materiais para implantes ósseos e dentários devido a características como biocompatibilidade [1,11,16,18,47], resistência à corrosão [11,16,47] e suas excelentes propriedades mecânicas [16,47]. Porém, a camada nativa de óxido não é capaz de induzir a formação de osso, pois a ligação entre um implante de Ti e o osso não pode ser formada inicialmente. Então, o biomaterial é encapsulado por tecidos fibrosos em vez de se ligar diretamente aos ossos justapostos, o que pode levar à luxação do implante e afrouxamento prematuro [47]. Por esse motivo, pesquisas se concentram na modificação superficial de implantes para melhorar a osseointegração [1,47].

Uma estratégia para alcançar melhor osseointegração é utilizar revestimentos nanoestruturados de TiO_2 , que imitem as fibras de colágeno existentes em ossos nos implantes de Ti. O fato da elasticidade do material ser semelhante à dos ossos contribui na aceleração da formação de mineral de fosfato de cálcio e pode ser adequado para administração local de antibióticos que ajudam na prevenção de infecções em implantes [1,47]. Por exemplo, nanopartículas de prata (Ag) vêm sendo incorporadas aos nanotubos de TiO_2 em implantes de Ti para combater a ação de bactérias e evitar a rejeição do implante a longo prazo [47].

1.4.2. Membranas

Membranas de nanotubos de TiO_2 (com abertura nas extremidades) são uma das estruturas mais promissoras para aplicações fotocatalíticas [48]. Essas membranas são adequadas para separação de proteínas por seleção de tamanho [48,49,50], são utilizadas também para remover sal do sangue e transferir oxigênio e

dióxido de carbono [50]. Na Figura 3 é mostrado um dispositivo para filtragem de proteínas por seleção de tamanho [48].

Figura 3: Esquema de um filtro de membrana de NTs-TiO₂ utilizado para separação seletiva de proteínas.

Fonte: Adaptado de [48].

Uma das vantagens das membranas de NT-TiO₂ com fluxo livre é a sua atividade fotocatalítica que pode ser utilizada para a desobstrução efetiva das membranas. A obstrução das membranas é um problema que ocorre em todos os dispositivos de separação por tamanho se as aberturas dos poros estiverem na faixa de tamanho das menores proteínas excluídas [49].

A eficiência do filtro é determinada pela relação entre o tamanho dos poros e o diâmetro hidrodinâmico efetivo (raio de Debye) das moléculas específicas em um determinado eletrólito [49]. As propriedades superficiais como ângulo de contato e energia livre de superfície total são os parâmetros mais importantes que afetam a eficiência do filtro e ajuda a prevenir contaminação [50].

1.4.3. Sensor de pH Baseado em Nanotubos de TiO₂

O sensor de pH é um dispositivo eletrônico usado para especificar o grau de acidez ou basicidade (ou seja, a concentração de íons de hidrogênio) de uma solução aquosa [51,52]. Essa medida é um parâmetro importante em muitas áreas como agricultura, meio ambiente, biologia, indústria, química e outras [37,52].

Um dos sensores mais empregados para medir pH é o do eletrodo de vidro, como ilustrado esquematicamente na Figura 4 [37,51,52,53,54]. Esse tipo de sensor mede a diferença de potencial elétrico que se estabelece entre um eletrodo de vidro indicador de pH (eletrodo de trabalho) e um eletrodo de referência [51].

Fonte: Produção da própria autora.

A resposta de um eletrodo de pH ideal é descrita matematicamente pela equação de Nernst [51,55,56]:

$$U = U_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log a_{H^+} \quad (1)$$

Nesta equação, U é a tensão total (em mV) desenvolvida entre os eletrodos de trabalho e de referência, U_0 é a tensão do eletrodo padrão, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em Kelvin, F é a constante de Faraday, n é número de elétrons envolvidos na reação, $(2,303 \frac{RT}{nF})$ é o fator de Nernst, a_{H^+} é a atividade (a interação entre moléculas numa solução). Numa solução ideal a atividade

é proporcional à concentração de íons de hidrogênio e o valor se aproxima de 1 e $(-\log a_{H^+})$ é a definição de pH¹ [51,55,56]

Aplicando-se o conceito de pH, a equação (1) resulta na equação (2).

$$U = U_0 - 2,303 \frac{RT}{nF} pH \quad (2)$$

Adotando para aplicação numérica da equação o Sistema Internacional de Unidades, tem-se: $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, admitindo $n = 1$ e a temperatura à 25 °C ($T = 298 \text{ K}$),

$$2,303 \frac{RT}{nF} = 2,303 \times \frac{8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$2,303 \frac{RT}{nF} \cong 0,05918 \frac{\text{J}}{\text{C}} \text{ ou } 59,18 \text{ mV} \quad (3)$$

O eletrodo de vidro é o equipamento frequentemente adotado para obter-se medidas de pH, porém este tipo de eletrodo tem várias desvantagens, tais como: fragilidade mecânica [37,52,54], alta impedância [37,54], instabilidade química em soluções corrosivas [37,54], alto custo [37] e dificuldades em miniaturização [37,54]. Por esse motivo, vários estudos vêm sendo feitos a fim de desenvolver sensores de pH baseados em outros materiais que permitam obter dispositivos mais robustos e portáteis.

Dentre os materiais pesquisados, os óxidos metálicos (MO_x) têm apresentado uma excelente resposta. Os eletrodos de MO_x superam várias das dificuldades dos eletrodos convencionais, porque são mecanicamente robustos, estáveis quimicamente (resistentes a K^+ e Na^+ e F^-), podem ser miniaturizados e são resistentes a altas temperaturas (acima de 250 °C) e pressões (até 270 bar) [37,53,57]. Dentre os óxidos estudados, o dióxido de titânio tem se destacado devido às suas excelentes

¹ pH: É definido como o negativo do logaritmo decimal de sua concentração hidrogênio-iônica. Portanto, por definição [55]:

$$\text{pH} = -\log[a_{H^+}]$$

propriedades fotocatalíticas, resistência a corrosão, estabilidade térmica e química em uma ampla faixa de pH.

Filmes finos de TiO_2 podem ser preparados por método sol-gel, deposição física de vapor (PVD, do inglês Physical Vapour Deposition) e oxidação anódica. Porém, o primeiro método é complicado e o filme resultante não apresenta boa aderência ao substrato. O segundo é uma técnica de alto custo, os filmes não são espessos e homogêneos. O terceiro apresenta uma fraca resposta de Nernst (-31 mV/pH) para pH de 2 a 6 [37,58]. Na tentativa de melhorar os resultados obtidos com o terceiro método, foram testados como eletrodos de pH matrizes de nanotubos de TiO_2 crescidas por anodização eletroquímica sobre a folha de Ti. Dos eletrodos testados, os amorfos apresentaram melhor resposta a pH do que os tratados termicamente, além de possuírem sensibilidade próxima da resposta de Nernst ideal e o tempo de resposta ter sido inferior a 30 segundos [37].

Os nanotubos de TiO_xH_y apresentam maior área superficial e grande quantidade de grupos hidroxila (OH^-) em sua estrutura [37,59]. Estes grupos são essenciais na determinação do pH de uma solução, pois são os responsáveis por atrair os prótons H^+ presentes na solução [37,59]. Por exemplo, se a região disponibilizada para crescer o óxido é um quadrado de lados com valor de $0,5 \text{ cm}$ a área superficial da camada de óxido de barreira de TiO_2 será de $0,25 \text{ cm}^2$. Porém, se nessa mesma região nanotubos de TiO_2 com diâmetro de 35 nm e altura de 251 nm forem crescidos sua área superficial passará a ser $5,63 \text{ cm}^2$, e em função deste aumento da área superficial neste tipo de nanoestrutura teremos também mais grupos hidroxila.

1.4.4. Células Solares Sensibilizadas por Corante

O desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corante (DSSCs, do inglês Dye-Sensitized Solar Cells) baseadas em nanopartículas de TiO_2 , conhecidas como células de Grätzel, introduziu a possibilidade de obter energia renovável de baixo custo de maneira eficiente [60,61,62,63,64]. As DSSCs são dispositivos fotovoltaicos que convertem energia solar em energia elétrica. Esses dispositivos são basicamente formados por um eletrodo de trabalho (fotoanodo), solução eletrolítica, corante sensibilizador e um contraeletrodo [22,64,65,66].

O fotoanodo consiste em uma camada de nanopartículas de TiO_2 sobre um substrato de vidro condutor transparente de óxido de estanho dopado com flúor (FTO, do inglês Fluorine-doped Tin Oxide). Este filme nanocristalino de TiO_2 é revestido com um corante ou pigmento orgânico (incolor a preto) sensibilizador, que atua como uma matriz de transporte para elétrons fotoinjetados [22,67,68]. O contraeletrodo é formado por um eletrodo transparente de FTO modificado com uma camada fina de platina. Os dois eletrodos são colocados em contato e selados com um polímero termoplástico, e um pequeno orifício é feito no contraeletrodo para introduzir a solução eletrolítica contendo os íons tri-iodeto/iodeto (I_3^-/I^-) como par redox [67,69,70,71]. O funcionamento desta célula é esquematizado na Figura 5.

Figura 5: Ilustração esquemática de um DSSC.

Fonte: Adaptado de [61].

De acordo com a Figura 5, quando a luz incide no dispositivo, o corante fotoexcitado injeta elétrons na banda de condução do TiO_2 . O elétron fotoinjetado é coletado pelo contraeletrodo para gerar uma corrente anódica para o circuito externo da célula solar [22,67,69]. O corante fotoexcitado recebe elétrons do par redox do eletrólito e é, então, regenerado ao seu estado fundamental. Por sua vez, o par redox é regenerado pelos elétrons procedentes do circuito externo que são coletados no contraeletrodo [69].

No entanto, há fatores que limitam a eficiência deste tipo de célula como, por exemplo, a recombinação dos portadores de carga na interface TiO_2 /corante [62,63,72,79] e o transporte de elétrons no fotoanodo [62,63,72,79]. Então, para melhorar o desempenho das DSSCs os seguintes ajustes são considerados importantes: fotoanodos com grande área superficial para facilitar a absorção da luz, níveis de energia comparáveis entre eletrólito e corante sensibilizador para facilitar a injeção de elétrons e a regeneração do corante, transporte rápido de elétrons e recombinação de carga lenta de elétrons para facilitar o armazenamento de cargas [62,72].

A fim de melhorar a eficiência das DSSCs o fotoanodo com base em nanopartículas de dióxido de titânio foi substituído por uma camada de nanotubos de TiO_2 , dentre outras formas nanoestruturadas 1D testadas [62,73]. Isso porque a camada de nanotubos apresenta maior área superficial [71,72,77,79], melhor transporte de elétrons [16,62,63,77,79] e pequena taxa de recombinação de carga [62,79,83], além de sua superfície ser hidrofílica, o que facilita a infiltração do corante quando comparada com a camada de nanopartículas das DSSCs convencionais [16,37,74].

As DSSCs baseadas em nanotubos de TiO_2 apresentam duas configurações, dependendo da orientação da luz em relação ao eletrodo que coleta os elétrons: iluminada pela frente ou iluminada pelas costas [74]. Na DSSC iluminada pela frente (Figura 6), o fotoanodo consiste em um substrato de vidro com FTO em que uma camada fina de titânio é depositada, realiza-se uma anodização eletroquímica para crescer nanotubos de TiO_2 e, finalmente, o substrato é tratado termicamente para

cristalizar na fase anatase. Como a luz pode entrar diretamente a partir do fotoanodo, este tipo de DSSC é o iluminado pela frente [50,75]. Porém, este tipo de célula solar tem limitações como o comprimento dos nanotubos, que é restringido pela espessura do filme de Ti e a pobre força de adesão entre o substrato e o filme de NTs-TiO₂ [50,76].

Fonte: Adaptado de [75].

Na DSSC iluminada pelas costas (Figura 7), o fotoanodo é fabricado a partir das matrizes de NTs de TiO₂ produzidas pela anodização eletroquímica da folha de Ti e, após a anodização, as matrizes são cristalizadas na fase anatase. Neste tipo de célula a luz incide no contraeletrodo de platina e este, por sua vez, reflete parcialmente a luz incidente [75]. Além disto, este tipo de célula apresenta limitações como mal contato elétrico entre o substrato de Ti e a matriz de NTs-TiO₂, por causa das zonas de defeitos adjacentes ao filme e folha de Ti e, também, o substrato de Ti não é adequado para miniaturização de dispositivos [77]. Um outro problema com os dispositivos fabricados em folha de Ti é a sua vulnerabilidade a vibrações e/ou choques mecânicos e a alta temperatura de operação. Por exemplo, sensores de hidrogênio fabricados a partir de folha de Ti/NTs-TiO₂ limitam-se a operar próximo à

temperatura ambiente, pois em temperatura elevada o eletrodo metálico depositado sobre a matriz de NTs-TiO₂ difunde-se no Ti por debaixo dos nanotubos resultando num curto-circuito elétrico [78].

Fonte: Adaptado de [75].

Neste contexto, para superar as limitações das duas configurações de DSSCs, trabalhos da literatura vêm propondo a fabricação de células solares baseadas em matrizes autossustentadas de NTs-TiO₂ [22,50,62,79]. O destacamento da matriz de NTs-TiO₂ crescida na folha de Ti e a sua transferência para um substrato condutor (vidro/FTO) surge como alternativa para obter filmes de nanotubos espessos, estáveis a vibrações mecânicas, com melhor contato elétrico entre membrana e substrato e, ainda, permitir a integração a microdispositivos [62,79]. Além disso, alguns métodos de destacamento liberam as matrizes de nanotubos com as duas extremidades abertas, ou seja, removem a camada de barreira do fundo dos tubos, o que permite a transferência direta de elétrons em DSSCs [50,62,79].

1.5. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de métodos experimentais para aperfeiçoar a morfologia dos nanotubos de TiO_2 produzidos por anodização eletroquímica em soluções fluoradas visando sua aplicação em dispositivos.

Para alcançar este escopo, o trabalho foi organizado conforme os seguintes objetivos específicos: estudar as fases do crescimento, o efeito dos parâmetros de anodização na morfologia, a análise do efeito de tratamentos térmicos na estrutura e na morfologia, empregar técnicas de otimização de superfície e produzir membranas autossustentadas de NTs de TiO_2 .

1.6. Motivação

As nanoestruturas de dióxido de titânio (TiO_2) vem sendo utilizadas em várias áreas em diferentes dispositivos, por este ser um material de baixo custo, abundante na natureza e com excelentes propriedades, o que desperta o interesse de compreender melhor a produção dessas nanoestruturas a fim de otimizar a eficiência dos dispositivos confeccionados com este material.

Na tentativa de se alcançar um melhor desempenho nos dispositivos foi feito o estudo morfológico do efeito dos parâmetros de deposição, o monitoramento do crescimento, do tratamento térmico em diferentes temperaturas, da limpeza para remoção de nanoresíduos do topo dos NTs e do destacamento das membranas de NTs de TiO_2 . Também serão discutidas as contribuições que foram feitas em colaboração com outros grupos de pesquisa para a produção de sensores de pH e células solares com base nos NTs de TiO_2 estudados neste trabalho.

CAPÍTULO 2: Técnicas Experimentais

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos necessários para a compreensão dos fenômenos envolvidos nas técnicas de síntese e caracterização dos nanotubos de TiO_2 utilizadas neste trabalho.

2.1. Síntese por anodização eletroquímica

Neste trabalho foi utilizada a técnica de anodização eletroquímica para crescer nanotubos auto-organizados com dimensões controláveis [1,16]. Esta técnica vem sendo amplamente empregada para crescer camadas de óxido compacto (ou óxido anódico do tipo barreira) protetor na superfície de metais. Alguns metais como titânio e alumínio apresentam alta afinidade com o oxigênio e, quando expostos ao ar, são encobertos por uma fina camada de óxido natural. Tal fenômeno intitula-se passivação [1,80,81]. No entanto, este filme nativo tem poucos nanômetros de espessura e sua superfície é contaminada com hidrocarbonetos presentes no ambiente, o que acaba afetando o desempenho de dispositivos fabricados com esse material, sendo que o processo de anodização eletroquímica se apresenta como uma boa alternativa para a solução desses problemas [1,81].

A técnica de anodização eletroquímica consiste em aplicar uma tensão (método potencioestático) ou corrente (método galvanostático) entre a folha de titânio (anodo) e o contraeletrodo de platina (catodo) em uma célula eletrolítica, como esquematizado na Figura 8. Quando a tensão é aplicada os ânions são forçados pelo campo elétrico a dirigirem-se do eletrólito para a interface metal/óxido e os cátions metálicos em direção à interface óxido/eletrólito [81,36,82]. Por esse processo de anodização pode ser obtido dióxido de titânio poroso na forma de nanoporos ou nanotubos (auto-organizados ou desordenados), dependendo principalmente da composição do eletrólito [16,81,82].

Figura 8: célula eletrolítica.

Fonte: Produção da própria autora.

Geralmente, os filmes de óxido tipo barreira são formados em eletrólitos nos quais a solubilidade do óxido é irrisória, como nos eletrólitos levemente alcalinos ou neutros [81,36]. Para a formação de poros ou nanotubos de TiO_x é necessário que se estabeleça um estado de equilíbrio entre a (i) formação do óxido e a (ii) dissolução metálica do óxido. No caso de eletrólitos com flúor seus íons podem oferecer solubilidade para formar complexos fluorados com uma ampla gama de cátions metálicos [81,82]. Esta solubilidade é o fator chave para manter o estado de equilíbrio do crescimento do óxido a uma taxa razoável com uma ampla faixa de cátions metálicos, proporcionando assim a produção de óxido suficiente para formar estruturas porosas ou nanotubulares em metais como o titânio [82].

No estágio inicial do crescimento do óxido, um filme compacto será formado se o eletrólito apresentar ou não íons de flúor em sua composição. Isto claramente resulta da maior quantidade de água do que de flúor no meio. Por isso, neste estágio a formação de uma camada de óxido está em concordância com o mecanismo de campo alto. Esse processo deixa os átomos da superfície do metal expostos aos íons de oxigênio e/ou hidroxilas do eletrólito e, conseqüentemente, esses íons reagem com o metal e formam a camada de óxido [1,81,36,82]. A camada de óxido compacto é formada na superfície do Ti de acordo com as seguintes equações:

Hidrólise da água:

Anodo:

Simultaneamente,

Anodo:

O íon de Ti formado na equação (8) é consumido para a formação do filme e/ou ejetado para o eletrólito.

No lado externo da interface óxido/eletrólito migram íons metálicos que reagem com a água:

Na perspectiva da estabilidade termodinâmica da água, as reações anódicas são frequentemente acompanhadas pela evolução do oxigênio:

Anodo:

A reação do catodo é tipicamente a evolução do hidrogênio:

Catodo:

A presença de íons de fluoreto do eletrólito podem dissolver quimicamente ambos o óxido e a camada hidratada ou reagir com os íons de Ti^{4+} para formar os complexos fluorados (Equação 7). O complexo mais estável é o TiF_6^{2-} , que possui alto valor de energia livre de Gibbs negativa de formação ($\Delta G_{298}^0 = -2118.4 \text{ KJ/mol}$). Para comparação, a energia livre de Gibbs de formação do TiO_2 é de -821.3 KJ/mol [1].

O crescimento dos nanotubos pode ser monitorado pela curva de densidade de corrente em função do tempo. A camada de óxido porosa (Figura 9-I) forma-se na superfície do titânio em eletrólito sem a presença de íons de flúor e, como mostrado na Figura 9, sua curva característica decai abruptamente do valor máximo de densidade de corrente devido à formação da camada de óxido de barreira não condutivo no substrato de Ti [16].

Porém, se o eletrólito apresenta íons de flúor, três estágios podem ser observados [16,36,82]. No estágio I ocorre a formação de uma camada de óxido não condutivo sobre o metal, como ocorre em eletrólitos sem flúor. O estágio II exibe os efeitos dos íons de flúor na oxidação. Nessa etapa ocorre um aumento na densidade de corrente em virtude da interação da camada de óxido de barreira com os íons de flúor, que resulta na dissolução da camada de óxido e leva à nucleação de nanoporos [13].

Figura 9: Curva característica de densidade de corrente em função do tempo.

Fonte: Adaptado de [16].

Após o início da nucleação, o crescimento dos nanotubos ocorre a uma densidade de corrente de estado estacionário. Sob esta condição, a espessura da camada de nanotubos de TiO_2 dependerá linearmente do tempo de anodização. Aqui

atingiu-se o estágio III, no qual a densidade de corrente é estabilizada quando o equilíbrio entre as reações de oxidação e dissolução é alcançado [4,36,44]. Entretanto, com um período prolongado de crescimento dos tubos, observa-se o afinamento das paredes do topo dos nanotubos, em função da corrosão química causada pelo flúor. Este efeito induz a redução da taxa de crescimento dos nanotubos [4,42], até que a dissolução domine completamente o processo, interrompendo o crescimento e potencializando o ataque às paredes dos NTs (principalmente às partes mais expostas), que se afinam, dando origem às chamadas nanogramas [16].

Finalizada a anodização eletroquímica, a membrana de nanotubos de TiO_2 é enxaguada e seca à temperatura ambiente. Porém, uma pequena quantidade de íons de H^+ e F^- permanece nas regiões entre os nanotubos adjacentes. Esses íons restantes causam uma corrosão lenta que leva à formação de defeitos estruturais na membrana de TiO_2 , como ilustrado na Figura 10 [79,83].

Figura 10: Representação esquemática da formação de zona de defeito em filmes de NTs de TiO_2 produzidos por anodização eletroquímica.

Fonte: Adaptado de [83].

Além disso, a superfície dos nanotubos pode estar muitas vezes coberta por nanoresíduos (estruturas desordenadas) do tipo camada nanoporosa inicial ou nanogramas, como esquematizado na Figura 11 [16,84].

A camada nanoporosa inicial é formada no primeiro estágio do crescimento anódico, e pode ser removida pela dissolução química na presença de íons de flúor no eletrólito durante o processo de anodização, todavia, essa dissolução química também pode levar ao afinamento das paredes do topo dos tubos e formar as nanogramas, conforme discutido anteriormente [16,84,85,86].

Figura 11: Esquema da camada de NTs para tempo de anodização: a) curto e b) prolongado.
Camada de nanogramas

Fonte: Adaptado de [84].

A tensão e o tempo de anodização definem as características desses nanoresíduos pois, para cada tensão aplicada (mantendo constante os demais parâmetros como pH, agitação magnética, temperatura e composição eletrolítica), existe um tempo limite para evitar camadas desordenadas no topo dos nanotubos [87,88,89,90].

Na tentativa de compreender o tempo limite para cada tensão de anodização, é necessário retornar à interpretação do mecanismo de crescimento dos nanotubos. O processo de crescimento de NTs de TiO_2 anódico tem duas principais reações: a oxidação assistida pelo campo elétrico e a dissolução química. Inicialmente, o campo elétrico aplicado transporta os íons de OH^- e/ou O^- do eletrólito para a superfície do metal (Ti) e esses íons reagem com a superfície metálica para formar o óxido ($\text{TiO}_2/\text{Ti}(\text{OH})_x$). Concomitante à formação, a dissolução química do óxido ocorre quando a solução tem íons de flúor em sua composição. Esta reação é responsável pela formação da camada porosa inicial e, com o aumento do tempo de anodização, esses poros iniciais podem se arranjar em nanotubos auto-organizados [71,82].

A dissolução química ocorre principalmente na superfície dos nanotubos e, além disto, a taxa de dissolução química depende da concentração dos íons de flúor presentes no eletrólito [82]. Por outro lado, o crescimento do óxido ($\text{TiO}_2/\text{Ti}(\text{OH})_x$) na interface Ti/ TiO_2 decresce com o aumento da espessura da camada de nanotubos de TiO_2 , pois sua taxa é controlada pela difusão dos íons de OH^- e/ou O^- junto a camada de óxido. Dessa forma, no estágio inicial, a formação do óxido é mais rápida que a

dissolução química mas, com o aumento da espessura da camada de NTs, reduz-se a difusão dos íons de OH^- e/ou O^- junto a camada de óxido e, conseqüentemente, a taxa de crescimento [71]. Assim, após uma certa espessura de óxido e tempo de processo, a taxa de dissolução irá dominar a taxa de crescimento e os nanotubos de TiO_2 param de crescer. Como o crescimento de TiO_2 é assistido pelo campo elétrico, que depende da tensão aplicada, este tempo limite é uma função da tensão aplicada [88,89].

A camada de nanoresíduos é um fator crítico para muitas aplicações pois afeta a infiltração dos fluídos, o transporte e a recombinação de elétrons-lacunas (éxcitons) em células solares e sensores baseados em NTs de TiO_2 [89,90,91].

2.2. Técnicas de caracterização

2.2.1. Espectroscopia vibracional

Espectrometria no infravermelho

Uma substância pode ter seu espectro no infravermelho registrado tanto por emissão quanto por absorção, embora este último método seja o mais comum [92]. Para que ocorra absorção da radiação infravermelha (IR, do inglês Infrared Radiation) se faz necessário que determinado conjunto de átomos da molécula, vibrando com determinada frequência característica, possua momento de dipolo elétrico que muda em função do tempo. Os espectros de infravermelho originam-se nas transições entre dois níveis vibracionais e/ou rotacionais [93].

Como em outros tipos de espectroscopia, moléculas ou sólidos são excitados para um estado de maior energia quando absorvem um fóton de radiação infravermelha. A absorção dessa radiação é quantizada, ou seja, uma molécula ou sólido pode absorver apenas algumas frequências definidas de IR [94]. Como sabemos, a energia de um fóton de radiação eletromagnética é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (14)$$

Na equação (14), h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. Como $c/\lambda = \nu$ a energia da radiação eletromagnética é proporcional à frequência da radiação (ν).

As energias (ou frequências) absorvidas são características de cada sólido ou molécula, pois dependem de sua estrutura, formando o que se chama de espectro de absorção no infravermelho. No processo de absorção, aquelas frequências de IR que se igualam às frequências vibracionais naturais da molécula podem ser absorvidas, aumentando a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações e/ou arranjos atômicos da molécula. Entretanto, nem todas as ligações e/ou arranjos atômicos na molécula são capazes de absorver IR, mesmo que a frequência corresponda exatamente ao movimento da ligação. Somente ligações ou arranjos atômicos com momento de dipolo elétrico são capazes de absorver radiação infravermelha. Ligações simétricas, semelhantes a do H_2 ou Cl_2 , não absorvem radiação ou a fazem de maneira pouco eficiente, pois a transferência de cargas (devido à eletronegatividade) entre os átomos idênticos é inexistente, não criando assim um dipolo elétrico entre os átomos da ligação química.

As intensidades das bandas do espectro de infravermelho podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância [95].

O principal objetivo da análise espectroscópica por infravermelho é determinar a presença de grupos funcionais na amostra. Assim, a espectroscopia no infravermelho é uma importante técnica para a caracterização de compostos. Uma das grandes vantagens desta técnica é que praticamente todo tipo de amostra pode ser estudado. Líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser analisados com a escolha de uma metodologia apropriada.

A Molécula Diatômica

O modelo mais simples que pode ser utilizado no estudo da espectroscopia vibracional é o da molécula diatômica que, em uma primeira aproximação, pode ser considerado como um oscilador harmônico. Segundo esse modelo, uma molécula diatômica pode ser representada por duas massas conectadas por uma mola [94,95], sendo que as massas simulariam os átomos e a mola a ligação química entre eles, como mostra a Figura 12. O movimento vibracional da molécula é regido, consequentemente, pela lei de Hooke [96],

Figura 12: Representação de um sistema massa-mola.

Fonte: Produção da própria autora.

$$F = -kx = \mu \frac{d^2x}{dt^2} \quad (15)$$

onde k é a constante de força da ligação (similar à constante elástica da mola), x é a distância entre os átomos, $\frac{d^2x}{dt^2}$ é a derivada segunda da posição em relação ao tempo e μ é a massa reduzida do sistema dada por

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} . \quad (16)$$

Em termos de frequência angular do oscilador ω [96, 97],

$$\omega^2 = \frac{k}{\mu} . \quad (17)$$

A equação (15) aparece como [82],

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x . \quad (18)$$

A solução da equação (18) é [81],

$$x(t) = a \operatorname{sen}(\omega t) + b \cos(\omega t) . \quad (19)$$

Pode-se, no entanto sem perda de generalidade, fazer a seguinte transformação:

$$a = A \cos \delta , b = A \sin \delta \quad (20)$$

onde A é a amplitude e δ é a fase inicial. Substituindo a equação (20) na (19), tem-se:

$$x(t) = A \cos \delta . \operatorname{sen}(\omega t) + A \sin \delta . \cos(\omega t) . \quad (21)$$

$$x(t) = A [\cos \delta . \operatorname{sen}(\omega t) + \sin \delta . \cos(\omega t)] . \quad (22)$$

$$x(t) = A \operatorname{sen}(\omega t + \delta) . \quad (23)$$

Derivando a equação (23), obtém-se:

$$\frac{dx}{dt} = A \omega \cos(\omega t + \delta) \quad (24)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -A \omega^2 \operatorname{sen}(\omega t + \delta) . \quad (25)$$

Comparando as equações (23) e (25), nota-se que elas satisfazem a equação (18). Escrevendo a frequência angular em termos da frequência vibracional (ν)

$$\omega = 2\pi \nu . \quad (26)$$

Substituindo a equação (17) na (26), tem-se

$$\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi\nu \quad (27)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (28)$$

e em número de onda ($\underline{\nu}$)

$$\underline{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (29)$$

Como esperado, a frequência aumenta com k (a rigidez da ligação) e diminui com o aumento da massa reduzida μ .

Modos Normais de Vibração

O número de graus de liberdade de uma molécula é igual ao número total de graus de liberdade de seus átomos considerados individualmente [95]. Cada átomo possui três graus de liberdade, correspondentes às coordenadas espaciais (x,y,z) necessárias para localizar suas posições relativas aos demais átomos da molécula [80,83]. Assim, uma molécula contendo N átomos tem 3N graus de liberdade, sendo que uma molécula pode apresentar uma configuração linear ou não-linear.

O número de modos normais de vibração de uma molécula pode ser determinado a partir das equações (30) e (31) [95,98,99]:

$$\text{Número de modos normais} = 3N-6 \text{ (não-linear)} \quad (30)$$

$$= 3N-5 \text{ (linear)}. \quad (31)$$

No caso das moléculas não-lineares, três dos graus de liberdade descrevem a rotação das moléculas e três a translação [95,98]. Os restantes 3N-6 graus de liberdade envolvem os movimentos interatômicos e, portanto, representam o número

de vibrações possíveis na molécula [95,98,100]. As moléculas lineares têm $3N-5$ graus de liberdade vibracionais, porque dois graus de liberdade bastam para descrever o movimento rotacional [95,98]. Há fatores que levam à produção experimental de um número menor de picos que os esperados teoricamente pelos modos normais de vibração, particularmente quando:

1. A energia de algum modo vibracional está em uma região espectral fora da faixa de análise experimental do instrumento [100].
2. Os modos vibracionais apresentam intensidades muito fracas para serem observados [95], ou seja, quando um arranjo de átomos da molécula responsável por um determinado modo vibracional não apresenta momento de dipolo elétrico nem variação significativa de seu momento de dipolo elétrico durante a vibração [100].
3. Bandas degeneradas provenientes de várias absorções de mesma frequência são produzidas em moléculas de alta simetria [95].
4. Existem vibrações fundamentais tão próximas que sua separação é muito difícil [95].

Como já foi mencionado anteriormente, para que um determinado modo vibracional possua absorção característica na região do infravermelho, ele deve possuir variação do momento de dipolo elétrico. Os grupos funcionais que apresentam alto valor de momento de dipolo originam fortes absorções no infravermelho [95].

Moléculas simétricas possuirão menos vibrações ativas de IR que moléculas antissimétricas, o que nos leva a concluir que a absorção de vibrações simétricas é mais fraca do que as absorções das vibrações antissimétricas. Então, temos que as vibrações que envolvem átomos amplamente separados na tabela periódica possuirão bandas intensas. Vibrações do tipo C—C ou N=N possuirão bandas de absorção menos intensas, devido ao pequeno momento de dipolo associado [95].

Tipos de Vibrações

As vibrações podem ser subdivididas em dois grupos [94,101]:

- Vibrações de estiramento (“*stretching*”): quando o comprimento da ligação está mudando durante a vibração, também chamadas de vibrações de valência.
- Vibrações de deformação (“*bending*”): quando os ângulos de ligação estão mudando durante a vibração. As vibrações de deformação são subdivididas em modos vibracionais de tesoura (“*scissoring*”), sacudida (“*wagging*”), balanço (“*rocking*”) e torção (“*twisting*”).

Outra classificação complementar é a de modos de vibração simétricos e assimétricos. Se o modo vibracional não altera qualquer característica de simetria da molécula, ele é dito simétrico, e se o contrário ocorre, ele é dito assimétrico [102]. Os vários tipos de vibrações possíveis para um grupo AX_2 de uma molécula estão mostrados esquematicamente na Figura 13.

Figura 13: Modos vibracionais de um grupo CH_2 (onde + e – indicam movimento perpendicular fora do plano da página).

Fonte: Adaptado de [95].

Espectrômetros

Existem dois tipos de espectrômetros na região de infravermelho médio, o espectrômetro dispersivo e o espectrômetro por transformada de Fourier (FT, do inglês Fourier Transform) [101]. Até os anos 1980, os instrumentos mais amplamente usados para medidas no infravermelho eram espectrômetros dispersivos [100]. Atualmente, esse tipo de instrumento foi substituído pelos espectrômetros por transformada de Fourier, devido a várias vantagens. A primeira é devido à vantagem de Jacquinot ou eficiência de transporte, que é obtida porque a abertura circular usada em espectrômetros de FTIR (do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy) exibe uma área maior do que os cortes lineares (fendas) utilizados nos espectrômetros

dispersivos [100]. Como consequência, a potência da radiação que incide sobre o detector do FTIR é muito maior que em instrumentos dispersivos, possibilitando a obtenção de relações sinal/ruído muito superiores [100].

Outra vantagem importante é que, como não se usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra, com enorme ganho de tempo de aquisição (vantagem de Fellgett), ou seja, durante a varredura todos os números de onda chegam ao mesmo tempo no detector aumentando a velocidade de varredura e sensibilidade [95]. Como resultado, a transmissão, reflexão e até mesmo espectros de emissão podem ser medidos mais rapidamente e com maior sensibilidade.

A terceira vantagem é o alto poder de resolução e reprodutibilidade do comprimento de onda num sistema FTIR, que torna possível a análise de espectros complexos nos quais o número de linhas estreitas e a superposição espectral tornam difícil a interpretação dos espectros individuais (vantagem de Connes) [100]. Todavia, o impacto do espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) não foi reconhecido imediatamente [103].

O coração de qualquer espectrômetro de FTIR é o interferômetro. A configuração mais comumente utilizada é o interferômetro clássico de Michelson de dois feixes [104], como o do equipamento representado na Figura 14, que consiste basicamente em um divisor de feixe e dois espelhos planos [101], um fixo e um móvel. O divisor de feixe deve ter uma refletividade de 50% e nenhuma absorção em toda a sua escala de uso [101].

O feixe luminoso emitido pela fonte IR é dividido em dois pelo divisor de feixe [104]. Um deles percorre uma distância fixa (até o espelho fixo) e, o outro, uma distância variável (até o espelho móvel do interferômetro) [95]. Fazendo-se variar o caminho óptico percorrido pelo feixe incidente sobre o espelho móvel, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade do feixe que incide sobre o detector, o chamado interferograma [95]. O interferograma é um sinal produzido em função da mudança de caminho entre dois feixes. A variável de distância é convertida em frequência pelo método matemático de transformada de Fourier.

Figura 14: Diagrama esquemático de um equipamento FTIR.

Fonte: Adaptado de [105].

Além disso, como os dados sofrem conversão analógico-digital, os resultados são manipulados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído, e excelentes espectros podem ser obtidos com muito pouca quantidade de amostra [95].

Espalhamento Raman

O fenômeno de espalhamento inelástico da luz foi primeiramente postulado por Smekal em 1923 [106,107] e os primeiros resultados observados experimentalmente em 1928 por Raman e Krishnan [107,108]. Independentemente e simultaneamente na Rússia, Grigory Landsberg e Leonid Mandesltam notaram a existência de bandas no espectro de luz espalhada [109]. O indiano C.V. Raman recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1931 pela descoberta e exploração sistemática do fenômeno.

O espalhamento Raman é uma forma fundamental de espectroscopia [110,111]. Quando a radiação eletromagnética incide sobre uma amostra atômica ou molecular, esta pode ser absorvida se a energia da radiação corresponde à separação

entre dois níveis de energia quaisquer dos átomos ou moléculas. Se não, a radiação vai ser transmitida ou espalhada pela amostra. A dispersão sem alterações da frequência é chamada de espalhamento Rayleigh, e aquela com mudança de frequência é chamada de espalhamento Raman [112]. A maneira mais simples de explicar o efeito Raman clássico ou espontâneo é através de um diagrama de níveis de energia, como o retratado na Figura 15 [104].

Figura 15: Diagrama de níveis de energia no espalhamento Raman espontâneo. O sistema de dois níveis é excitado por um fóton de energia $h\nu_L$.

Fonte: Adaptado de [104].

Suponha que o sistema molecular tenha dois níveis de energia vibracionais, o estado fundamental $n=0$ e o estado excitado $n=1$, que são separados pela energia $h\nu_M$, onde ν_M é a frequência de vibração molecular [104]. A luz incidente com energia $h\nu_L$ (ν_L é a frequência incidente) induz transições para níveis virtuais como mostrado. O retorno ao estado inicial pode ocorrer de três formas diferentes, ou seja, emitindo luz

de frequências ν_L (mesma frequência da luz incidente), $\nu_L - \nu_M$ (frequência menor que a da luz incidente) e $\nu_L + \nu_M$ (frequência maior que a da luz incidente) [104].

Tratamento Clássico do Efeito Raman

A descrição clássica de espalhamento Raman mostrado na Figura 16 é a de uma polarização induzida na molécula pelo campo elétrico oscilante da luz incidente. Este dipolo induzido irradia luz espalhada, com ou sem trocar energia com vibrações da molécula [113].

Figura 16: Polarização (P) induzida em uma nuvem de elétrons de uma molécula por um campo elétrico E incidente.

Fonte: Adaptado de [113].

Considere $E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$ o campo elétrico da luz incidente, de frequência ν , sobre uma amostra, onde E_0 é a amplitude do campo elétrico incidente e t o tempo. Se uma molécula diatômica é irradiada pela luz, esse campo induz um momento de dipolo P dado por [93]:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (32)$$

Aqui α é uma constante de proporcionalidade denominada polarizabilidade. Se a molécula está vibrando com uma frequência ν_1 , o deslocamento nuclear q é escrito como [93]

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_1 t \quad (33)$$

Onde q_0 é a amplitude vibracional. Para pequenas amplitudes de vibração, α é uma função linear de q . Assim podemos escrever [93]

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q \quad (34)$$

Na equação (34) α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio dos átomos e $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ é a taxa de variação da polarizabilidade com respeito à mudança de q . Substituindo (34) na (32), teremos [93]

$$\mathbf{P} = (\alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q) \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t \quad (35)$$

Reescrevendo (35) em termos da (33), então obteremos

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= (\alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \cos 2\pi\nu_1 t) \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t \\ \mathbf{P} &= \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu_1 t \cos 2\pi\nu t \\ \mathbf{P} &= \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos [2\pi(\nu + \nu_1)t] + \cos [2\pi(\nu - \nu_1)t] \} \end{aligned} \quad (36)$$

Segundo a teoria clássica, a equação (36) demonstra que a luz será espalhada em três frequências, o primeiro termo descreve o espalhamento Rayleigh (Figura 15), com a mesma frequência da luz incidente [93,113]. O segundo termo é o espalhamento Raman anti-Stokes, que ocorre com frequência $(\nu + \nu_1)$, e o terceiro termo corresponde ao espalhamento Raman Stokes $(\nu - \nu_1)$ [93,94]. Embora a equação (36) tenha sido obtida classicamente e esteja incompleta, ela nos fornece algumas informações úteis [113]. Por exemplo, mostra que a intensidade do espalhamento Raman (Stokes ou Anti-Stokes) depende da variação da

polarizabilidade em função do deslocamento dos átomos durante sua oscilação, ou seja, para que haja espalhamento Raman, deve haver variação temporal do momento de dipolo elétrico da ligação ou arranjo de átomos responsável por determinado modo normal de vibração [113].

2.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

Com o rápido avanço tecnológico dos nossos dias, os cientistas necessitam cada vez mais de equipamentos que permitam a observação dos fenômenos em escalas que estão fora do alcance humano de visualização. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento que atende essa necessidade, pois permite observar e analisar as imagens de materiais sólidos em escala micrométrica (μm) a nanométrica (nm) [114].

Os componentes básicos de um MEV são: canhão de elétrons que produz o feixe de elétrons e sistemas ópticos eletromagnéticos para conduzir o feixe e focalizá-los. Os detectores coletam os elétrons que vem da amostra (devido à interação com o feixe), e a energia do elétron detectado em conjunto com sua intensidade e localização de emissão são utilizados para formar as imagens [115]. A figura 17 apresenta um esquema detalhado deste instrumento.

Figura 17: Esquema do microscópio eletrônico de varredura.

Fonte: Adaptado de [116].

Os elétrons secundários (“*secondary electrons*” - SE) e elétrons retroespalhados (“*backscattered electrons*” - BSE) são os principais sinais utilizados para formar imagens, pois conforme o feixe de elétrons primários varre a amostra estes sinais sofrem alterações de acordo com as variações na topografia da superfície [114]. Nos sistemas com detector de elétrons secundários o feixe eletrônico incide sobre a amostra retirando elétrons da superfície da mesma. Esses elétrons são capturados pelo detector e enviados para as bobinas de varredura onde são formadas as imagens de topografia da amostra. Dessa forma, quanto mais elétrons secundários o detector conseguir capturar, melhor será a qualidade da imagem (resolução), por isso em MEV com canhão de emissão de campo ao acionar o modo ultra alta resolução se consegue observar imagens com maiores detalhes. Os SE são de baixa energia (< 50 eV) e formam imagens reais da superfície, uma vez que são criados na proximidade do ponto de impacto do feixe de elétrons na superfície da amostra.

Já os BSE fornecem o contraste da imagem baseado no número atômico (Z) e densidade do material, pois materiais com átomos de maior número atômico aparecerão mais brilhantes do que aqueles formados por átomos de menor número atômico [117].

A microscopia eletrônica por varredura é uma técnica não destrutiva, porém as amostras devem estar muito bem preparadas para evitar carregamento ou queima.

2.2.3. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG, do inglês Thermogravimetry) é uma técnica experimental destrutiva, na qual se monitora a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo [118,119]. O termo análise termogravimétrica (TGA, do inglês Thermogravimetric Analysis) é comumente empregado, no lugar de TG, para evitar confusão com a abreviação da temperatura de transição vítrea (T_g , do inglês Glass Transition Temperature) [118].

Nesta técnica a amostra pode ser aquecida a uma taxa constante (medida dinâmica) ou mantida a uma temperatura constante (medida isotérmica), mas também podem ser submetidas a programações não lineares de temperatura. Outro fator importante na TGA é a atmosfera utilizada durante a experiência pois, conforme a escolha e/ou necessidade, esta pode ser reativa, oxidante ou inerte [113].

Os resultados obtidos por esta técnica são geralmente apresentados em forma de curva em que a massa ou percentual de massa são exibidos em função da temperatura e/ou tempo de processo. Uma apresentação complementar é usar a derivada primeira da curva de TGA em função da temperatura ou do tempo. Isto mostra a taxa na qual ocorre a mudança de massa, e é conhecida como termogravimetria diferencial ou curva DTG [113].

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás, a figura 18 apresenta um esquema do instrumento.

Figura 18: Desenho detalhado do equipamento DTG-60/60H da Shimadzu.

Fonte: Adaptado de [119].

2.2.4. Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA, do inglês Differential Thermal Analysis) é uma técnica qualitativa em que a diferença de temperatura entre uma amostra e um material inerte de referência é monitorado em função do tempo ou temperatura, enquanto a amostra e o material de referência são submetidos ao mesmo programa de aquecimento [120,121,122].

Durante o período programado de aquecimento as temperaturas da amostra e da referência mantêm-se em equilíbrio térmico até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se acontecer uma reação exotérmica, a amostra irá liberar calor e ficará por um curto período de tempo com uma temperatura maior do que a do material de referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente inferior [122,123].

A curva de DTA é um gráfico da diferença em temperatura (ΔT) na ordenada em função da temperatura T (ou ocasionalmente, o tempo) na abscissa [121]. Uma curva típica de DTA é ilustrada na Figura 19, e apresenta três tipos de transições: (1) transição de segunda ordem detectada com mudança horizontal na linha de base, (2)

pico endotérmico é representado por um pico para baixo e (3) pico exotérmico é representado por um pico para cima. Os processos físicos que são endotérmicos incluem absorção, dessorção, fusão, vaporização e sublimação. Adsorção é geralmente uma mudança física exotérmica, enquanto transições cristalinas podem ser tanto endotérmicas quanto exotérmicas [124].

Fonte: Adaptado de [120].

CAPÍTULO 3: Parte Experimental

Neste capítulo são descritos os materiais e os procedimentos empregados na preparação e caracterização das membranas de nanotubos de dióxido de titânio estudadas neste trabalho, bem como na confecção de dispositivos utilizando essas membranas.

Para a preparação das amostras de nanotubos de dióxido de titânio, foram utilizadas várias etapas e/ou processos para cada finalidade. A seguir, descreveremos cada uma dessas etapas e/ou processos, e na sequência os diferentes procedimentos de preparação, citando a sequência de aplicação de cada uma das etapas e/ou processos descritos.

3.1. Materiais

- Lâminas de titânio com dimensões de 10x10 mm, 13x13 mm, 19x19 mm e 22x22 mm, com espessura de 400 µm e pureza de 99,9 %. A tabela 1 relaciona os diferentes tamanhos de substratos com os correspondentes estudos realizados.

Tabela 1: Dimensão de substratos utilizados na produção das amostras para os estudos.

Dimensão (mm)	Estudo
10x10	Sensores de pH sem otimização
13x13	Fases de crescimento, efeito dos parâmetros de anodização, tratamentos térmicos, técnicas de otimização da superfície e sensores de pH otimizados
19x19 22x22	Membranas autossustentadas

- Eletrodo de platina em forma de espiral de pureza 99,95 %.
- Pinça de titânio de pureza 99,9 %.
- Béquer de polipropileno.

- Barra magnética lisa revestida em politetrafluoretileno (agitador magnético ou “peixinho”).
- Fonte de tensão Agilent E3649A, precisão da leitura de tensão: $<0,05\% + 5 \text{ mV}$.
- Computador de mesa com monitor (marca Dell).
- Software de programação gráfica LabVIEW para visualizar e analisar os dados das curvas de densidade de corrente em função do tempo de anodização.

Na Figura 20 são mostrados os materiais utilizados na montagem da cuba eletrolítica (com exceção do eletrodo de Ti).

Figura 20: a) eletrodo de platina, b) pinça de Ti, c) bquer de polipropileno e agitador magntico (vista de topo) e d) fonte de tenso Agilent E3649A.

Fonte: Produo da prpria autora.

3.2. Polimento qumico

A primeira etapa corresponde ao polimento qumico dos substratos de Ti, chamado de CP2 (CP, do ingls Chemical Polishing), em uma soluo com a proporo 3:1:1, respectivamente, de cido ntrico (HNO_3), cido actico glacial (CH_3COOH) e cido fluordrico (HF) [46,125]. A reao de polimento ocorre seguindo a sequncia [126]:

1. O HNO_3 oxida a superfcie do metal;
2. O HF remove o xido da superfcie;
3. O cido actico glacial potencializa o polimento do HF, evitando a dissociao do HNO_3 na soluo.

A reação produz monóxido de nitrogênio (NO) que, dissolvido na solução, altera sua coloração para amarelo e reage com o ar formando dióxido de nitrogênio (NO₂) [126]. Ao finalizar o polimento os substratos são enxaguados em água corrente deionizada (resistividade de 18 MΩ.cm) e secos em jato de nitrogênio (N₂) com pureza de 99 %.

3.3. Molde de proteção

As molduras com apiezon (piche) nos substratos polidos visam proteger as demais regiões e delimitar a área de crescimento, como mostrado na Figura 21. Esse procedimento é necessário para que a reação ocorra somente na região central da lâmina, que ficará em frente ao eletrodo de platina. Após a aplicação do apiezon, o substrato é colocado para secar no ar atmosférico por, no mínimo, 30 minutos e depois já pode ser utilizado em anodizações.

Figura 21: Esquema da moldura feita na lâmina de titânio para anodização.

Fonte: Produção da própria autora.

3.4. Produção de nanotubos de TiO₂

As matrizes de nanotubos de TiO₂ foram produzidas pelo processo de anodização eletroquímica em soluções fluoradas por apresentarem melhor

conformação estrutural, sendo que suas dimensões são controladas com precisão [127,128]. A solução de anodização padrão foi preparada com 624 ml de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$), 16 ml de água deionizada (DI, do inglês Deionized Water) e 3,5 g de fluoreto de amônia (NH_4F). As demais soluções utilizadas no estudo do efeito da concentração do eletrólito são descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Soluções eletrolíticas com diferentes concentrações.

Nome	NH_4F (g)	Água DI (ml)	$C_2H_6O_2$ (ml)
Padrão	3,5	16	624
01	1,75	16	624
02	5,25	16	624
03	3,5	8	624
04	3,5	24	624

Inicialmente, o fluoreto de amônia é dissolvido em água deionizada (resistividade de 18 $M\Omega.cm$) em um becker de polipropileno e, depois, acrescenta-se o etilenoglicol.

O eletrólito orgânico $C_2H_6O_2$ foi utilizado por apresentar um alto valor de resistência elétrica e viscosidade, o que contribui para retardar a transferência de íons e, conseqüentemente, ajuda no controle do crescimento [128]. Na Figura 22 é apresentado os equipamentos utilizados nos processos de anodização deste trabalho.

Figura 22: Equipamentos utilizados nos processos de anodização.

Fonte: Produção da própria autora.

As anodizações foram feitas a 25 °C e com agitação magnética. A tensão de anodização permaneceu constante ao longo do processo (modo potenciostático). Ao final dos processos de anodização, foi realizada a limpeza desengordurante nas amostras, na seguinte sequência: tricloroetileno (TCE) para remover o apiezon, álcool isopropílico, acetona e álcool isopropílico.

3.5. Tratamento térmico das matrizes de nanotubos de TiO_2

Após a limpeza convencional, as matrizes de NTs de TiO_2 foram submetidas a tratamento térmico no forno de difusão (com variação de temperatura de + ou – 1°C) em ambiente de nitrogênio de pureza 99 % (Figura 23) e com rampa de temperatura programada. As amostras e suas respectivas temperaturas de tratamento estão descritas na Tabela 3.

Figura 23: Forno de tratamento térmico da sala limpa do LME.

Fonte: Produção da própria autora.

Tabela 3: Amostras e respectivas temperaturas de tratamento térmico.

Amostra	Temperatura (°C)
01	200
02	400
03	600
04	800
05	1000

Quando a rampa chega a temperatura em que se deseja o tratamento térmico, inicia-se a contagem de 3 h de tratamento naquela temperatura. Após o tratamento, desliga-se o aquecimento e esfria a temperatura ambiente a amostra.

3.6. Técnicas para remoção de nanoresíduos

Após as anodizações, observou-se o surgimento de uma camada nanoporosa ou de nanogramas no topo das matrizes de NTs de TiO_2 . A fim de remover esses nanoresíduos foram utilizadas técnicas de limpeza e/ou prevenção. Em algumas amostras foram testadas a limpeza BOE, em outras o polimento abrasivo e a camada protetora de fotoresiste (uma técnica que previne a formação de nanoresíduos).

Segue a descrição de cada procedimento de limpeza para remoção de nanoresíduos e o de prevenção à formação dessas estruturas indesejadas adotadas neste trabalho.

3.6.1. Solução de corrosão de óxido tamponada

A limpeza para remoção dos nanoresíduos² da superfície dos nanotubos de TiO_2 foi efetuada com a aplicação da solução de corrosão de óxido tamponada (BOE, do inglês Buffered Oxide Etching) que contém $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$, na proporção (6:1). Esta corrosão tem sido muito empregada em processos de microfabricação para remover SiO_2 e SiN [129,130,131]. Na Figura 24, temos a descrição dos processos percorridos pelas matrizes de NTs- TiO_2 , cuja etapa final foi a limpeza em água DI (resistividade de 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) corrente para remover resíduos da limpeza anterior.

Os testes foram feitos com as matrizes de nanotubos crescidas com tensões de anodização aplicadas de 20V, 40V e 60V (modo potencioestático) por cinco segundos, pois com esse tempo de anodização a superfície dos NTs ainda está coberta por nanoresíduos do tipo camada nanoporosa inicial. Estas matrizes foram submetidas a limpeza com solução de corrosão BOE no intervalo de 15, 30 e 60 segundos, esses tempos de corrosão foram escolhidos de maneira empírica.

²Nanoresíduos: efeitos colaterais no processo de anodização.

Figura 24: Descrição das etapas percorridas pelas membranas de nanotubos de TiO_2 .

Fonte: Produção da própria autora.

3.6.2. Polimento abrasivo com nanopartículas de alumina

O polimento mecânico-químico (“Chemical Mechanical Polishing” - CMP) é o processo de nivelamento e/ou planarização da superfície assistida pela combinação dos efeitos mecânicos e químicos [132,133]. Tal técnica tem sido muito aplicada em uma grande variedade de materiais, por causa das suas vantagens com pouco ou nenhum dano à superfície, eliminação dos defeitos, elevada taxa de remoção, alta eficiência e baixo custo [134].

Na solução para o CMP, as partículas abrasivas são um dos principais fatores que influenciam na qualidade da superfície polida. Suas propriedades como: tipo de partículas, dureza, tamanho, dispersão e concentração desempenham um importante papel no refinamento do desempenho deste polimento [132,135,136,137]. Por exemplo, durante a aplicação do CMP com partículas de Al_2O_3 sabe-se que a forma

das partículas influencia na agressividade do polimento: partículas maiores podem gerar defeitos na superfície. Partículas inertes, porém, com o alto grau de adsorção na superfície polida, tendem a se aglomerar e dificilmente são removidas [132,135,136,137]. A solução adotada para se obter um melhor CMP com estas partículas foi diminuir a sua concentração na solução aquosa (alta concentração $5,55 \times 10^{-2}$ g e baixa concentração $1,5 \times 10^{-2}$ g, dissolvidas cada concentração em 250 ml de água deionizada de resistividade de 18 M Ω .cm), pois este tipo de limpeza já foi empregado na remoção de nanoresíduos da superfície dos nanotubos de TiO₂ [138].

3.6.3. Fotoresiste positivo

Ao finalizar as etapas do polimento químico, as lâminas de titânio passaram por uma limpeza em álcool isopropílico aquecido por 10 minutos. Após a limpeza, o filme fotossensível positivo, tipo AZ 1518 ou 1375, é depositado sobre a lâmina de Ti por “*spin coating*”. Em seguida, foi feito o pós-cozimento (pós-baker) em estufa a 100 °C por 30 minutos e molduras com apiezon quando já estavam resfriadas conforme Figura 25. Em seguida, a amostra foi oxidada anodicamente em solução eletrolítica padrão.

Figura 25: Lâmina de titânio com fotoresiste.

Fonte: Produção da própria autora.

Fotoresiste é um polímero modificado quimicamente, material fotossensível e extensamente aplicado em processos de microfabricação [132]. O fotoresiste foi empregado neste processo como camada sacrificial, cuja função é proteger o óxido inicial do ataque dos íons de flúor da solução de anodização e assim evitar a formação de resíduos sobre a extremidade aberta dos NTs.

3.7. Métodos de destacamento das membranas de nanotubos

Ao finalizar o processo de produção de matrizes de NTs-TiO₂ estas se encontram presas ao substrato de Ti. No entanto, esta configuração limita sua aplicação em dispositivos, como já foi dito no capítulo 1 desta tese. E por esse motivo, métodos de destacamento vêm sendo utilizados para produzir membranas autossustentadas. Nos itens abaixo encontram-se descritos os métodos de destacamento que foram testados após a produção dos NTs.

3.7.1. Delaminação induzida pela evaporação do solvente

O primeiro método que foi usado para autodestacamento das matrizes de nanotubos de TiO₂ se baseia na delaminação induzida pela evaporação do solvente; que foi realizada com repetidas lavagens em água DI (resistividade de 18 MΩ.cm) e álcool isopropílico [50,77,140], com permanência de 90 segundos (tempo estipulado por conhecimento empírico) em cada solvente. Após 30 minutos (tempo estipulado por conhecimento empírico) de intercalação, o substrato de Ti/NTs-TiO₂ é retirado do solvente e exposto ao ambiente para secar. Os experimentos foram realizados em ambiente ideal e controlado utilizando capela de exaustão.

Para melhor elucidarmos o mecanismo de separação deste método, é necessário retornar à explicação de produção de nanotubos do primeiro capítulo. Durante a anodização, uma fina camada de TiO₂ foi formada entre a folha de titânio e a matriz de nanotubos de TiO₂. Após a limpeza, ao final do processo de anodização, íons H⁺ e F⁻ que permanecem nas regiões adjacentes aos nanotubos ocasionam uma lenta corrosão desta camada de dióxido de titânio, o que resulta na formação de defeitos [50,140]. Entretanto, na limpeza com isopropanol, que possui baixa tensão superficial (21,7 dinas/cm em temperatura ambiente) [141], o líquido infiltra mais facilmente nas regiões entre os poros e molha a superfície com defeitos [50,140,142]. Consequentemente, a evaporação lenta do isopropanol nas áreas de defeitos induz a delaminação da camada de separação entre o Ti e TiO₂, impulsionada pela tensão superficial.

3.7.2. Corrosão química

O segundo método realizado para a obtenção das matrizes de NTs autossustentadas foi efetivado com a corrosão química em ácido clorídrico (HCl) diluído em água deionizada. O HCl é uma substância química que tem sido empregado em corrosão de arseneto de gálio (GaAs), alumínio (Al), titânio (Ti) e outros metais [129]. Trabalhos reportam o destacamento das matrizes de nanotubos de TiO_2 da folha de Ti quando imersas em uma solução aquosa 0,1 M de HCl por 1 h [143,144].

Os testes iniciaram-se após a finalização do processo de anodização. Cada substrato de Ti/NTs- TiO_2 foi imerso em uma solução aquosa 0,1 M de HCl por 1 h e seco em temperatura ambiente. O destacamento das matrizes de nanotubos de TiO_2 foi concomitantemente acompanhado pela evaporação da solução. A fim de se refinar o tempo de destacamento nas demais amostras, o tempo de imersão na solução aquosa de HCl foi reduzido pela metade.

3.7.3. Segunda etapa de anodização: choque de tensão

O terceiro método empregado para autodestacamento das membranas de nanotubos de TiO_2 foi o choque de tensão aplicado na segunda etapa de anodização, pois o mesmo reduz a adesão da camada de NTs de TiO_2 crescida no substrato de Ti, o que promove o destacamento da membrana [44,79,145]. Este efeito acontece devido à acidificação local, como também à evolução dos gases produzidos pela transição de tensão [44,50,79].

As amostras que já passaram pelas etapas de primeira anodização e tratamento térmico são expostas a valores de tensão superiores na segunda etapa de anodização à 20 °C. Na Tabela 3 encontra-se a descrição das tensões e tempos testados neste trabalho.

Tabela 3: valores de tensão e tempo aplicados na segunda etapa do método de choque de tensão.

Quantidade de amostras	Tensão (V)	Tempo (min)
3	100	20
3	120	5
3	120	20

3.8. Preparação das amostras - método 1

Este método de preparação foi utilizado para as amostras referentes aos estudos das fases do crescimento, dos efeitos dos parâmetros na morfologia e de reprodutibilidade.

Para sua execução, utilizou-se a seguinte sequência de etapas e/ou processos:

- Polimento Químico;
- Molde de Proteção;
- Produção de Nanotubos de TiO_2 (utilizou-se a solução padrão, com exceção do estudo do efeito da composição do eletrólito que também utilizou composições diferentes de solução).

3.9. Preparação das amostras - método 2

Este método foi utilizado para a preparação das amostras tratadas termicamente.

Para sua execução utilizou-se a seguinte sequência de etapas e/ou processos:

- Polimento Químico;
- Molde de Proteção;
- Produção de Nanotubos de TiO_2 (utilizou-se a solução padrão e a tensão de anodização permaneceu constante por 10 min a 80 V);
- Tratamento Térmico das Matrizes de NTs- TiO_2 ;

3.10. Preparação das amostras - método 3

Este método foi utilizado para a preparação das amostras que foram submetidas a processos de remoção de nanoresíduos do tipo corrosão química e abrasivo.

Para sua execução utilizou-se a seguinte sequência de etapas e/ou processos:

- Polimento Químico;
- Molde de Proteção;
- Produção de Nanotubos de TiO_2 (utilizou-se a solução padrão);
- Técnicas de Limpeza para Remoção de Nanoresíduos (as técnicas foram aplicadas em conjunto de amostras diferentes);

3.11. Preparação das amostras - método 4

Este método foi utilizado para a preparação das amostras com camada sacrificial de fotoresiste (folhas de titânio 19x19 mm) e sensores de pH baseados em NTs de TiO_2 (crescidos com Ti (13x13 mm) /fotoresiste).

Para sua execução utilizou-se a seguinte sequência de etapas e/ou processos:

- Polimento Químico;
- Fotoresiste Positivo;
- Produção de Nanotubos de TiO_2 (utilizou-se a solução padrão);

3.12. Preparação das amostras - método 5

Este método foi utilizado para a preparação das matrizes de NTs de TiO_2 autossustentadas por delaminação induzida e corrosão química.

Para sua execução utilizou-se a seguinte sequência de etapas e/ou processos:

- Polimento Químico;
- Molde de Proteção;
- Produção de Nanotubos de TiO_2 (utilizou-se a solução padrão e a tensão de anodização permaneceu constante por 30 minutos a 80 V);

- Aplicação das técnicas de autodestacamento (tipo: delaminação induzida ou corrosão química);

3.13. Preparação das amostras - método 6

Este método foi utilizado para a preparação das matrizes de NTs de TiO_2 autossustentadas por choque de tensão.

Para sua execução utilizou-se a seguinte sequência de etapas e/ou processos:

- Polimento Químico;
- Molde de Proteção;
- Produção de Nanotubos de TiO_2 (utilizou-se a solução padrão e a tensão de anodização permaneceu constante por 30 minutos a 80 V). Estes valores de tempo e tensão foram utilizados por crescerem nanotubos compridos e livre de nanoresíduos em sua superfície;
- Tratamento térmico (a 500 °C por 3 horas em forno de difusão e resfriadas em ar atmosférico);
- Molde proteção;
- Segunda etapa de anodização: choque de tensão;

3.14. Preparação das amostras - método 7

Este método foi utilizado para a preparação dos sensores de pH baseados em NTs- TiO_2 .

3.14.1. Sensores de pH baseados em nanotubos de TiO_2

O processo de fabricação dos sensores de pH baseados em nanotubos de TiO_2 é dividido em seis etapas. Primeiramente, as lâminas de Ti (10x10 mm) são polidas quimicamente com a solução CP2 e, logo depois, lavadas em água DI para interromper a corrosão química. Na Figura 26 são mostradas as lâminas de Ti antes e após a etapa de polimento.

Figura 26: Lâminas de titânio sem polimento (esquerda) e polida com CP2 (direita).

Fonte: Produção da própria autora.

Na sequência, filmes finos de titânio e cobre (Cu) são depositados nas costas da lâmina pela técnica de RF Magnetron Sputtering para contato elétrico. O tempo de deposição destes filmes foi respectivamente 2 min (a taxa de deposição do titânio $1 \mu\text{m/h}$) e 10 min (a taxa de deposição do cobre é $0,36 \mu\text{m/h}$). Na Tabela 4 são mostrados os demais parâmetros de deposição.

Tabela 4: Parâmetros de deposição dos filmes de Ti e Cu.

Parâmetros	Ti	Cu
Pressão (mTorr)	2	
Potência RF-13,56 MHz (W)	100	70
Fluxo de argônio (sccm)	10	
Tempo (min)	2	10

A camada de Ti é depositada para melhorar a aderência entre o filme de Cu e o substrato de Ti e, como é mostrado na Figura 27, o cobre depositado permite a soldagem da haste condutora para obter o contato elétrico entre a amostra e o meio externo, possibilitando a execução do processo de oxidação anódica e, posteriormente, a caracterização elétrica dos sensores.

Figura 27: Soldagem de haste condutora em substrato de Ti coberto por filmes de Ti e Cu.

Fonte: Produção da própria autora.

A próxima etapa corresponde ao encapsulamento das amostras por polidimetilsiloxano (PDMS) na proporção 10:1 de polidimetilsiloxano (*Sylgard 184 silicone elastomer base*) e agente de cura (*Sylgard 184 silicone elastomer curing agent*). O preparo precisa ser feito em um recipiente de plástico aberto, tendo em vista que a homogeneização é obtida por meio da mistura manual dos compostos. Ao realizar esta etapa, houve a formação de bolhas de ar na mistura preparada de PDMS e, para removê-las, o recipiente contendo a mistura é colocado dentro de um dessecador por 15 minutos, sob a ação do vácuo (de aproximadamente 150 mTorr).

Depois de remover as bolhas da mistura de PDMS, os substratos de Ti recoberto por filmes de Ti e Cu foram arranjados em um molde de teflon com seis divisões, e em seguida, a mistura de PDMS é depositada sobre os substratos e submetida ao aquecimento durante 12 horas à temperatura de 80 °C, para cura e solidificação do PDMS, conforme apresentado na Figura 28.

Figura 28: Os substratos com PDMS: a) sendo aquecidos em *hot plate* e b) após a solidificação.

Fonte: Produção da própria autora.

Após a solidificação os substratos foram removidos do molde, separados e a janela para anodização do sensor foi definida mediante a abertura cilíndrica central de $5,5 \text{ mm}^2$, como pode ser visualizado na Figura 29.

Figura 29: Substrato revestido por PDMS e com janela aberta para anodização.

Fonte: Produção da própria autora.

Na sequência foi feito a anodização eletroquímica na região delimitada como área ativa do sensor. Para este processo utilizou-se uma cuba eletrolítica, conforme já foi mencionado na produção de nanotubos de TiO_2 deste trabalho. Na Tabela 5 estão descritas as condições de anodização que foram empregadas para obtenção dos nanotubos de TiO_2 dos sensores baseados nestas nanoestruturas.

Tabela 5: Tensões e tempos utilizados nos processos de anodização.

Tensão (V)	Tempos (min)
20	5, 15 e 25
40	5, 15 e 25

Ao final dos processos de anodização, foi realizada a limpeza das amostras com banho de álcool isopropílico, acetona e, novamente, álcool isopropílico. Na Figura 30 é apresentado um eletrodo de trabalho após o processo de anodização do Ti.

Figura 30: Eletrodo de pH baseado em nanotubos de TiO_2 .

Fonte: Produção da própria autora.

3.15. Descrição da metodologia de caracterização

3.15.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os experimentos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foram realizados com as amostras das matrizes de NTs de TiO_2 (sobre o substrato de Ti) amorfas e tratadas termicamente, utilizando o equipamento do laboratório do Instituto de Física da UFMT.

Foi utilizado o Espectrômetro FTIR Varian modelo 660 (Figura 31), equipado com acessório de refletância especular VeeMax-II. Utilizou-se ângulo de incidência do feixe de 80° , com resolução de 4 cm^{-1} , acumulação de 64 espectros, e em atmosfera convencional (ambiente).

Figura 31: Equipamento FTIR marca Varian, modelo 660, utilizado nos experimentos de refletância.

Fonte: Produção da própria autora.

3.15.2. Espectroscopia Raman

Os experimentos de espectroscopia Raman foram realizados em temperatura ambiente, com as amostras das matrizes de nanotubos de TiO_2 (sobre o substrato de Ti) amorfas e tratadas termicamente, utilizando o equipamento do laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Espectros de Raman foram obtidos usando o espectrômetro Raman acoplado ao microscópio confocal ALPHA 300R (Figura 32), da Witec, que possui detector CCD. Foi usada uma fonte de excitação de Nd:YAG com potência de 45 mW e comprimento de onda de 532 nm. Os espectros foram coletados na região de $0\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} .

Figura 32: Arranjo do equipamento ALPHA 300R utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman.

Fonte: Adaptado de [148].

3.15.3. Microscopia eletrônica de varredura

As caracterizações morfológicas das matrizes de NTs foram feitas com o microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), modelo Nova NanoSEM 400 fabricado pela empresa FEI company (Figura 33), este equipamento pertence ao Laboratório de Sistema Integráveis da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Figura 24: Microscópio eletrônico de varredura Nova NanoSEM 400 LSI-EPUSP.

Fonte: Produção da própria autora.

O MEV-FEG possui fonte de emissão de campo variável que permite tensões de aceleração na faixa entre 1 kV a 30 kV e duas configurações de lente eletromagnéticas, lente de alta resolução e de ultra-alta resolução [149].

3.15.4. Análises termogravimétrica e térmica diferencial (TG-DTA)

As análises termogravimétrica e térmica diferencial foram realizadas utilizando-se o modelo DTG 60/60H (Figura 34), da Shimadzu, com taxa de aquecimento de 1°C/min, de 30°C até 620 °C em atmosfera de gás oxigênio (O₂), este equipamento pertence ao Laboratório de Química da Universidade de São Paulo.

Figura 25: Equipamento de análise termogravimétrica DTG 60/60H [150].

Fonte: Produção da própria autora.

CAPÍTULO 4: Resultados e Discussões

Neste capítulo serão discutidos os resultados referentes às distintas fases de crescimento dos nanotubos de TiO_2 , o efeito dos diferentes parâmetros na morfologia dos NTs- TiO_2 e a reprodutibilidade dos processos. Também, serão apresentados os resultados de diversas técnicas para remover nanoresíduos do topo dos arranjos de nanotubos, assim como os métodos para obter membranas autossustentadas. Por último são discutidos os resultados da aplicação dos nanotubos aqui estudados na confecção de eletrodos de pH e células solares.

4.1. Estudo das fases do crescimento

Na Figura 26 é mostrada a curva de densidade de corrente em função do tempo para os 100 s iniciais da anodização feita com tensão de 30 V. Na curva são apresentados os estágios, para o estudo morfológico dos arranjos dos NTs. Em cada um desses estágios foram crescidas amostras por tempo correspondente a cada uma dessas fases. Cortes transversais dessas amostras são apresentados nas Figuras 27, 28 e 29.

No estágio inicial de anodização, a curva segue o padrão mostrado para crescimento de camada compacta de TiO_2 em eletrólito sem a presença de íons de flúor. Como pode ser observado na Figura 26, a densidade de corrente cai abruptamente e, de acordo com o previamente discutido no Capítulo 2, isso acontece devido à formação de uma camada de barreira de TiO_2 sobre o Ti, que pode ser verificado na Figura 27.

Figura 26: Curva de densidade de corrente em função do tempo para anodização de 30V.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 27: Cortes transversais dos NTs- TiO_2 que correspondem a região I: a) 3,5 s e b) 4s.

Fonte: Produção da própria autora.

No estágio II, a densidade de corrente alcança o valor mínimo e sobe novamente devido à dissolução eletroquímica da camada de barreira de TiO_2 pelos íons de flúor, que viabiliza a passagem de corrente através da camada. Neste estágio

inicia-se a formação dos embriões dos NTs e/ou camada nanoporosa inicial no filme de TiO_2 , como mostra na Figura 28.

Figura 28: Cortes transversais dos NTs- TiO_2 que correspondem a região II: a) 6 s e b) 12 s.

Fonte: Produção da própria autora.

Finalmente, no estágio III, a densidade de corrente volta a cair lentamente em virtude da dificuldade de infiltração dos íons através das estruturas nanotubulares de TiO_2 , que já se encontram bem definidas nesta etapa, conforme Figura 29.

Figura 29: Cortes transversais dos NTs-TiO₂ que correspondem a região III: a) 1 min, b) 3 min, c) 6 min e d) 15 min.

Fonte: Produção da própria autora.

Muitas vezes, após o término da anodização o topo dos NTs-TiO₂ encontra-se coberto por uma camada nanoporosa inicial ou nanogramas. Este fenômeno está diretamente relacionado ao tempo limite necessário de crescimento dos nanotubos para uma determinada tensão aplicada durante a anodização, como citado no Capítulo 2. A tensão e o tempo de anodização definem as características desses nanoresíduos, como mostra a Figura 30. Para o tempo de 10 min, a camada nanoporosa sobrepõe-se ao topo dos NTs-TiO₂ e, após 30 min, as nanogramas prevalecem na superfície.

Figura 30: Nanotubos crescidos a 30V: a) 10 min e b) 30 min.

Fonte: Produção da própria autora.

De acordo com a teoria do tempo limite, a camada nanoporosa inicial estará sobre a superfície enquanto a oxidação se sobressair sobre a dissolução química. No momento em que a dissolução e a oxidação estão em equilíbrio, a superfície dos NTs- TiO_2 está livre de nanoresíduos e os NTs atingem seu comprimento máximo. Nesse exato momento o processo alcançou o tempo limite. Porém, para tempos superiores ao tempo limite, a dissolução química torna-se dominante e as nanogramas aparecem em virtude da corrosão excessiva do topo da superfície dos NTs. Essa corrosão preferencial no topo, mostrada na Figura 31, é resultado do maior tempo em contato com a solução eletrolítica nessa região.

Figura 31: Nanogramas sobre os NTs-TiO₂ crescido com tensão de 30V durante 30min.

Fonte: Produção da própria autora.

4.2. Efeito dos parâmetros na morfologia

Há vários parâmetros que podem ser controlados no processo de anodização, a saber: a composição química do eletrólito, o envelhecimento do eletrólito, a tensão de anodização e o tempo de processo. A seguir analisaremos separadamente o efeito de cada um dos parâmetros no crescimento dos NTs-TiO₂.

4.2.1. Efeito da composição química do eletrólito

O eletrólito tem um papel extremamente importante para a formação de nanotubos de TiO₂, tendo em vista que o crescimento da matriz de NTs é uma consequência direta da competição entre a oxidação de Ti e a dissolução química pelos íons de flúor, como já mencionado no Capítulo 2.

A viscosidade e as concentrações eletrolíticas afetam a morfologia dos NTs. Por exemplo: o etilenoglicol (EG) é um solvente orgânico viscoso e, obviamente, sua viscosidade influencia na difusão das espécies iônicas do eletrólito e, consequentemente, na cinética de crescimento dos NTs-TiO₂, de acordo com a equação de Stokes- Einstein [71,151,152]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (37)$$

Na equação (37), D é a constante de difusão (m^2/s), k_B é a constante de Boltzmann (J/K), T é a temperatura absoluta (K), η é a viscosidade (Pa.s) e r é o raio da partícula esférica (m). A constante de difusão é inversamente proporcional à viscosidade [151,152], e por este motivo o etilenoglicol foi utilizado como um dos solventes nos eletrólitos deste trabalho.

Além disso, a concentração de fluoreto de amônio e água destilada são parâmetros que influenciam as taxas de dissolução química e de oxidação [152,153]. Então, a fim de verificar este efeito, experimentos com diferentes concentrações de NH_4F e água DI foram realizados. Segue na Tabela 6 a fórmula padrão utilizada pelo grupo [20] e as alterações feitas nos eletrólitos (escolhidos de maneira empírica). Vale ressaltar que os experimentos foram todos realizados aplicando tensão de anodização de 80 V, tempo de 600 s e temperatura de 25 °C.

Os resultados foram divididos em duas séries: A e B, e o eletrólito padrão está em ambas séries para comparar com os resultados dos eletrólitos alterados. As séries A e B correspondem, respectivamente, à variação na concentração de NH_4F e água DI, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6: Soluções eletrolíticas com diferentes concentrações.

Série	Nome	NH_4F (g)	Água DI (ml)	EG (ml)
A e B	Padrão	3,5	16	624
A	1	1,75	16	624
A	2	5,25	16	624
B	3	3,5	8	624
B	4	3,5	24	624

Nas Figuras 32 e 33 são mostradas as curvas de corrente de anodização para as séries A e B, respectivamente.

Figura 32: Curvas de densidade de corrente em função do tempo para a série A.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 33: Curvas de densidade de corrente em função do tempo para a série B.

Fonte: Produção da própria autora.

Um fato interessante a ser destacado é que nenhuma das curvas apresenta o comportamento característico com um mínimo bem definido na corrente (conforme observado na Figura 9). Dentre as curvas da série A, a que mais se aproxima do comportamento característico é a curva correspondente a menor concentração de flúor, enquanto que para a série B este comportamento é apresentado pela curva com maior concentração de H_2O . Assim, pode-se concluir que, para esta tensão de 80 V, todas as soluções testadas apresentaram uma atividade dos íons de flúor muito elevada, levando a uma predominância do processo de dissolução em comparação com o processo de oxidação.

As Figuras 34 a-c e a'-c' correspondem às imagens de perfil e superfície das amostras obtidas pelos processos da Tabela 6 (série A). Note na Figura 40 que a matriz de NTs- TiO_2 crescida no eletrólito padrão apresenta comprimento médio (7,52 μm) maior do que as crescidas nos eletrólitos 1 e 2 (respectivamente 4,50 μm e 6,43 μm). Apesar do eletrólito 2 apresentar maior concentração de fluoreto de amônia em sua composição, isto não contribuiu para o crescimento dos NTs, pois a cinética de crescimento dos NTs depende também do crescimento do óxido anódico, e o aumento da concentração de íons de flúor só contribui para aumentar a velocidade da dissolução química [1,71].

Além disto, a superfície da matriz de NTs crescida no eletrólito 1 (Figura 34 b') está com uma camada barreira na superfície com pouca densidade de furos, pois neste eletrólito a concentração de fluoreto de amônia é metade da utilizada no eletrólito padrão.

Figura 34: Imagens de perfil e superfície dos NTs de TiO_2 das amostras da série A.

Fonte: Produção da própria autora.

As Figuras 35 a-c e a'-c' correspondem às imagens de perfil e superfície das amostras obtidas pelos processos da Tabela 6 (série B). Nesta série foi alterada a concentração de água DI, como pode ser observado na Tabela 6. Note que a matriz de nanotubos de TiO_2 crescida no eletrólito padrão apresenta comprimento médio ($7,52 \mu\text{m}$) maior que as crescidas no eletrólito 3 e 4 (respectivamente $3,19 \mu\text{m}$ e $0,91 \mu\text{m}$). Observe que, quanto maior a concentração de água DI menor é a espessura da matriz de nanotubos de TiO_2 , sendo que a sua superfície fica coberta por uma camada porosa, como mostra Figura 35 c e c'. Como os íons de oxigênio e hidroxilas provenientes da oxirredução da água participam do processo de oxidação do Ti, quanto maior for a concentração de água DI maior será a vantagem da oxidação em relação à dissolução e menor será a taxa de crescimento dos NTs devido à dificuldade de passagem dos íons através da barreira de óxido [1].

Figura 35: Imagens de perfil e superfície dos NTs de TiO_2 das amostras da série B.

Fonte: Produção da própria autora.

4.2.1. Efeito do envelhecimento do eletrólito

O envelhecimento da solução eletrolítica também é outro parâmetro que influencia o crescimento dos NTs-TiO₂. Os trabalhos da literatura investigam este parâmetro através de repetidas anodizações em um mesmo eletrólito [16,154]. Já neste trabalho também foi investigado o envelhecimento do eletrólito em função do tempo após sua preparação. Assim, foram preparadas duas soluções padrão. Uma foi utilizada após 24 h de sua preparação, tendo sido realizadas três anodizações de 10 min a 80 V. A segunda solução foi deixada em agitação magnética e no 9º dia foram realizadas as anodizações também de 10 min a 80 V. As curvas de densidade de corrente correspondentes são mostradas na Figura 36.

Como pode ser observado, as curvas de densidade de corrente dos NTs crescidos em eletrólito fresco comportam-se de maneira diferente das curvas obtidas com eletrólito envelhecido (9 dias). Dentre os testes, o conjunto de curvas que alcançou o mínimo valor de corrente pertence ao crescimento feito no eletrólito envelhecido, o que indica uma concentração de água maior do que a existente na solução fresca, e está de acordo com a literatura, pois o etilenoglicol é um solvente higroscópico e tende a absorver água do ambiente [16]. Sendo assim, quanto maior o tempo de exposição do eletrólito ao ambiente maior será a quantidade de água em sua composição.

Além disso, as curvas das anodizações realizadas no eletrólito envelhecido comportaram-se hierarquicamente, obedecendo a ordem dos processos e com os pontos de máximo e mínimo da curva muito bem definidos. Segundo a literatura, o crescimento dos nanotubos de TiO₂ depende da taxa de dissolução química, que por sua vez é influenciada pela concentração dos íons de flúor e água do eletrólito, como mencionado no Capítulo 2 e no item anterior. O uso sistemático da solução de anodização aumenta a concentração de fluoreto de titânio [TiF₆], diminuindo a condutividade do eletrólito. Este comportamento pode ser explicado por uma das reações que ocorrem durante a anodização, ilustradas nas Equações 9 e 10 do Capítulo 2:

Note que, durante o processo de anodização é necessário água para a formação da camada de óxido e flúor para a sua dissolução. Como a concentração desses solventes diminui com o aumento da concentração de $[\text{TiF}_6]$, a cada processo de anodização realizado, tanto a oxidação quanto a dissolução química são reduzidas em consequência do aumento da concentração de fluoreto de titânio no eletrólito, contribuindo para uma melhor estabilidade do crescimento.

Figura 36: Curvas de corrente em função do tempo para as anodizações feitas em eletrólito fresco e envelhecido.

Fonte: Produção da própria autora.

4.2.2. Análise da reprodutibilidade

A fim de verificar a reprodutibilidade do crescimento de NTs de TiO_2 em função do envelhecimento (ou desgaste) do eletrólito, foram feitas sete anodizações eletroquímicas de 30 min a 80 V e 25 °C, com intervalo de recuperação de 30 min entre cada uma.

As curvas de corrente correspondente a este experimento são mostradas na Figura 37. Pode ser observado que as duas primeiras curvas apresentam comportamento similar ao mostrado nos itens anteriores para as anodizações realizadas a 80 V, ou seja, não apresentaram o mínimo característico do processo de anodização, indicando excesso de dissolução no processo. Já nas curvas de 3 a 7 podem ser observados os três estágios característicos de anodização [6,13,16], indicando que no decorrer das anodizações há um maior consumo dos íons de flúor em relação aos íons OH^- , o que leva à redução mais acentuada da dissolução em relação à oxidação e, conseqüentemente, a um processo de anodização mais estável, assim como o observado para as soluções envelhecidas a 9 dias.

Como citado anteriormente, o estágio inicial corresponde ao decréscimo abrupto da densidade de corrente devido ao crescimento da camada de óxido barreira. Já o segundo estágio corresponde à formação da camada porosa desordenada, ou seja, a densidade de corrente continua a decrescer, porém mais lentamente que no caso de uma solução sem flúor. Em consequência do aumento do tamanho dos poros, a densidade de corrente volta a aumentar até atingir um valor constante (início da fase III), o que corresponde ao equilíbrio entre dissolução e crescimento do óxido. Então, a ausência do estágio II significa que nesses experimentos foi atingido o equilíbrio entre dissolução e crescimento do óxido sem passar pela fase de nucleação dos poros [6,13,16,36,86, 155].

Figura 37: Curvas da reprodutibilidade.

Fonte: Produção da própria autora.

4.2.3. Efeito da tensão de anodização

A tensão aplicada determina a intensidade do campo elétrico através da camada de óxido, o que por sua vez influencia o processo eletroquímico e, consequentemente, o diâmetro dos NTs-TiO₂ [1]. Para analisar este efeito no crescimento dos tubos foram realizados experimentos de anodização com tensões de 20, 40, 60 e 120 V.

Na Figura 38 são apresentadas as imagens de MEV obtidas do topo das amostras anodizadas para as diferentes tensões utilizadas. Podem ser observados poucos diâmetros devido à presença da camada nanoporosa que oculta a maioria das bocas dos NTs. Mesmo assim, foi feita uma estimativa das médias para cada um dos casos. Como pode ser observado na Figura 39, a dispersão ficou relativamente alta devido, à fraca estatística. Sendo assim, na tentativa de melhorar a estimativa da distribuição de diâmetros, foram realizados experimentos com fotoressiste a tensões de 60 V e 80 V. As imagens de MEV correspondentes ao topo dos NTs são apresentadas na Figura 38.

Figura 38: Imagens de MEV do topo dos nanotubos de TiO_2 .

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 39: diâmetro dos NTs-TiO₂ em função da tensões aplicadas e seus respectivos erros.

Fonte: Produção da própria autora.

Na Figura 40 pode ser observado que o crescimento com a camada de fotoresiste leva a arranjos de NTs com as extremidades livres (“bocas” dos NTs), permitindo a medida dos diâmetros e uma boa estatística da dispersão dos mesmos. Assim, os diâmetros internos das bocas dos NTs puderam ser melhor analisados com as ferramentas disponíveis no programa *ImageJ*. Foram medidos os diâmetros de 129 e 36 NTs de TiO₂, e a média dos diâmetros internos obtidos para estas amostras são de 28 nm e 85 nm, respectivamente (Figura 40 a-b).

Figura 40: NTs de TiO_2 feitos com camada protetora e tensões aplicadas: a) 60V e b) 80V.

Fonte: Produção da própria autora.

Nas Figuras 41 e 42 são mostrados os histogramas ajustados por uma curva Gaussiana (linha vermelha) e os valores dos coeficientes de variação (ϵ) são aproximadamente de 0,13 para os NTs de TiO_2 crescidos por tensões de 60V e 80V. Estes coeficientes de variação são as medidas de dispersão que estimam a precisão das medidas experimentais realizadas para se obter a média dos diâmetros.

Figura 41: Histograma do diâmetro dos NTs-TiO₂ crescidos a 60V ajustado por uma Gaussiana (vermelho).

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 42: Histograma do diâmetro dos NTs-TiO₂ crescidos a 80V ajustado por uma Gaussiana (vermelho).

Fonte: Produção da própria autora.

4.2.4. Efeito do tempo

O efeito do tempo na morfologia dos nanotubos foi analisado mantendo o valor de tensão fixo em 80V e variando o tempo na faixa de 5 a 90 min. Foram tiradas imagens de MEV de cortes transversais de todas as amostras. Como exemplo são mostradas na Figura 44 as amostras anodizadas por 5, 55 e 90 min. Nessas imagens foram medidos vários comprimentos e calculada a média e a dispersão dos mesmos, dados a partir dos quais foi montado a Figura 43.

Figura 43: Relação entre o comprimento dos nanotubos em função do tempo para uma tensão de 80V.

Fonte: Produção da própria autora.

Na Figura 43, verifica-se a dependência entre o comprimento dos nanotubos e os respectivos tempos de anodização. Percebe-se o crescimento dos nanotubos até o tempo de 55 min e que, para tempos ainda maiores, há um decréscimo acentuado do comprimento. Este decréscimo é resultado do desequilíbrio entre o crescimento do óxido anódico e a dissolução química do óxido pelos íons de fluoreto. De acordo com

o estudo das fases de crescimento, este fenômeno ocorre quando o tempo de anodização ultrapassa o tempo limite de crescimento. Quando isto ocorre, a dissolução química domina a cinética de crescimento e as paredes dos NTs são atacadas, principalmente na superfície, ou seja, na boca dos NTs.

Figura 44: Imagens de MEV da vista lateral dos NTs de TiO_2 anodizado a 80 V e durante: (a) 5 min, (b) 55 min e (c) 90 min.

Fonte: Produção da própria autora.

4.3. Tratamentos térmicos

Os espectros de Raman das matrizes de nanotubos de TiO_2 tratadas termicamente a 200, 400, 600, 800 e 1000 $^{\circ}\text{C}$ por 3 h e da matriz de NTs como anodizada são mostradas no Gráfico 10.

A análise da Figura 45 indica que, devido à ausência de picos bem definidos no espectro, as matrizes como anodizada e tratada termicamente a 200 °C são estruturas amorfas. Já as demais amostras apresentam em sua composição picos referentes a deslocamentos Raman de fases cristalinas do TiO_2 , mais especificamente, relacionados às fases cristalinas anatase e rutilo. Um resumo da posição dos picos obtidos neste trabalho, em comparação ao reportado na literatura, pode ser visto na Tabela 7.

Figura 45: Espectros Raman dos nanotubos de TiO_2 .

Fonte: Produção da própria autora.

Tabela 7: Deslocamento Raman da literatura e desta tese para cristais de TiO_2 (cm^{-1})

	Ohsaka et al. [158]	Arsov et al. [159]	Ma et al. [160]	Chaves et al. [161]	Rambabu et al. [162]	Este trabalho	Modos vibracionais
Anatase							
ν_1	144	144	140,9	147	144	144,58/ 149,34	E_g
ν_2	197	197	196,3	192			E_g
ν_3	399	397	396	395	391	398,47	B_{1g}
ν_4	513*	516	515,4	516	513	518,14	A_{1g}
ν_5	519*	516	515,4	516	513	518,14	B_{1g}
ν_6	639	641	632,7	634	638	636,19	E_g
Rutilo							
	-	143	140,2	-	-	-	B_{1g}
	-	236	235,5	-	-	230,02	Multi- photon process
	-	447	445,8	-	-	449,30	E_g
	-	612	609,8	-	-	613,62	A_{1g}
	-	-	825,5	-	-	-	B_{2g}

Observa-se que as amostras tratadas a 400 e 600 °C só apresentam deslocamentos característicos da fase anatase. Por outro lado, a amostra tratada a 800 °C apresenta um pico de deslocamento Raman em $144,6 \text{ cm}^{-1}$, relacionado à estrutura cristalina da fase anatase, enquanto que os demais picos ($230,0 \text{ cm}^{-1}$, $449,3 \text{ cm}^{-1}$ e $613,6 \text{ cm}^{-1}$) são relacionados à estrutura cristalina do rutilo. Já para a amostra tratada a 1000 °C o pico em $144,6 \text{ cm}^{-1}$ não está mais visível no espectro, ou seja, após este tratamento térmico foi obtida uma matriz completamente da fase rutilo.

As Figuras 46,47,48,49 e 50 correspondem às imagens de MEV das amostras tratada termicamente a 200, 400, 600, 800 e 1000 °C. Pode-se verificar com estas imagens que a estrutura nanotubular de TiO_2 foi preservada até o tratamento térmico a 600 °C, e que, para temperaturas superiores, o tratamento térmico altera a morfologia da estrutura, até não ser mais possível identificar qualquer característica da presença de nanotubos nas imagens obtidas da amostra tratada termicamente a 1000 °C (Figura 50).

Figura 46: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO_2 tratados termicamente a 200 °C por 3 horas.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 47: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO_2 tratados termicamente a 400 °C por 3 horas.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 48: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO_2 tratados termicamente a 600 °C por 3 horas.

Fonte: Produção da própria autor

Figura 49: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO_2 tratados termicamente a 800 °C por 3 horas.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 50: Imagens de MEV dos nanotubos de TiO_2 tratados termicamente a 1000 °C por 3 horas.

Fonte: Produção da própria autora.

A análise das amostras de NTs- TiO_2 por FTIR foi realizada na tentativa de se identificar ligações químicas presentes nessas matrizes em função da análise dos modos normais de vibração presentes nos espectros. Como discutido no capítulo 2, os modos normais de vibração possuem diferentes frequências, e para que um determinado modo vibracional possua absorção característica na região do infravermelho ele deve possuir momento de dipolo elétrico.

Os espectros de FTIR obtidos das matrizes de nanotubos de TiO_2 como anodizada e tratadas termicamente a 200, 400, 600 e 800 °C por 3 h, estão dispostos na Figura 51. Não foi possível caracterizar a amostra de 1000°C, pois a mesma se tornou extremamente quebradiça, inviabilizando a medida.

Na Figura 51, observa-se o aparecimento de uma banda intensa em torno de 400 cm^{-1} , atribuída às ligações Ti-O da fase anatase, para as amostras tratadas a 400 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Já no caso da amostra tratada termicamente a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, verifica-se o aparecimento de uma banda em torno de 478 cm^{-1} , correspondente às ligações de Ti-O da fase rutilo. Na Tabela 8, são citadas as posições dos picos de FTIR das fases anatase e rutilo, conforme reportadas na literatura, e as respectivas posições encontradas neste trabalho. Desta forma, a análise por FTIR reafirma o resultado encontrado através de espectroscopia Raman.

Fonte: Produção da própria autora.

Tabela 8: Picos de absorbância de FTIR obtidos das matrizes de TiO_2 (cm^{-1})

	Djaoued et. al. [163]	Verma et. al. [164]	Albertin et. al. [165]	Barros et. al. [166]	Este trabalho
Anatase	433 434	471 511	438 -	~450 ~513	400 -
Rutilo	485 491	- -	610 -	~485 ~615	- 476

4.4. Análises térmicas

A análise térmica representa um conjunto de técnicas no qual uma propriedade física e/ou o produto de reações são medidos enquanto a substância está sendo submetida a um programa rigorosamente controlado de variação da temperatura [91]. Dentre as técnicas difundidas, as mais utilizadas são: Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

A análise termogravimétrica (TG) consiste de uma técnica que monitora a variação da massa da substância em função da temperatura, que varia de forma programada. Já a análise térmica diferencial (DTA) mede a diferença entre a temperatura da amostra e a de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos da mesma maneira [57-61].

Neste trabalho foram utilizados os dois métodos, sendo que a análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos nanotubos de TiO_2 bem como a sua cristalização. Já a técnica de DTA foi usada para avaliar as reações e mudanças de fase ocorridas no sistema. A Figura 52 alude aos resultados destes dois métodos, sendo que as curvas verde e azul correspondem às análises termogravimétrica e térmica diferencial, respectivamente.

Pode ser observado na curva TG (curva verde na Figura 52) que durante o aquecimento da amostra a perda de massa ocorre em três etapas: a primeira (I) é atribuída à perda de moléculas de água no intervalo de temperatura de 27 °C a 200 °C (6% de perda); já a segunda (II) e terceira (III) etapas, entre 200 °C a 300 °C (4% de perda) e 300 °C a 375 °C (7% de perda), respectivamente, a perda é atribuída à liberação de materiais orgânicos. Acima de 375 °C (região IV) não se observa mais perda de massa, o que indica que a partir dessa temperatura ocorre apenas mudança de fase (anatase para rutilo). Percebe-se ainda um pequeno ganho de massa, entre 450 e 550 °C, que pode ser atribuído a uma ligeira oxidação do material.

Na curva DTA (curva azul da Figura 52) aparece um pico exotérmico em aproximadamente 250 °C, coerente com a eliminação de água, e um pico endotérmico em aproximadamente 400 °C, atribuído à formação da fase cristalina de TiO_2 .

Figura 52: Curvas TG/DTA da membrana de TiO_2 em atmosfera de gás oxigênio com fluxo em 50ml/min, razão de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fonte: Produção da própria autora.

4.5. Técnicas para remoção de nanoresíduos

Como mencionado no Capítulo 3, para a remoção de nanoresíduos da superfície dos NTs de TiO_2 foram aplicados três métodos experimentais: limpeza com BOE, polimento abrasivo com Al_2O_3 e camada sacrificial com fotoresiste positivo.

4.5.1. BOE

Os primeiros testes foram feitos com as matrizes de nanotubos crescidas com tensões de anodizações de 20V, 40V e 60V por cinco segundos, e em seguida as amostras foram submetidas à solução de corrosão BOE pelo intervalo de 15 minutos.

Nas Figuras 53, 54 e 55 temos imagens obtidas por MEV durante o processo. As imagens (a) correspondem às membranas antes de serem limpas e as imagens (b) após a exposição de limpeza em BOE. Entretanto, não se obteve êxito em relação à remoção da camada porosa sobre os nanotubos com esta metodologia. Uma

hipótese levantada para explicar tal fato foi a de que o intervalo de tempo utilizado foi muito curto para que ocorresse a corrosão dos resíduos impregnados na superfície dos nanotubos. Com base nesta asserção, deu-se sequência ao segundo teste com intervalo de tempo de 30 segundos.

Figura 53: Membranas de nanotubos crescidas a 20V por 5 minutos: a) sem limpeza e b) com limpeza em BOE por 15 segundos.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 54: Membranas de nanotubos crescidas a 40V por 5 minutos: a) sem limpeza e b) com limpeza em BOE por 15 segundos.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 55: Membranas de nanotubos crescidas a 60V por 5 minutos: a) sem limpeza e b) com limpeza em BOE por 15 segundos.

Fonte: Produção da própria autora.

No segundo teste, com a aplicação da solução corrosiva pelo dobro do período utilizado no primeiro, observa-se nas Figuras 56, 57 e 58 (a e b) a clara interação da solução BOE com a superfície dos nanotubos de TiO_2 . Os nanotubos crescidos a 20 V por 5 minutos danificaram-se com o aumento do tempo de exposição à solução corrosiva BOE. Porém, nas estruturas crescidas com tensões de 40 e 60 V, o BOE atuou preferencialmente sobre os nanoresíduos.

Figura 56: Membranas de nanotubos crescidas a 20V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 30 segundos.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 57: Membranas de nanotubos crescidas a 40V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 30 segundos.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 58: Membranas de nanotubos crescidas a 60V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 30 segundos.

Fonte: Produção da própria autora.

No terceiro teste com a aplicação da solução corrosiva por um período quatro vezes maior do que no primeiro, verifica-se nas Figuras 59, 60 e 61 (a e b) o quão agressiva esta limpeza se tornou para as nanoestruturas tubulares de TiO_2 . Visto que nesta etapa, após a corrosão BOE, visualiza-se a falta de uniformidade das membranas de NTs. Tal agressividade para este intervalo de tempo acaba por inviabilizar sua aplicação na corrosão e limpeza dos nanoresíduos da superfície dos nanotubos.

Figura 59: Membranas de nanotubos crescidas a 20V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 1 minuto.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 60: Membranas de nanotubos crescidas a 40V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 1 minuto.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 61: Membranas de nanotubos crescidas a 60V por 5 minutos: a) e b) com limpeza em BOE por 1 minuto.

Fonte: Produção da própria autora.

4.5.2. Polimento abrasivo

O polimento abrasivo (PA) foi testado com duas diferentes concentrações aquosas de nanopartículas de Al_2O_3 . O primeiro polimento foi realizado nas matrizes de nanotubos TiO_2 em uma solução aquosa contendo $5,55 \times 10^{-2}$ g de partículas de Al_2O_3 em banho ultrassônico. Logo, as amostras foram submetidas à limpeza em álcool isopropílico para remoção dos resquícios do polimento abrasivo. Na Figura 62 são exibidas as imagens de MEV dos NTs (a) antes e (b) depois do polimento em alta concentração de abrasivo. Contudo, como ressaltamos na Figura 62-b, o resultado não foi satisfatório. As nanopartículas de Al_2O_3 aglomeraram-se na superfície dos nanotubos e não foram removidas.

Figura 62: Membranas de nanotubos crescidas a 80V por 15 minutos: a) sem polimento e b) com polimento em solução com alta concentração de abrasivo Al_2O_3 .

Fonte: Produção da própria autora.

Na Figura 63 são mostrados os resultados do polimento com solução aquosa contendo uma menor concentração $1,5 \times 10^{-2}$ g de partículas de Al_2O_3 . No caso da Figura 63 é possível notar a remoção de uma parte da camada de nanoresíduos sobre a superfície dos NTs, que após o procedimento aparece com uma maior quantidade de extremidades abertas.

Figura 63: Membranas de nanotubos crescidas a 20V e 40 V por 5 minutos: a) e b) com polimento abrasivo baixa concentração de Al_2O_3 .

Fonte: Produção da própria autora.

4.5.3. Fotoresiste

O último método aplicado para remoção dos nanoresíduos foi efetivado com a deposição de uma camada sacrificial feita com fotoresiste positivo sobre as folhas de titânio. Na Tabela 9 segue as especificações das amostras testadas com este método a fim de avaliar o melhor resultado e suas respectivas características.

Tabela 9: Especificações das amostras testadas na solução de anodização.

Amostras	Fotoreste	Rotações por minutos (rpm)	Tempo (segundos)	Espessura (μm)
1	AZ 1518 diluído	3000	30	1,2
2	AZ 1518	3000	30	2
3	AZ 1375	3000	30	3,2
4	AZ 1518	1000	30	3,7

Na Figura 64, a primeira amostra coberta com 1,2 μm de fotoresiste positivo (4 AZ 1518 concentrado:1 thinner AZ 1500) após anodizada obteve nanotubos de TiO_2 com comprimento aproximado de 16,7 μm , e pouca área sobre o topo dos nanotubos coberta por nanoresíduos.

Figura 64: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 produzidos via oxidação anódica a 80 V por 30 min da amostra 1 preparada com camada sacrificial.

Fonte: Produção da própria autora.

Na Figura 65 pode-se visualizar imagens de MEV da segunda amostra, coberta com 2 μm de camada sacrificial após anodizada, para a qual obteve-se uma melhor remoção dos nanoresíduos sobre a superfície dos nanotubos de TiO_2 , mas também um importante decréscimo (de 12,0 μm) no comprimento médio dos tubos, quando comparado ao observado para a primeira amostra, passando a ser de 4,7 μm .

Figura 65: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 produzidos via oxidação anódica a 80 V por 30 min da amostra 2 preparada com camada sacrificial.

Fonte: Produção da própria autora.

Na sequência são mostradas as Figuras 66 e 67, respectivamente das amostras 3 e 4 anodizadas, que alcançaram comprimentos médios de 830 nm e 610 nm, mas não removeram os nanoresíduos sobre a superfície.

Figura 66: Imagens de MEV de NTs de TiO_2 produzidos via oxidação anódica a 80 V por 30 min da amostra 3 preparada com camada sacrificial.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 67: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 produzidos via oxidação anódica a 80 V por 30 min da amostra 4 preparada com camada sacrificial.

Fonte: Produção da própria autora.

Apesar deste método não ter apresentado resultados totalmente satisfatórios, apresentou resultados mais promissores que os procedimentos anteriores.

4.6. Técnicas de destacamento das membranas autossustentadas

Nesta seção, são discutidos os resultados dos três métodos de produção de membranas autossustentadas de TiO_2 testados neste trabalho: delaminação induzida, corrosão química e rampa de tensão.

4.6.1. Método de delaminação induzida

Foram feitos testes com o método de delaminação induzida pela evaporação dos solventes água DI e álcool isopropílico, tendo sido obtidas várias membranas de TiO_2 completamente destacadas do substrato de Ti. Na Figura 68-a podemos observar uma membrana se destacando do substrato de Ti e na Figura 68-b uma membrana autossustentada obtida mediante delaminação induzida. Todavia, vale ressaltar que algumas das membranas se fragmentaram durante o procedimento, como exhibe a Figura 69.

A envergadura das membranas exibidas nas Figuras 68-a e 68-b é, no momento, atribuída a uma secagem incompleta, motivo pelo qual testes do ponto crítico de secagem serão também realizados.

Figura 68: Membranas de nanotubos de TiO_2 : a) destacando-se da folha de Ti e b) autossustentada.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 69: Fragmentos da membrana de nanotubos de TiO_2 obtidos pelo método de delaminação induzida.

Fonte: Produção da própria autora.

4.6.2. Corrosão química

As membranas das Figuras 70-a e 70-b foram produzidas pela corrosão química da folha de $\text{Ti}/\text{NTs-TiO}_2$ em ácido clorídrico (HCl) diluído em água deionizada. O tempo de imersão nesta solução foi de 30 minutos. Foram feitos vários testes e a técnica mostrou-se simples, reprodutiva e com o destacamento ocorrendo durante o tempo de imersão.

As membranas das Figuras 70 mostram-se planas o que é atribuído ao fato de estarem molhadas.

Figura 70: Membranas de nanotubos de TiO_2 : a) imersa na solução de corrosão e b) autossustentada.

Fonte: Produção da própria autora.

4.6.3. Choque de tensão

As membranas obtidas pelo método de choque de tensão podem ser observadas na Figura 71. Foram produzidas três membranas por este método. Cada teste foi dividido em três etapas, sendo que as duas etapas iniciais foram realizadas igualmente nas três amostras e a terceira etapa corresponde ao choque de tensão, que foi realizado a 20 °C com tensões 120 V por 5 min, 100 V por 20 min e 120 V por 20 min, cujos resultados podem ser observados nas Figura 71-a, 71-b e 71-c, respectivamente.

Figura 71: Membranas autossustentadas de nanotubos de TiO_2 produzidas por choque de tensão: a) 120 V por 5 min e b) 100 V por 20 min e c) 120 V por 20 min.

Fonte: Produção da própria autora.

Tendo em vista que os trabalhos descritos com este método apresentam membranas autossustentadas e com suas extremidades abertas [13,87,92], analisamos as que produzimos por MEV para verificarmos a abertura dos fundos dos nanotubos de TiO_2 . Na Figura 72, podem ser observadas imagens feitas por MEV da membrana autossustentada de TiO_2 obtida com tensão final aumentada de 40 V (quando comparada à tensão inicial) e produzida a temperatura de 20 °C por 5 minutos. Como pode ser observado, iniciou-se o processo de abertura do fundo dos nanotubos, mas o tempo de processo não foi suficiente para que o fundo dos nanotubos fosse totalmente aberto.

Figura 72: Imagens de MEV da membrana autossustentada de nanotubos de TiO_2 produzidos via choque de tensão a 120 V por 5 min à temperatura de 20 °C.

Fonte: Produção da própria autora.

Nas imagens da Figura 73, vê-se o fundo dos nanotubos da membrana autossustentada produzida com o último patamar a 100 V por 20 minutos e temperatura de 20 °C. Por meio da análise qualitativa destas imagens, podemos afirmar que o resultado deste segundo teste foi mais eficiente que o mostrado na Figura 72, pois uma maior área desta membrana encontra-se com os fundos claramente atacados.

Figura 73: Imagens de MEV da membrana autossustentada de nanotubos de TiO_2 produzidos via choque de tensão a 100 V por 20 min à temperatura de 20 °C.

Fonte: Produção da própria autora.

Nas imagens feitas por MEV da terceira amostra, Figura 74, são mostradas as perfurações alcançadas no fundo da membrana de NTs de TiO_2 , tais perfurações

foram produzidas pelo choque de tensão de 120 V por 20 minutos à temperatura de 20 °C. Dentre os três testes feitos, este último além de destacar a membrana da folha de Ti ainda perfurou o fundo dos nanotubos de dióxido de titânio.

Figura 74: Imagens de MEV da membrana autossustentada de nanotubos de TiO_2 produzidos via choque de tensão a 120 V por 20 min à temperatura de 20 °C.

Fonte: Produção da própria autora.

Consequentemente, para se obter membranas passantes, se faz necessário o aumento da tensão na segunda etapa de crescimento. Já o método de corrosão química mostrou-se efetivo para produzir membranas autossustentadas.

4.7. Sensor de pH

Foram fabricados dois conjuntos de sensores de pH com eletrodo de nanotubos de TiO_2 , o primeiro conjunto foi baseado em arranjos de NTs de TiO_2 sem otimizar a sua superfície. Já o segundo conjunto foi baseado em arranjos de NTs com superfície otimizada, livre de nanoresíduos.

4.7.1. Sensor de pH sem superfície otimizada

Foram fabricados sensores de pH com NTs- TiO_2 produzidos com tensões de 20 e 40 V por tempo de 5, 15 e 25 min. Estes sensores foram caracterizados realizando medidas de pH em soluções tampão de diferentes pH (4; 5,5; 7; 8,5 e 10). Na Figura 75 é mostrada a resposta dos sensores baseados em nanotubos de TiO_2 crescidos

com tensão de 20 V. Como pode ser observado, estes eletrodos exibiram resposta linear com a variação do pH. Estes nanotubos apresentaram diâmetro de aproximadamente 40 nm e os tubos obtidos com 15 e 25 min tem praticamente o mesmo comprimento (600 nm) (ver Figura 76).

Os valores de sensibilidade para 5, 15 e 25 min foram de 35,3; 18,1 e 45,8 mV/pH respectivamente. Portanto, o eletrodo crescido por 25 min apresentou o valor de sensibilidade (45,8 mV/pH) mais próximo do valor teórico (59,18 mV/pH).

Figura 75: O valor de pH em função da tensão para eletrodos de 20 V.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 76: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 .

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 77: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 .

Fonte: Produção da própria autora.

Na Figura 78 são apresentados os resultados para os eletrodos crescidos a 40 V. Neste caso, pode também ser observado uma resposta linear, sendo a melhor sensibilidade (33,7 mV/pH) para o eletrodo crescido por 15 min. Os nanotubos produzidos com 40 V exibiram diâmetro de aproximadamente 70 nm e as amostras crescidas por 5, 15 e 25 min tem comprimentos de 0,2; 0,9 e 1,8 µm, respectivamente (Figura 79). É possível observar que a amostra obtida com tensão de 40 V por 25 min não apresenta uma fina camada porosa sobre o topo dos nanotubos, como as demais, mas mesmo assim sua sensibilidade não foi a melhor. Este resultado é atribuído ao maior comprimento destes NTs que dificulta a infiltração da solução. A melhor resposta foi alcançada com nanotubos crescidos por 15 min (0,9 µm), indicando que

para um certo diâmetro existe um comprimento máximo permitido, a partir do qual o sensor perde sensibilidade.

Figura 78: O valor de pH em função da tensão para eletrodos de 40 V.

Fonte: Produção da própria autora.

Figura 79: Imagens de MEV de nanotubos de TiO_2 .

Fonte: Produção da própria autora.

O comportamento dos eletrodos em função do tempo foi estudado mediante medidas refeitas após 48 h. As Figuras 80 e 81 revelam as respostas destes eletrodos inicialmente medidos com os símbolos preenchidos e após 48 h com os símbolos não preenchidos. Constatou-se que a resposta mais adequada perante o envelhecimento correspondeu ao eletrodo feito a 20 V por 25 min, pois apresentou praticamente o mesmo comportamento (antes de 45,8 mV/pH e após 48 h de 45,7 mV/pH).

Figura 80: O valor de pH em função da tensão para eletrodos de 20 V.

Fonte: Produção da própria autora.

As amostras obtidas com tensão de 40 V por 25 min também apresentaram comportamento similar e sensibilidade (antes de 14,9 mV/pH e após 48 horas de 11,6 mV/pH).

Figura 81: O valor de pH em função da tensão para eletrodos de 40 V.

Fonte: Produção da própria autora.

Todos os sensores testados manifestaram resposta linear em soluções tampão de diferentes pH. No entanto, o eletrodo fabricado com nanotubos de TiO_2 crescidos a 20 V por 25 min apresentou a melhor sensibilidade (45,8 mV/pH). Todavia, sua sensibilidade é menor do que o valor teórico (59,18 mV/pH). Assim, na tentativa de melhorar esse resultado, este eletrodo foi irradiado por raios ultravioletas (UV) durante 6 h, de maneira a aumentar a propriedade hidrofílica dos NTs. Os resultados deste tratamento podem ser avaliados na Figura 82.

Pode ser observado na Figura 82 que a sensibilidade aumentou 10% após a irradiação UV, atingindo os valores de 50,2 mV/pH (para ida) e 50,9 mV/pH (para volta), demonstrando que nanotubos de TiO_2 expostos ao UV realmente ficaram mais hidrofílicos.

Figura 82: O valor de pH em função da tensão para eletrodo de 20 V tratado com UV.

Fonte: Produção da própria autora.

4.7.2. Sensor de pH com superfície livre de nanoresíduos

Foram fabricados sensores de pH com eletrodo de nanotubos de TiO_2 produzidos pela anodização eletroquímica da folha de Ti revestida com fotoresiste, como descrito no Capítulo 3. Os sensores foram obtidos a tensão de 60 V pelo fato de serem crescidos com uma camada isolante sobre o substrato, que produz uma diminuição do campo elétrico e portanto no diâmetro dos NTs. É importante destacar que o diâmetro médio destes NTs é da mesma ordem que a dos NTs crescidos a 20V sem a camada isolante (que foram os que deram o melhor resultado no item anterior).

Os arranjos de NTs para fabricar os eletrodos foram obtidos a 60 V com tempo de 10 e 15 min com e sem camada de fotoresiste. Os resultados são mostrados na Figura 83. Como é possível observar que os eletrodos fabricados com camada de fotoresiste apresentam melhor resultados com respeito ao efeito de histerese que os eletrodos fabricados sem a camada de fotoresiste. É possível notar que os obtidos com camada de 2 μm de fotoresiste apresentam o menor efeito de histerese e um comportamento mais linear do que aqueles obtidos com fotoresiste de 1 μm . Este resultado é atribuído ao menor comprimento destes tubos, que evita que a solução permaneça presa dentro dos NTs, diminuindo assim o efeito de histerese e melhorando a sensibilidade ao pH atingindo valores de 52 mV/pH. Ver Tabela 10.

Figura 83: O valor de pH em função da tensão para eletrodo de 60 V.

Fonte: Produção da própria autora.

Tabela 10: Sensibilidade dos eletrodos baseados em NTs com superfície otimizada.

Tempo de anodização (min)	Camada de fotoreistente-1 μm (mV/pH)	Camada de fotoreistente-2 μm (mV/pH)	Sem camada de fotoreistente (mV/pH)
10	$44,8 \pm 1,8$	$52,0 \pm 1,4$	$36,4 \pm 2,1$
15	$40,8 \pm 1,8$	$46,8 \pm 2,0$	$47,1 \pm 4,1$

CAPÍTULO 5: Conclusões

O estudo realizado do efeito dos parâmetros de anodização dos nanotubos permite concluir que o tempo e a tensão de anodização influenciam na morfologia. O diâmetro dos tubos aumenta proporcionalmente com o valor da tensão aplicada e a curva de comprimento em função do tempo, mostrou que existe um tempo limite, que resulta num comprimento limite, para cada valor de tensão devido ao equilíbrio entre crescimento e dissolução química.

Os tratamentos térmicos e as análises por espectroscopias Raman e FTIR mostrou que os NTs como anodizado e tratados a 200 °C apresentam estrutura amorfa. Já as amostras tratadas entre 400 °C a 600 °C mostraram cristalização anatase e preservaram sua morfologia tubular como indicado pela análise MEV. Os tratamentos a 800 °C e 1000 °C induziram a cristalização na fase rutilo e a estrutura tubular não foi preservada.

Os resultados das análises termogravimétrica e térmica diferencial são complementares aos da espectroscopia Raman. A curva TG manifestou as perdas de massa em três regiões, por causa da liberação de água e materiais orgânicos. Já a curva DTA mostrou um pico exotérmico em aproximadamente 250 °C, correspondente à eliminação de água e um pico endotérmico em aproximadamente 400 °C, devido a formação da fase anatase.

Quanto à fabricação e morfologia das matrizes de NTs de TiO₂ referentes às técnicas de remoção de nanoresíduos testadas a que obteve melhor resultado foi o método com camada protetora de fotoresiste. Porém para cada tensão existe uma espessura otimizada de fotoresiste para obter bom resultado.

As três técnicas de destacamento de membranas utilizadas autodestacaram as membranas de TiO₂. Dentre estas técnicas a que se sobressaiu por sua praticidade foi a corrosão química, além de ter sido a única a levar a membranas totalmente destacadas autossustentadas com reprodutibilidade.

Já referente aos sensores de pH, todos os dispositivos apresentaram resposta linear e a sensibilidade pode ser correlacionada com a morfologia dos NTs de TiO₂ e os sensores exibem melhor sensibilidade e menor efeito de histerese após serem irradiados por UV e crescidos com camada de fotoresiste.

APÊNDICE A: LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS

- 1) MARQUES, P. A.; et. al. **pH sensor based in TiO₂ NTs arrays.** In: IEEE 9TH IBERO-AMERICAN CONGRESS ON SENSOR (IBERSENSOR). Bogotá: IEEE, 2014.
- 2) MONTEIRO, G. Z.; MARQUES, P. A.; et. al. **Study of pH sensor based on TiO₂ nanotubes.** In: 2014 29th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). Aracaju, (2014).
- 3) MARQUES, P. A.; et. al. **Optimized synthesis for remnants free TiO₂ NT arrays surface.** Journal of Nanomaterials (submetido, 2017).

REFERÊNCIAS

- [1] REGONINI, D. **Anodized TiO₂ nanotubes: synthesis, growth mechanism and thermal stability.** Degree of Doctor of Philosophy, submitted in September (2008).
- [2] PELAEZ, M.; et. al. **A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications.** Applied Catalysis B: Environmental 125 (2012) 331-349.
- [3] AHMADI, M; et. al. **Study of different parameters in TiO₂ nanoparticles formation.** Journal of Minerals and Materials and Engineering 5 (2011), 87-93.
- [4] REGONINI, D.; BOWEN, C. R.; JAROENWORALUCK, A.; el. al. **A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes.** Materials Science and Engineering R 74 (2013) 377-406.
- [5] SMYTH, J. R.; BISH, D. L. **Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals.** Allen & Unwin, (1988), p.332.
- [6] NGUYEN, Q. A. **Electrochemical synthesis and structural characterization of titania nanotubes.** Degree of Doctor of Philosophy, Berkeley (2010).
- [7] CARP, O.; et. al. **Photoinduced reactivity of titanium dioxide.** Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33-177.
- [8] RICHARDS, B. S. **Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells.** Degree of Doctor of Philosophy, Australia (2002).
- [9] DANIYAN, A. A.; et. al. **Preparation of nano-TiO₂ thin film using spin coating method.** Journal of Minerals and Materials and Engineering 1 (2013), 138-144.
- [10] YANG, L.; et. al. **Effect of annealing temperature on wettability of TiO₂ nanotube array films.** Nanoscale Research Letters 9:621 (2014) 1-7.
- [11] GHICOV, A.; SCHMUKI, P. **Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures.** Chemical Communications (2009) 2791–2808.
- [12] PAOLA, A. D; et. al. **Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst.** Catalysis 3 (2013) 36-73.
- [13] MOR, G. K.; VARGHESE; O. K.; PAULOSE; M.; et al. **A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material**

properties, and solar energy applications. Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006), 2011-2075.

- [14] SHIN, Y.; LEE, S. **A freestanding membrane of highly ordered anodic ZrO₂ nanotube arrays.** Nanotechnology 20 (2009), 105301-105305.
- [15] MOHAMED, A. E. R.; ROHANI, S. **Synthesis of titania nanotube arrays by anodization.** AIDIC Conference Series, Vol. 9 (2009).
- [16] ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. **TiO₂ nanotubes: synthesis and applications.** Angew. Chem. Int. 50 (2011), 2904-2939.
- [17] LIAO, Y. H.; CHOU, J. C. **Preparation and characterization of the titanium dioxide thin films used for pH electrode and procaine drug sensor by sol-gel method.** Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 542-548.
- [18] SUL, Y-T.; et. al. **Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition.** Biomaterials 23 (2002) 491-501.
- [19] KUMARI, Y.; et. al. **Investigation of thermal stability of TiO₂ nanoparticles using 1-thioglycerol as capping agent.** Solid State Communications 263 (2017) 1-5.
- [20] FRAGA, T. M. **Produção de nanotubos de TiO₂ visando sua aplicação em células solares.** Dissertação de mestrado em engenharia elétrica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, (2012).
- [21] LEE, K.; et. al. **One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes.** Chemical Reviews 114 (2014), 9385-9454.
- [22] ZHANG, Z.; et. al. **Transfer and assembly of large area TiO₂ nanotube arrays onto conductive glass for dye sensitized solar cells.** Journal of Power Sources 247 (2014) 807-812.
- [23] ALBERTIN, K. F.; et. al. **Study of TiO₂ nanotubes for sensor and integrated devices.** Precision Instrument and Mechanology, v. 2, (2013), p. 114-121.
- [24] MARQUES, P. M.; et. al. **pH sensors based in TiO₂ NTs arrays.** IEEE 9th IberoAmerican Congress on Sensor (2014).
- [25] JIN, P.; et. al. **Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with VO₂ and TiO₂ coatings.** Applied Physics A 77, (2003) 455-459.

- [26] GANESH, V. A.; et. al. **A review on self-cleaning coating.** J. Mater: Chem. 21, (2011), 16304-16322.
- [27] SCHNEIDER, J.; et. al. **Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanism and materials.** Chem. Rev. 114 (19), (2014), 9919-9986.
- [28] ZHANG, J.; et. al. **Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types.** The journal of physical chemistry C 118, (2014), 10824-10832.
- [29] LESLIE-PELECKY, D. L.; et. al. **Magnetic properties of nanostructured materials.** Chem. Mater. 8 (1996) 17770-1783.
- [30] SIEGEL, R. W. **Synthesis and properties of nanophase materials.** Materials Science and Engineering A 168 (1993) 189-197.
- [31] POKROPIVNY, V. V. et. al. **Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science.** Materials Science and Engineering C 27 (2007) 990-993.
- [32] GLEITER, H. **Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.** Acta Mater. 48 (2000) 1-29.
- [33] CUENOT, S.; et. al. **Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy.** Physical Review B 69 (2004) 165410.
- [34] ZHANG, Q.; et. al. **In situ fabrication and investigation of nanostructures and nanodevices with a microscope.** Chem. Soc. Rev. 45 (2016) 2694-2713.
- [35] MELO, C. P. et. al. **Nanociência e nanotecnologia.** Parcerias Estratégias/Centro de Gestão e Estudos Estratégicos 18 (2004) 9-21.
- [36] SMITH, Y. R.; RAY, R. S.; CARLSON, K.; et al. **Self-ordered titanium dioxide nanotube arrays: anodic synthesis and their photo/electro-catalytic applications.** Materials 6 (2013).
- [37] ZHAO, R.; XU, M.; WANG, J. **A pH sensor based on the TiO₂ nanotube array modified Ti electrode.** Electrochimica Acta 55 (2010) 5647-5651.
- [38] AL-EQABY, H. H. H.; **Fabrication of TiO₂ nanotubes using electrochemical anodization.** Degree of Master of Science in Physics, submitted in March (2012).
- [39] MICHAILOWSKI, A.; ALMAWLAWI, D.; CHENG, G.; MOSKOVITS, M. **Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates.** Chemical Physics Letters 349 (2001) 1-5.

- [40] TIAN, Z. R.; VOIGT, J. A.; LIU, J.; MCKENZIE, B.; XU, H. **Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes.** Journal of the American Chemical Society 125 (2003), 12384-12385.
- [41] KOBAYASHI, S.; HANABUSA, K.; HAMASAKI, N.; KIMURA, M.; SHIRAI, H. **Preparation of TiO₂ hollow-fibers using supramolecular assemblies.** Chemistry of Materials 12 (2000), 1523-1525.
- [42] YAO, B. D.; CHAN, Y. F.; ZHANG, X. Y.; ZHANG, W. F.; YANG, Z. Y.; WANG, N. **Formation mechanism of TiO₂ nanotubes.** Applied Physics Letters 82 (2003), 281-283.
- [43] HAGFELD, A.; et. al. **Dye-sensitized solar cells.** Chemical Reviews, v. 110, No. 11, (2010), 6595-6663.
- [44] LIU, G.; HOIVIK, N.; WANG, K.; et. al. **A voltage-dependent investigation on detachment process for free-standing crystalline TiO₂ nanotube membranes.** Journal of Materials Science 46 (2011), 7931-7935.
- [45] FRAGA, T. M.; et. al. **TiO₂ nanotubes production and characterization.** ECS Transactions, v. 49, (2012), p. 199-205.
- [46] ALBERTIN, K. F.; et. al. **Optimized Ti polishing techniques for enhanced order in TiO₂ NT arrays.** Applied Surface Science, v. 284, (2013), p. 772-779.
- [47] HUO, K.; et. al. **Fabrications, modification, and biomedical applications of anodized TiO₂ nanotube arrays.** RSC Advances 4 (2014) 17300-17324.
- [48] PARAMASIVAM, I.; et. al. **A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures.** Small 20 (2012) 3073-3103.
- [49] ROY, P.; et. al. **Size-selective separation of macromolecules by nanochannel titania membrane with self-cleaning (declogging) ability.** J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 7893-7895.
- [50] LIU, G.; et. al. **Progress on free-standing and flow-through TiO₂ nanotube membranes.** Solar Energy Materials&Solar Cells 98 (2012) 24-38.
- [51] WEBSTER, J. G.; et. al. **The measurement, instrumentation and sensors handbook.** CRC Press LLC (1999) 1926-1941.
- [52] HORTON, B. E.; et. al. **A varactor-based, inductively coupled wireless pH sensor.** IEEE Sensors Journal, Vol. 11, N. 4, (2011) 1061-1066.
- [53] O'HARE, D.; et. al. **Metal-metal oxide pH sensors for physiological application.** Medical Engineering & Physics 28 (2006) 982-988.

- [54] ZIMER, A. M.; et. al. **Needle-like IrO/Ag combined pH microelectrode.** *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 1703-1705.
- [55] BIER, A. **Electrochemistry theory and practice.** Lab. Product Application Manager-Electrochemistry. Acessado: http://www.phmeters.com/docs/pH_Electrochemistry_White_Paper.pdf. Dia 31/03/2017as 15:50 h.
- [56] VIDAL-IGLESIAS. F. J.; et. al. **Do you really understand the electrochemical Nernst Equation?** *Electrocatal.* (2013) 1-9.
- [57] SILVA, G. M.; et. al. **Development of low-cost metal oxide pH electrodes based on the polymeric precursor method.** *Analytica Chimica Acta* 616 (2008) 36-41.
- [58] HAJJAJI, A.; et. al. **Chromium doped TiO₂ sputtered thin films synthesis, physical investigations and applications.** Springer briefs in applied sciences and technology. Manufacturing and surface engineering (2015).
- [59] SHIN, D. H.; et. al. **Wettability changes of TiO₂ surfaces.** *Nanotechnology* 22 (2011) 1-7.
- [60] GRÄTZEL, M.; et. al. **A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films.** *Nature* 353 (1991) 737-740.
- [61] GRÄTZEL, M. **Photoelectrochemical cells.** *Nature* 414 (2001).
- [62] LI, L. L.; et. al. **Detachment and transfer of ordered TiO₂ nanotube arrays for front-illuminated dye-sensitized solar cells.** *Energy and Environmental Science* 4 (2011) 3420-3425.
- [63] MOHAMMADPOUR, F.; et. al. **High-temperature annealing of TiO₂ nanotube membrane for efficient dye-sensitized solar cells.** *Semiconductor Science and Technology* 31 (2016) 1-9.
- [64] ZHOU, Q.; et. al. **Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy field: a review.** *Microporous and Mesoporous Materials* 202 (2015) 22-35. [60] SHIN, D. H.; et. al. **Wettability changes of TiO₂ surfaces.** *Nanotechnology* 22 (2011) 1-7.
- [65] THOMAS, S.; et. al. **A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells.** *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 4474-4490.
- [66] HIGASHINO, T.; et. al. **Porphyrins as excellent dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments and insights.** *Dalton Transactions* 44 (2015) 448-463.

- [67] LEE, K.; et. al. **Role of transparent electrodes for high efficiency TiO₂ nanotube based dye-sensitized.** The Journal of Physical Chemistry C 118 (2014) 16562-16566.
- [68] HENDRY, E.; et. al. **Local field effects on electron transport in nanostructured TiO₂ revealed by terahertz spectroscopy.** Nano Lett., Vol. 6, No. 4 (2006).
- [69] RÓZ, A. L.; et. al. **Grandes áreas da nanociência: princípios e aplicações.** Coleção Nanociência e Nanotecnologia, 1 ed., V.2 (2015).
- [70] HARA, K.; et. al. **Dye-sensitized solar cells.** Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition (2011) 642-674.
- [71] GRIMES, C. A.; MOR, G. K. **TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications.** Springer (2009).
- [72] WANG, J.; et. al. **Dye-sensitized TiO₂ solar cells with markedly enhanced performance via rational surface engineering.** Chemistry of materials 22 (2010) 579-584.
- [73] ROY, P.; et. al. **TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: higher efficiencies by well-defined tube tops.** Electrochemistry Communications 12 (2010) 949-951.
- [74] SUN, L.; et. al. **Anodized titania nanotube array and its application in dye-sensitized solar cells.** Handbook of Nanostructured thin films and coatings (2010) 57-108.
- [75] PAULOSE, M.; et. al. **Application of highly-ordered TiO₂ nanotube-arrays in heterojunction dye-sensitized solar cells.** Journal of Physics D: Applied Physics 99 (2006) 2498-2503.
- [76] ZHOU, Q.; et. al. **Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: A review.** Microporous and Mesoporous Materials (2015) 22-35.
- [77] WANG, J.; et. al. **Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization.** Chem. Mater. 20 (2008) 1257-1261.
- [78] MOR, G. K.; et. al. **Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films.** Advanced Functional Materials 15 (2005) 1291-1296.
- [79] LIU, G.; et. al. **Synthesis and applications of free-standing TiO₂ nanotube membranes.** Thesis submitted for degree of Philosophiae Doctor (2013).

- [80] CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** Livros Técnicos e Científicos Editora- LTC, 7ª. ed., (2008), 468-469.
- [81] SALOU, L.; et. al. **Bone apposition on nanoporous titanium implants.** Handbook of nanoceramic and nanocomposite coatings and materials (2015) 427-441.
- [82] KOWALSKI, D.; et. al. **TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: self-organized formation and applications.** Nano Today 8 (2013) 235-264.
- [83] CHEN, Q.; et. al. **Free-standing TiO₂ nanotube arrays made by anodic oxidation and ultrasonic splitting.** Nanotechnology 19 (2008) 1-5.
- [84] ALBU, S. P.; et. al. **Self-organized TiO₂ nanotube arrays: critical effects on morphology and growth.** Israel Journal of Chemistry 50 (2010) 453-467.
- [85] WANG, J.; et. al. **Anodization of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using orthogonal design and its wettability.** Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) 710-723.
- [86] LEE, W. H.; et. al. **One-step formation of WO₃-loaded TiO₂ nanotubes composite film for high photocatalytic performance.** Materials 8 (2015), 2139-2153.
- [87] REGONINI, D.; et. al. **Anodized TiO₂ nanotubes: effect of anodizing time on film length, morphology and photoelectrochemical properties.** Materials Letters 142 (2015) 97-101.
- [88] APOLINÁRIO, A.; et. al. **Modeling the growth kinetics of anodic TiO₂ nanotubes.** Journal of Physical Chemistry Letters 6 (2015) 845-851.
- [89] ZHU, K.; et. al. **Removing structural disorder from oriented TiO₂ nanotube arrays: reducing the dimensionality of transport and recombination in dye-sensitized solar cells.** Nano Letters 7 (2007) No. 12, 3739-3746.
- [90] WANG, D.; et. al. **A novel protocol toward perfect alignment of anodized TiO₂ nanotubes.** Advanced Materials 21 (2009) 1964-1967.
- [91] GUI, Q.; et. al. **Efficient suppression of nanograss during porous anodic TiO₂ nanotubes growth.** Applied Surface Science 314 (2014) 505-509.
- [92] WILSON, E. B.; DECIUS, J. C. and CROSS, P., **Molecular Vibrations: The theory of infrared and Raman vibration spectra.** New York: McGraw-Hill, p;182 (1955).
- [93] NAKAMOTO, K.; **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds.** Handbook of Vibrational Spectroscopy, p. 245, (2006).

- [94] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; GEORGE, S. K. **Introduction to spectroscopy: A guide of students of organic chemistry**. 2 ed. Saunders Golden Sunburst series, (1996).
- [95] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnico e Científicos. 2000.
- [96] GRIFFITHS, D. J.; **Introduction to Quantum Mechanics**. 2 ed, Prentice Hall, (2004).
- [97] LIBOFF, R. L.; **Introductory Quantum Mechanics**. Addison-Wesley Publishing Company, (1980).
- [98] HOLLAS, J. M.; **Modern Spectroscopy**. 4ed., John Wiley & Sons, New York, (2004).
- [99] SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. **Near-Infrared Spectroscopy - Principles, Instruments, Applications**. Wiley-VCH, Germany, (2002).
- [100] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, (2002).
- [101] GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of spectroscopy**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, (2003).
- [102] PRADO, R. J. **Análise das propriedades químicas, morfológicas e estruturais de filmes finos de a-Si_{1-x}C_x: H depositados por PECVD**. Tese- Universidade de São Paulo. São Paulo, (2001).
- [103] GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. **Fourier transform infrared spectrometry**. Wiley, (1986).
- [104] WARTEWING, S. **IR and Raman spectroscopy**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, (2003).
- [105] Introduction to Fourier transform infrared spectrometry. Disponível em: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> . Acesso em: 1 maio 2015.
- [106] GARDINER D. J., Introduction to Raman Scattering, Practical Raman Spectroscopy, p.1-12, (1989).
- [107] SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. John Wiley & Sons, Ltd, (2005).

- [108] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S.; **A new type of secondary radiation**, Nature, pp. 501-502., 121, (1928).
- [109] BENTO, R. R. F. **Propriedades vibracionais de cristais de Pilocarpina. HCL, Pilosina e Epiisopilosina por espectropias FT-Raman, FT-IR e Cálculos Ab Initio**, Tese de Doutorado, UFC, Fortaleza, (2007).
- [110] HERZBERG, G. **Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules**. New York: Van Nostrand, (1945).
- [111] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**, 2 ed., editora UNESP, (2009).
- [112] LONG, D. A. **The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules**. John Wiley & Sons, LTD: Inglaterra, (2002).
- [113] McCREERY, R. L., **Raman spectroscopy for chemical analysis**, 3rd ed., Wiley, New York, V.157, p.452, (2000).
- [114] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3rd edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2003).
- [115] MEHTA, R. **Interactions, imaging and spectra in SEM**, in: **Scanning Electron Microscopy**. KAZMIRUK, V. (Ed.), pp. 17-30, InTech, Rijeka, Croatia (2012).
- [116] Scanning Electron Microscope. Disponível em:
<http://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>. Acesso em: 1 maio 2015.
- [117] OTTO, T. N.; HABICHT, W.; DINJUS, E.; et al. **Catalyst characterization with FESEM/EDX by the example of silver-catalyzed epoxidation of 1,3-Butadiene**, in: **Scanning Electron Microscopy**, KAZMIRUK, V. (Ed.), pp. 367-392, InTech, Rijeka, Croatia (2012).
- [118] HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis: Principles, applications and problem**. Blackie Academic and Professional Glasgow, New York (1995).
- [119] Thermal Analysis Instruments. Disponível em:
<https://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Thermal/C160-E006H.pdf>
Acesso em: 1 maio 2015.
- [120] HAINES, P. J. **Introduction to thermal methods of analysis: principles, applications and problems**. Blackie Academic & Professional, London, (1995).

- [121] BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Vol. 2: applications to inorganic and miscellaneous materials. Elsevier (2003).
- [122] BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: Techniques and applications**. Series: Hot topics in thermal analysis and calorimetry, Vol. 1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2001).
- [123] BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T; et al. **Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC**. Química Nova, Vol. 25, N. 5, 849-855, (2002).
- [124] SKOOG, D. A.; WEST, D. M. **Principles of instrumental analysis**. 2 ed. Saunders College: Philadelphia (1980).
- [125] TUCK, B. **Review the chemical polishing of semiconductors**. Journal of materials science 10 (1975) 321-339.
- [126] ANU Centre for Sustainable Energy Systems (CSES), LAB TOOL-BOOK, **HNA (HF:Nitric:Acetic) Etch - Full Procedure, 2009**.
- [127] GONG, D.; GRIMES, C. A.; VARGHESE, O. K. **Titanium oxide nanotubes arrays prepared by anodic oxidation**. J. Mater. Res., Vol. 16, No. 12, 2001.
- [128] REN, K.; GAN, Y. X. Advances in photoelectrochemical fuel cell research. In: Mickael Lallart (editor). **Small-Scale Energy Harvesting**. 2012, p.3-26.
- [129] WALKER, P.; TARN, W. H. **CRC Handbook of Metal Etchants**. Boca Raton, FL: CRC Press, p. 1415, 1991.
- [130] BUHLER, J.; STEINER, F. P.; BALTES, H. **Silicon dioxide sacrificial layer etching in surface micromachining**. J. Micromech. Microeng., v. 7, p. R1–R13, 1997.
- [131] SUNDARAM, K. B.; SAH, R. E.; BAUMANN, H.; BALACHANDRAN, K.; TODI, R. M. **Wet etching studies of silicon nitride thin films deposited by electron cyclotron resonance (ECR) plasma enhanced chemical vapor deposition**. J. Microelectronic Engineering, v. 70, p. 109–114, 2003.
- [132] STEIGERWALD, J. M.; MURARKA, S. P.; GUTMANN, R. J. **Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials**. Wiley-VCH, 1997.
- [133] LUO, J.; DORNFELD, D. A. **Material Removal Mechanism in Chemical Mechanical Polishing: Theory and Modeling**. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, v. 14, n. 2, p. 112–133, 2001.

- [134] ZHU, H.; TESSAROTO, L. A.; SABIA, R.; GREENHUT, V. A.; SMITH, M.; NIESZ, D. E. **Chemical mechanical polishing (CMP) anisotropy in sapphire**. Applied Surface Science 236, p. 120-130, 2004.
- [135] ZHANG, Z.; LEI, H. **Preparation of α -alumina/polymethacrylic acid composite abrasive and its CMP performance on glass substrate**. Microelectronic Engineering 85, p. 714-720, 2008.
- [136] LEI, H.; LU, H.; LUO, J.; LU, X. **Preparation of α -alumina-g-polyacrylamide composite abrasive and chemical mechanical polishing behavior**. Thin Solid Films 516, 3005-3008, 2008.
- [137] LEI, H.; BU, N.; CHEN, R.; HAO, P.; NENG, S.; TU, X.; YUEN, K. **Chemical mechanical polishing of hard disk substrate with α -alumina-g-polystyrene sulfonic acid composite abrasive**. Thin Solid Films 518, 3792-3796, 2010.
- [138] CHEN, C. et al. **Fabrication and Characterization of Anodic Titanium Oxide Nanotube Arrays of Controlled Length for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells**. p. 19151–19157, 2008.
- [139] ARIZTIZABAL, S.L. **Técnicas fotolitográficas en capas espesas (20-80 um) de SU-8, para la fabricación de microestructuras**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Nacional de Colômbia, 2006.
- [140] LAMBERTI, A.; et. al. **TiO₂ nanotube array as efficient transparent photoanode in dye-sensitized solar cell with high electron lifetime**. Acta Physica Polonica, v. 123, n. 2, p. 376-379, (2013).
- [141] **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Cleveland, Ohio: CRC Press, 1977.
- [142] WANG J.; ZHAO L.; S.-Y. LIN V. et al. **Formation of various TiO₂ nanostructures from electrochemically anodized titanium**. J. Mater. Chem., 19, 2009, 3682-3687.
- [143] PARK, J. H.; LEE, T.W.; KANG, M. G. **Growth, detachment and transfer of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays: use in dye-sensitized solar cells**. Chemical Communications, (2008), p. 2867–2869.
- [144] WANG, D.; LIU, Y.; YU, B.; ZHOU, F.; LIU, W. **TiO₂ Nanotubes with Tunable Morphology, Diameter, and Length: Synthesis and Photo-Electrical / Catalytic Performance**. Chemistry of Materials 21, (2009), p. 1198–1206.
- [145] JO, Y.; JUNG, I.; LEE, I.; et. al. **Fabrication of through-hole TiO₂ nanotubes by potential shock**. Electrochemistry Communications 12, (2010), 616-619.

- [146] LI, K-L.; et. al. **A reliable TiO₂ nanotube membrane transfer method and its application in photovoltaic devices.** *Electrochimica Acta* 62, (2012), 116-123.
- [147] KUMAR, P. **Organic solar cells: devices physics, processing, degradation, and prevention.** Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis, (2017), p. 243.
- [148] Alpha 300R – Confocal Raman Imaging. Disponível em: <http://www.witec.de/products/alpha300-series/>. Acesso em 1 maio 2015.
- [149] ROMERO, S. A. **Microestrutura e propriedades magnéticas de ligas para ímãs nanocristalinos de Sm(CoFeCuZr)_z para aplicações em altas temperaturas.** Tese de doutorado (2012).
- [150] Thermal Analysis Instruments. Disponível em: <https://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=dtg60> Acesso em: 1 maio 2015.
- [151] MACAK, J. M.; et al. **Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes.** *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1258-1264.
- [152] MACAK, J. M. **Growth of anodic self-organized titanium dioxide nanotube layers.** Dissertation, Erlangen (2008).
- [153] KHUDHAIR, D. **Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO₂ nanotubes for living cell interfacing and investigations.** *Materials Science and Engineering C* 59 (2016) 1125-1142.
- [154] GULATI, K.; et. al. **Optimizing anodization conditions for the growth of titania nanotubes on curved surfaces.** *The journal of physical chemistry C* 119 (2015), 16033-16045.
- [155] APOLINÁRIO, A.; et. al. **The role of the Ti surface roughness in the self-ordering of TiO₂ nanotubes: a detailed study of the growth mechanism.** *Journal Materials Chemistry A* (2014), 2, 9067-9078.
- [156] MACAK, J. M.; et. al. **TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications.** *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11 (2007) 3-18.
- [157] ZHAO, J.; et. al. **Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation.** *Solid State Communications* 134 (2005) 705-710.
- [158] OHSAKA, T.; et al. **Raman spectrum of anatase, TiO₂.** *Journal of Raman spectroscopy*, vol. 7, No. 6, 321-324 (1978).

- [159] ARSOV, Lj. D.; et al. **Electrochemical synthesis and *in situ* Raman spectroscopy of thin films of titanium dioxide.** Journal of Raman spectroscopy, vol. 22, 573-575 (1991).
- [160] MA, H. L.; et al. **Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser.** Applied surface science 253 (2007) 7497-7500.
- [161] CHAVES, J. M.; et al. **Characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO₂ nanotubes growth on the Ti-7.5Mo alloy surface.** Applied surface science 370 (2016) 76-82.
- [162] RAMBABU, Y.; et al. **Effect of annealing temperature on the phase transition, structural stability and photo-electrochemical performance of TiO₂ multi-leg nanotubes.** Catalysis today 278 (2016) 255-261.
- [163] DJAOUSED, Y.; et al. **Study of anatase and rutile phase transition in nanocrystalline titania films.** Journal of Sol-Gel Science and Technology 24 (2002) 255-264.
- [164] VERMA, A.; et al. **Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO₂ films: annealing effects.** Solid State Ionics 176 (2005) 2285-2295.
- [165] ALBERTIN, K. F. **Estudo de camadas dielétricas para aplicação em capacitores MOS.** Tese-Universidade de São Paulo. São Paulo, (2007).
- [166] BARROS, A. D. **Caracterização de filmes finos de óxido de titânio obtidos através de RTP para aplicação em ISFETS.** Dissertação (2008).