

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CARLOS ANDRÉ GOMES BEZERRA

Estudo da eletrooxidação de etanol e glicerol assistida por fótons utilizando substrato de nanotubos de TiO₂ modificado

São Carlos – SP

2022

CARLOS ANDRÉ GOMES BEZERRA

Estudo da eletrooxidação de etanol e glicerol assistida por fótons utilizando substrato de nanotubos de TiO₂ modificado

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos – SP

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Bezerra, Carlos André Gomes

Estudo da eletrooxidação de etanol e glicerol assistida por fótons utilizando substrato de nanotubos de TiO₂ modificado / Carlos André Gomes Bezerra. — São Carlos, 2022.

116 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

1. Nanotubos de TiO₂. 2. Auto-dopagem. 3. Fotoeletrooxidação de etanol e glicerol. I. Título.



DEDICATÓRIA

Por todo o amor, incentivo e apoio ao logo dessa caminhada, dedico este trabalho aos meus pais, Antônia e Raimundo, aos meus irmãos e à minha esposa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de forma especial ao meu orientador Prof. Dr. Germano Tremiliosi-Filho pela orientação, paciência e confiança durante a realização deste trabalho.

Agradeço aos professores do Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) pela acolhida e pelas oportunidades de discussões acerca de temas relacionados a este trabalho.

Agradeço aos colegas do Grupo de Eletroquímica pelas discussões científicas, pelas trocas de experiências acerca de diversos temas da química e pelos momentos de companheirismo e descontração que também são fundamentais para o desenvolvimento humano.

Agradeço de forma muito especial aos meus pais Antônia Gomes Bezerra e Raimundo Bezerra, e aos meus irmãos Adriano, Andréia, Agostinho, Antônio Francisco e Maria Adriele por todo amor, carinho e incentivo.

Agradeço à minha esposa Larissa Sousa Pereira Bezerra pelo amor, companheirismo e incentivo ao longo dessa caminhada.

Agradeço aos funcionários técnicos e administrativos do IQSC em especial aos técnicos do Grupo de Eletroquímica, Mauro Fernandes, Jonas e Valdecir por todo auxílio prestado durante a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço a todos que me ajudaram ao longo da realização deste trabalho e que não foram aqui mencionados.

“Estude para ajudar seu povo”
(Lema do Colégio Santa Teresa –
Presidente Médici/MA)

RESUMO

BEZERRA, C. A. G. Estudo da eletrooxidação de etanol e glicerol assistida por fótons utilizando substrato de nanotubos de TiO₂ modificado. 2022. 116 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2022.

Neste trabalho foi realizada a síntese de nanotubos de TiO₂ por anodização eletroquímica em diferentes condições de potencial de anodização. Através de medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Difractometria de Raios X foi possível constatar a obtenção dos nanotubos de TiO₂ na fase cristalina anatase, com comprimentos variando de 4,7 a 13,1 μm, e diâmetros internos de 84,3 a 99,6 nm. Após serem submetidos ao tratamento de auto-dopagem, os nanotubos de TiO₂ passaram a apresentar resultados superiores de absorvância e de fotocorrente quando comparados aos eletrodos sem esse tipo de tratamento, conforme verificado através de experimentos de Reflectância Difusa e de Voltametria Linear realizada sob iluminação. Além disso, houve uma diminuição significativa da resistividade dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ auto-dopados, conforme verificado através de experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, o que foi relacionado ao aumento da densidade de portadores de carga, estimada através de medidas de Mott-Schottky. Na etapa de otimização das soluções eletrolíticas usadas na fotoeletrooxidação do glicerol e do etanol foi verificada a existência de composições ótimas, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, para essas soluções. Quando foi feita a eletrodeposição de Pt sobre os nanotubos de TiO₂ auto-dopados não foram verificadas melhoras nos resultados de fotocorrente, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, para a fotoeletrooxidação do etanol. Na análise dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, verificou-se que os compostos formados variam de acordo com o pH do meio reacional, sendo identificada a formação de diferentes tipos de moléculas, como aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas e um composto glicólico, além de outros compostos ainda não identificados. A formação dessa ampla variedade de compostos pode estar relacionada com um mecanismo de natureza radicalar durante a fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol sobre os eletrodos de nanotubos de TiO₂. Cabe ressaltar que, dentre os compostos identificados, foi possível verificar a formação de ácido fórmico, o que é um indicativo da atividade fotoeletrocatalítica dos nanotubos de TiO₂ para a quebra nas ligações C–C dos álcoois estudados.

Palavras-chave: Nanotubos de TiO₂. Auto-dopagem. Fotoeletrooxidação de etanol e glicerol.

ABSTRACT

BEZERRA, C. A. G. Study of photon-assisted electrooxidation of ethanol and glycerol using modified TiO₂ nanotube substrate. 2022. 116 f. Thesis (Doctorate in Chemistry) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2022.

In this work, the synthesis of TiO₂ nanotubes was performed by electrochemical anodization under different anodizing potential conditions. Through Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffractometry measurements, it was possible to verify the obtaining of TiO₂ nanotubes in the anatase crystalline phase, with lengths ranging from 4.7 to 13.1 μm, and internal diameters from 84.3 to 99.6 nm. After being submitted to the self-doping treatment, the TiO₂ nanotubes presented superior absorption of light and photocurrent results when compared to the electrodes without this type of treatment, as verified through Diffuse Reflectance and Linear Voltammetry experiments carried out under illumination. In addition, there was a significant decrease in the resistivity of the electrodes of self-doped TiO₂ nanotubes, as verified through Electrochemical Impedance Spectroscopy experiments, which was related to the increase in the charge carrier density, estimated through Mott-Schottky measurements. In the optimization step of the electrolytic solutions used in the photoelectrooxidation of glycerol and ethanol, the existence of optimal compositions was verified, both in acidic and alkaline medium, for these solutions. When Pt electrodeposition was performed on the self-doped TiO₂ nanotubes, no improvement was observed in the photocurrent results, both in acidic and alkaline medium, for the photoelectrooxidation of ethanol. In the analysis of the by-products of the photoelectrooxidation of ethanol and glycerol by High Performance Liquid Chromatography, it was verified that the compounds vary according to the pH of the reaction medium. Several types of by-products were identified, such as aldehydes, carboxylic acids, ketones and a glycolic compound, in addition to other compounds not yet identified. This may be related to a mechanism of a radical nature during the photoelectrooxidation of ethanol and glycerol on the electrodes of TiO₂ nanotubes. It should be noted that, among the identified compounds, it was possible to verify the formation of formic acid, which is an indication of the photoelectrocatalytic activity of the TiO₂ nanotubes for the breakage of the C–C bonds of the alcohols studied.

Keywords: TiO₂ nanotubes. Self-doping. Photoelectrooxidation of ethanol and glycerol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática da primeira célula a combustível desenvolvida por William Grove no século XIX.....	15
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de bandas de energia em a) materiais isolantes, b) materiais semicondutores e c) materiais condutores a 0 K.....	22
Figura 3 – Representação esquemática do processo de fotoexcitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução em semicondutores a 0 K.....	23
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de bandas de energia de semicondutores destacando a posição do nível de Fermi em a) semicondutores intrínsecos, b) semicondutores extrínsecos do tipo <i>n</i> e c) semicondutores extrínsecos do tipo <i>p</i>	24
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de bandas de energia para um semicondutor do tipo <i>n</i> a) antes e b) depois do estabelecimento do equilíbrio em solução, e para um semicondutor do tipo <i>p</i> c) antes e d) depois do estabelecimento do equilíbrio com a solução, indicando em ambos os casos a formação do gradiente de potencial (<i>V</i> _{SC}) na região de carga espacial.....	25
Figura 6 – Representação esquemática do processo de separação de cargas em um semicondutor do tipo <i>n</i> , ilustrando a participação dos portadores de carga em processos de oxirredução.....	27
Figura 7 – Representação esquemática do processo de crescimento dos nanotubos de TiO ₂ sobre uma superfície de titânio metálico, ilustrando a participação de diferentes íons no processo de formação das paredes dos nanotubos.....	29
Figura 8 – Fluxograma ilustrando as etapas experimentais e as caracterizações físico-químicas utilizadas ao longo deste trabalho.....	37
Figura 9 – Representação esquemática do sistema utilizado na síntese dos nanotubos de TiO ₂	38
Figura 10 – Representação esquemática do significado das siglas utilizadas na identificação das soluções testadas na etapa de otimização da fotoeletrooxidação do etanol.....	46
Figura 11 – Micrografias de MEV dos NT–TiO ₂ obtidos após 2 h de anodização em meio orgânico em diferentes potenciais. As micrografias superficiais e da seção transversal dos nanotubos foram obtidas com magnificação de 50000 e 10000 vezes, respectivamente.....	49
Figura 12 – Eletrodos de NT–TiO ₂ obtidos em diferentes potenciais de anodização com as indicações das regiões onde verificou-se o descolamento da camada de TiO ₂ após o sonicamento por 5 min.....	50
Figura 13 – Difrátogramas de raios X das amostras de NT–TiO ₂ antes e depois da etapa de tratamento térmico.....	52
Figura 14 – Aspectos visuais dos eletrodos de NT–TiO ₂ antes e depois da aplicação do procedimento de auto-dopagem.....	53
Figura 15 – Espectros de absorbância dos eletrodos de NT–TiO ₂ obtidos em diferentes potenciais, com e sem a aplicação do procedimento de auto-dopagem.....	54

Figura 16 – Energia de <i>band gap</i> para os eletrodos de NT–TiO ₂ , com e sem o tratamento de auto-dopagem.....	55
Figura 17 – Diagramas de Nyquist e de Bode obtidos nos experimentos de EIE realizados em solução de K ₃ [Fe(CN) ₆] 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ com KCl 1 mol L ⁻¹ no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, aplicando-se uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV rms nas amostras de NT–TiO ₂ sem auto-dopagem (a, b) e com auto-dopagem (c, d).....	57
Figura 18 – Voltamogramas de varredura linear realizadas no intervalo de potencial de 0 a 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ em uma solução composta por etanol 0,5 mol L ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , tendo como eletrodos de trabalho NT–TiO ₂ obtidos em diferentes potenciais, sendo a) e c) sem auto-dopagem e b) e d) com auto-dopagem, nas situações com iluminação (a e b) e com e sem iluminação (c e d).....	61
Figura 19 – Variação do quadrado da fotocorrente com o aumento do potencial aplicado, ressaltando a relação linear entre <i>i</i> ² e o potencial aplicado.....	63
Figura 20 – Densidades de fotocorrente máximas para os eletrodos com e sem auto-dopagem obtidas durante a fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido tomadas no potencial de 1,8 V vs ERH.....	64
Figura 21 – Voltamogramas de varredura linear acerca da reprodutibilidade (triplicata) da fotoeletrooxidação de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ obtidos entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	65
Figura 22 – Voltamograma de varredura linear acerca da reprodutibilidade (triplicata) da fotoeletrooxidação de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ obtidos entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ para o eletrodo SD–NT–TiO ₂ (70V), onde a área sombreada corresponde ao desvio padrão em torno do valor médio de fotocorrente.....	66
Figura 23 - Voltamogramas de varredura linear realizadas no intervalo de potencial de 0 a 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ em uma solução composta por etanol 0,5 mol L ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ sob iluminação, tendo como eletrodo de trabalho SD–NT–TiO ₂ (70V) com diferentes tratamentos de auto-dopagem.....	67
Figura 24 – Espectros de absorbância dos eletrodos de SD–NT–TiO ₂ (70V) submetidos a diferentes tratamentos de auto-dopagem.....	68
Figura 25 – Diagramas de Nyquist a) e de Bode b) obtidos nos experimentos de EIE realizados em solução de K ₃ [Fe(CN) ₆] 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ com KCl 1 mol L ⁻¹ no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, aplicando-se uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV rms para os eletrodos de SD–NT–TiO ₂ (70V) submetidos aos diferentes tratamentos de auto-dopagem.....	70
Figura 26 – Voltamogramas de varredura linear acerca da reprodutibilidade (triplicata) da fotoeletrooxidação de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ obtidos entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ para o eletrodo SD–NT–TiO ₂ (70V) com diferentes tratamentos de auto-dopagem, onde a área sombreada corresponde ao desvio padrão em torno do valor médio de fotocorrente.....	71
Figura 27 – Resultados de fotoeletrooxidação do etanol obtidos por voltametria de varredura linear entre os potenciais de 0 a 1,8 V vs ERH a 50 mV s ⁻¹ durante a otimização da concentração de etanol em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹).....	72

Figura 28 – Resultados de fotoeletrooxidação do etanol obtidos por voltametria linear entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ durante a otimização da concentração de H ₂ SO ₄ mantendo-se a concentração de etanol em 2 mol L ⁻¹ ..	73
Figura 29 – Resultados de fotoeletrooxidação do etanol obtidos por voltametria linear entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ durante a otimização da concentração de KOH mantendo-se a concentração de etanol em 1 mol L ⁻¹	75
Figura 30 – Resultados de fotoeletrooxidação do etanol obtidos por voltametria linear entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ durante a otimização da concentração de etanol em meio alcalino (KOH 2 mol L ⁻¹).....	76
Figura 31 – Resultados de reprodutibilidade (triplicata) da fotoeletrooxidação do etanol obtidos por voltametria linear entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a 50 mV s ⁻¹ nas condições otimizadas de concentração em meio ácido e em meio alcalino, onde a região sombreada em cada uma das curvas corresponde ao desvio padrão em torno do valor médio de fotocorrente.....	77
Figura 32 – Resultados de VC, no escuro, para o eletrodo de SD–NT–TiO ₂ (70V) com e sem Pt em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) no intervalo de potencial de –0,05 a 1,4 V vs ERH com velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	78
Figura 33 – Micrografias de MEV da a) superfície e da b) seção transversal dos eletrodos Pt/SD–NT–TiO ₂ (70V) com magnificação de 50000 e 10000 vezes, respectivamente.....	79
Figura 34 – Padrões de DRX dos eletrodos de SD–NT–TiO ₂ (70V) com e sem a deposição de Pt.....	80
Figura 35 – Resultados de reflectância difusa para os eletrodos de SD–NT–TiO ₂ (70V) com e sem o depósito de Pt.....	80
Figura 36 – Perfis de VC obtidos durante a varredura de potencial de 0,05 a 1,4 V vs ERH, no escuro, na velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ na solução E2M-H0.5M, para os eletrodos de SD–NT–TiO ₂ com e sem Pt.....	81
Figura 37 – Perfis de fotocorrente obtidos nos experimentos de VL no intervalo de potencial de 0 a 1,8 V vs ERH na velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ nas soluções a) E2M-H0.5M e b) E2M-K2M para os eletrodos SD–NT–TiO ₂ (70V) e Pt/SD–NT–TiO ₂ (70V). Para cada uma das soluções foram realizados experimentos em triplicata.....	82
Figura 38 – Resultados de fotoeletrooxidação do glicerol obtidos por VL entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ durante a otimização da a) concentração de glicerol (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) e b) durante a otimização da concentração de H ₂ SO ₄ (glicerol 2 mol L ⁻¹); a região sombreada corresponde ao desvio padrão em torno do valor médio de fotocorrente. Para cada uma das soluções foram realizados experimentos em triplicata.....	83
Figura 39 – Resultados de fotoeletrooxidação do glicerol obtidos por VL entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ durante a otimização da a) concentração de glicerol (KOH 1 mol L ⁻¹) e b) durante a otimização da concentração de KOH (glicerol 1 mol L ⁻¹). Para cada uma das soluções foram realizados experimentos em triplicata.	84
Figura 40 – Resultados comparativos de reprodutibilidade (triplicata) da fotoeletrooxidação do glicerol obtidos por VL entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a 50 mV s ⁻¹ nas condições otimizadas de concentração em meio ácido e em meio alcalino, onde a região sombreada em	

cada uma das curvas corresponde ao desvio padrão em torno do valor médio de fotocorrente.	85
Figura 41 – Perfis cromatográficos da solução E2M-K2M em diferentes condições experimentais de potencial e de iluminação, obtidos após a separação dos resíduos gerados em experimentos de cronoamperometria (10 min) utilizando o eletrodo SD–NT–TiO ₂ (70V).....	86
Figura 42 – Representação esquemática da possível sequência do processo de geração dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino.....	88
Figura 43 – Perfis cromatográficos da solução inicial e dos resíduos da fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido, obtidos após a separação dos resíduos gerados em experimentos de cronoamperometria (0,9 V vs ERH por 10 min) utilizando o eletrodo SD–NT–TiO ₂ (70V)....	89
Figura 44 – Perfis cromatográficos da solução inicial e dos resíduos da fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido, obtidos após a separação dos resíduos gerados em experimentos de cronoamperometria (10 min) utilizando o eletrodo SD–NT–TiO ₂ (70V), considerando apenas a faixa de tempos de retenção dos principais picos cromatográficos.....	90
Figura 45 – Representação esquemática da possível sequência do processo de geração dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino.....	91
Figura 46 – Perfis cromatográficos da solução inicial e dos resíduos da fotoeletrooxidação do glicerol em meio ácido, obtidos após a separação dos resíduos gerados em experimentos de cronoamperometria (10 min) utilizando o eletrodo SD–NT–TiO ₂ (70V), onde estão assinalados os principais picos cromatográficos.....	93
Figura 47 – Perfis cromatográficos da solução inicial e dos resíduos da fotoeletrooxidação do glicerol em meio alcalino, obtidos após a separação dos resíduos gerados em experimentos de cronoamperometria (10 min) utilizando o eletrodo SD–NT–TiO ₂ (70V), onde estão assinalados os principais picos cromatográficos.....	94
Figura 48 – Testes de estabilidade para a fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido e em meio alcalino aplicando-se 0,9 V vs ERH aos eletrodos de SD–NT–TiO ₂ (70V) durante 2 h...96	96
Figura 49 – Aspecto visual da solução E2M-K2M a) antes e b) depois dos experimentos de estabilidade dos eletrodos SD–NT–TiO ₂ (70V).....	97
Figura 50 – Testes de estabilidade para a fotoeletrooxidação do glicerol em meio ácido e em meio alcalino aplicando-se 0,9 V vs ERH aos eletrodos de SD–NT–TiO ₂ (70V) durante 2 h...98	98
Figura 51 – Aspecto visual da solução G1M-K0.5M a) antes e b) depois dos experimentos de estabilidade dos eletrodos SD–NT–TiO ₂ (70V).....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das soluções testadas durante a otimização da solução eletrolítica usada nos experimentos de fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido e em meio alcalino.	45
Tabela 2 – Composição das soluções testadas durante a otimização da solução eletrolítica usada nos experimentos de fotoeletrooxidação do glicerol em meio ácido e em meio alcalino.	47
Tabela 3 – Diâmetro interno (D_{NT-TiO_2}), comprimento (L_{NT-TiO_2}), espessura da parede dos NT-TiO ₂ (W_{NT-TiO_2}) e área superficial (A_s) estimada com base na equação (18) para os eletrodos obtidos após 2 h de anodização em meio orgânico em diferentes potenciais.....	51
Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos obtidos através do ajuste de circuito elétrico equivalente aplicado aos resultados de EIE para os eletrodos com e sem o tratamento de auto-dopagem.....	59
Tabela 5 – Resultados de densidade de portadores de carga calculados a partir dos dados obtidos nas medidas de Mott-Schottky realizadas em meio alcalino (KOH 2 mol L ⁻¹).....	60
Tabela 6 – Resultados de densidade de portadores de carga calculados a partir dos dados obtidos nas medidas de Mott-Schottky realizadas em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), tendo como eletrodos de trabalho os SD-NT-TiO ₂ (70V) submetidos a diferentes tratamentos de auto-dopagem.....	69
Tabela 7 – Resultados de módulo da impedância total ($ Z $), extraídos do gráfico de Bode magnitude (Figura 25-b) na frequência de 10 mHz.....	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Células a Combustível.....	14
1.2 Propriedades físicas e fotoquímicas dos semicondutores e dos nanotubos de TiO ₂	21
1.3 Aplicação dos nanotubos de TiO ₂ na fotoeletrooxidação de etanol.....	31
1.4 Aplicação dos nanotubos de TiO ₂ na fotoeletrooxidação de glicerol.....	33
2 OBJETIVOS.....	36
2.1 Objetivos gerais.....	36
2.2 Objetivos específicos.....	36
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	37
3.1 Síntese dos nanotubos de TiO ₂	38
3.2 Tratamento de auto-dopagem dos nanotubos de TiO ₂	40
3.3 Caracterização estrutural e morfológica dos nanotubos de TiO ₂	41
3.4 Caracterização óptica dos nanotubos de TiO ₂	41
3.5 Caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica.....	42
3.6 Otimização da solução usada na fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol.....	45
3.7 Eletrodeposição de Pt sobre os eletrodos de nanotubos de TiO ₂	47
3.8 Análise dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol e glicerol por CLAE.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 Otimização da síntese dos nanotubos de TiO ₂	49
4.2 Propriedades ópticas e eletroquímicas dos NT–TiO ₂ com e sem auto-dopagem.....	52
4.3 Propriedades fotoeletroquímicas dos eletrodos de NT–TiO ₂ obtidos em diferentes potenciais.....	60
4.4 Otimização do tratamento de auto-dopagem.....	66
4.5 Otimização da solução usada na fotoeletrooxidação do etanol.....	72
4.6 Eletrodeposição de Pt sobre os NT–TiO ₂ e seus efeitos na fotoeletrooxidação de etanol....	78
4.7 Otimização da solução utilizada na fotoeletrooxidação do glicerol.....	83
4.7 Identificação dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol.....	86
4.8 Testes de estabilidade para a fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol.....	96
5 CONCLUSÕES.....	101
REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

No cenário global atual um dos temas mais urgentes está relacionado ao tipo de matriz energética que deverá ser utilizada no futuro, uma vez que a principal matriz energética atual, que é de origem petrolífera, além de não ser renovável, e portanto limitada, também está diretamente relacionada ao agravamento do chamado aquecimento global, que traz consigo uma série de consequências negativas, seja no âmbito social, ambiental ou econômico (KHALIGH; LI, 2010; LARCHER; TARASCON, 2015).

O aquecimento global é causado principalmente pelo aumento descompensado dos níveis de gás carbônico (CO_2) na atmosfera, cujo um dos principais emissores de origem antropogênica é o setor de transportes, devido à queima de combustíveis de origem petroquímica em motores de combustão interna, que além de produzirem grandes quantidades de CO_2 , também possuem baixa eficiência na conversão da energia química do combustível em energia útil para o veículo (TIE; TAN, 2013). Por conta desses problemas relacionados ao uso de combustíveis de origem fóssil, uma grande quantidade de pesquisas vem sendo realizada com o intuito de desenvolver e/ou otimizar fontes de energia alternativas que sejam mais eficientes e sustentáveis do que a matriz petrolífera atual (ABAS; KALAIR; KHAN, 2015).

Considerando o setor de transportes, dentre os principais requisitos que as fontes de energia alternativa devem apresentar, além de possuírem baixos níveis de emissão de CO_2 , o aumento da eficiência na conversão da energia em trabalho útil para o veículo é apontado como um parâmetro determinante para a escolha da próxima geração da tecnologia que será responsável por movimentar a grande frota de veículos que existe atualmente (GARCÍA-OLIVARES; SOLÉ; OSYCHENKO, 2018).

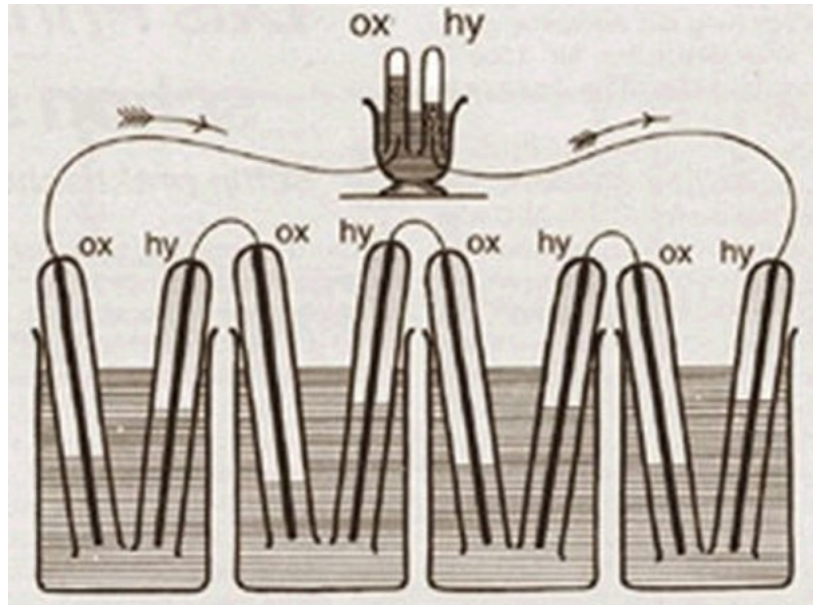
Dentre as principais fontes de energia alternativas estudadas atualmente, a tecnologia das chamadas células a combustível apresenta vantagens quando comparada a outras tecnologias, uma vez que além de não emitir diretamente CO_2 na atmosfera, também apresenta alta eficiência na conversão energética (O'HAYRE et al., 2016).

1.1 Células a Combustível

O início das pesquisas na área de células a combustível data de meados do século XIX, quando William Grove verificou a produção de corrente elétrica em uma célula eletroquímica composta por eletrodos de platina (Pt) em contato com os gases oxigênio (O_2) e hidrogênio

(H₂), tendo como eletrólito uma solução de ácido sulfúrico, conforme ilustrado na Figura 1 (BEHLING, 2013).

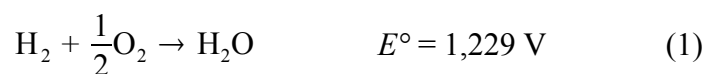
Figura 1 – Representação esquemática da primeira célula a combustível desenvolvida por William Grove no século XIX.



Fonte: reproduzido de Behling (2013).

Inicialmente, as células a combustível foram amplamente utilizadas como fontes de energia para os telégrafos que estavam sendo implementados na época. Entretanto, por conta de problemas relacionados à performance, e também devido ao alto custo da platina, as células a combustível foram substituídas por outros tipos de fontes de energia desenvolvidas na época (BEHLING, 2013).

Embora não compreendido totalmente na época de seu invento, o funcionamento da célula a combustível baseia-se na conversão da energia química do combustível em energia elétrica, sendo que no caso da célula a combustível de hidrogênio a reação global da célula eletroquímica é dada por (BEHLING, 2013):



Conforme indicado da reação da equação (1), a célula a combustível de hidrogênio gera como subproduto de seu funcionamento apenas água, o que é uma característica desejável do ponto de vista ambiental. Além disso, esse processo de conversão de energia não

possui a limitação do ciclo de Carnot, apresentando, portanto, uma elevada eficiência teórica de 83 % (O'HAYRE et al., 2016). Essas características tornam as células a combustível de hidrogênio uma das mais almeçadas fontes de energia no contexto atual, uma vez que, além de não emitir gases poluentes, esse tipo de tecnologia apresenta alta eficiência teórica. Entretanto, a implementação desse tipo de tecnologia no cenário atual traz consigo uma série de desafios, que vão desde aspectos técnicos a fatores econômicos.

Do ponto de vista econômico os principais desafios estão relacionados com a utilização de catalisadores à base de metais nobres (principalmente a Pt) e também com a pureza do H₂ e O₂ utilizados na célula a combustível (BEHLING, 2013). A utilização da Pt como catalisador é necessária para aumentar a velocidade da reação representada pela equação (1), principalmente a reação de redução do oxigênio que ocorre no catodo da célula a combustível, que é seis ordens de grandeza menor do que a velocidade da reação de oxidação do hidrogênio que ocorre no anodo da célula a combustível (O'HAYRE et al., 2016). Ademais, embora nos últimos anos tenham sido feitas diversas melhorias que possibilitaram a diminuição da carga de catalisador nos eletrodos das células a combustível modernas, o alto custo da Pt, que é o principal catalisador utilizado, torna esse tipo de tecnologia pouco competitiva (BEHLING, 2013). Além disso, a necessidade de utilização de H₂ e O₂ com elevada pureza, para evitar problemas de contaminação do eletrólito e da Pt, encarece ainda mais esse tipo de tecnologia (OLDHAM; MYLAND; BOND, 2011).

Por conta dos inconvenientes relacionados aos custos e à segurança da utilização de H₂ como combustível nas células a combustível, principalmente em aplicações automotivas (RATH et al., 2019), diversos estudos têm sido realizados com a utilização de álcoois como combustíveis alternativos ao hidrogênio, constituindo as chamadas células a combustível de álcool direto (do inglês *Direct Alcohol Fuel Cell* – DAFC) (LAMY et al., 2002; MONYONCHO; WOO; BARANOVA, 2019).

A utilização de combustível líquido apresenta diversas vantagens em relação ao uso do H₂, principalmente no setor automotivo. Dentre as principais vantagens cabe ressaltar (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017; RATH et al., 2019):

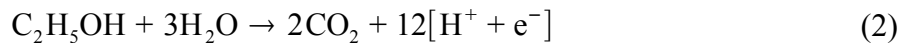
- baixo custo de produção;
- elevada solubilidade em eletrólitos aquosos;
- elevada densidade energética teórica;
- fácil manuseio e armazenamento;
- manuseio relativamente seguro.

Um outro aspecto vantajoso quando se considera a utilização de combustíveis líquidos em células a combustível está relacionado com a possibilidade de aproveitar a infraestrutura de abastecimento de combustíveis fósseis que existe atualmente (DEMIRCI, 2007).

Do ponto de vista do funcionamento da célula a combustível, a substituição do hidrogênio pelo álcool altera principalmente a reação que ocorre no anodo desse sistema eletroquímico, uma vez que o oxigênio continua sendo a espécie eletroativa no processo de redução que ocorre no catodo da célula eletroquímica (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017). Nesse sistema, embora, teoricamente, o pH do eletrólito não altere os subprodutos finais, o mecanismo de reação depende da natureza do condutor iônico predominante na solução eletrolítica, conforme indicado nas equações de (2) a (5) que representam as reações eletroquímicas de uma DAFC tendo como combustível o etanol (AN; ZHAO; LI, 2015; MONYONCHO; WOO; BARANOVA, 2019).

Meio ácido:

Anodo:



Catodo:

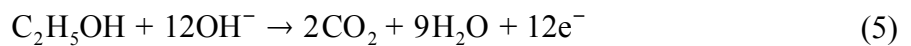


Reação global:



Meio alcalino:

Anodo:



Catodo:



Reação global:



Conforme indicado nas reações das equações (4) e (7), a reação global da célula eletroquímica corresponde à reação de combustão do etanol. Entretanto, diferente da queima de combustível de origem fóssil, as DAFCs, além de possuírem uma eficiência teórica maior na conversão de energia química do combustível em trabalho útil, apresentam caráter

sustentável, uma vez que alguns dos principais álcoois estudados nesse tipo de dispositivo (como o metanol, etanol e glicerol) podem ser produzidos a partir da biomassa, o que torna as DAFCs uma fonte de energia do tipo carbono neutro (ALKIMIM; CLARKE, 2018; AN; ZHAO; LI, 2015; YADAV et al., 2020).

No contexto das pesquisas na área de DAFC, o metanol é um dos principais álcoois estudados, e a célula a combustível que usa esse álcool como combustível é denominada célula a combustível de metanol direto (do inglês *Direct Methanol Fuel Cell* – DMFC) (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017).

O uso do metanol em DMFCs tem sido um tema de intensa pesquisa científica nos últimos anos, o que levou ao desenvolvimento de protótipos de DMFCs como fonte de energia de alguns dispositivos portáteis (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017).

O metanol pode ser usado diretamente na célula a combustível sem a necessidade de pré-processamentos, além disso possui boa atividade eletroquímica e também pode ser facilmente produzido a custos relativamente baixos (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017). Em termos de conteúdo energético, por se tratar de um combustível líquido, o metanol possui uma densidade de energia maior que a do hidrogênio, sendo 4820 W h L^{-1} para o metanol e 180 W h L^{-1} para o hidrogênio (JOGHEE et al., 2015; ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017).

Apesar das inúmeras vantagens que as DMFCs tem em relação as células a combustível de hidrogênio, o uso do metanol como combustível representa uma série de desafios, que estão relacionados principalmente com os processos reacionais que ocorrem no anodo das DMFCs (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017).

Teoricamente, a reação global de célula para as DMFCs corresponde à reação de combustão do metanol, semelhante àquelas indicadas nas equações (4) e (7), entretanto, apesar das moléculas de metanol possuírem apenas um único carbono, durante o processo de eletrooxidação do metanol, além do CO_2 , outros tipos de subprodutos também são produzidos, como por exemplo, ácido fórmico, formaldeído e monóxido de carbono (CHENG et al., 2017; WANG; RUS; ABRUÑA, 2010; ZHAO; JUSYS; BEHM, 2010). A produção de subprodutos diferentes do CO_2 impacta diretamente no desempenho da célula eletroquímica, seja por conta da oxidação incompleta do metanol, ou por conta do “envenenamento” do catalisador utilizado no anodo, uma vez que espécies químicas como o monóxido de carbono adsorvem fortemente na superfície da Pt, o que impede que a reação de eletrooxidação continue a ocorrer de forma efetiva (LAMY et al., 2002).

Além dos problemas relacionados à oxidação incompleta do metanol, as DMFCs também possuem outros problemas que afetam diretamente o seu desempenho eletroquímico,

como a carga de metal nobre utilizado como catalisador no anodo e o problema do cruzamento de metanol do compartimento do anodo para o compartimento do catodo da célula eletroquímica (JOGHEE et al., 2015; KAKATI et al., 2014). Além disso, o metanol apresenta certo grau de toxicidade para o ser humano, o que também pode ser considerado uma desvantagem desse combustível, principalmente quando se considera outras possibilidades como o etanol e o glicerol, por exemplo (BENIPAL et al., 2017; DEMIRCI, 2007).

Por conta dos problemas relacionados ao uso do metanol nas DAFCs, e também por questões ambientais e econômicas, o etanol e o glicerol tem sido amplamente estudados nos últimos anos como combustíveis para células a combustível de álcool direto (MONYONCHO; WOO; BARANOVA, 2019; RAHIM et al., 2020). O etanol e o glicerol são considerados economicamente mais viáveis do que o metanol por serem produzidos facilmente a partir de biomassa e também de produtos agrícolas e, por conta disso, também são considerados combustíveis renováveis, o que atende ao requisito de sustentabilidade dentro do contexto da busca por fontes de energia alternativas à matriz petrolífera atual (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017).

Em termos de desempenho energético, o glicerol e o etanol possuem maior densidade de energia teórica do que o metanol, sendo, 6280 W h L^{-1} , 6400 W h L^{-1} , para o etanol e glicerol, respectivamente (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017). Isso está relacionado ao número de elétrons envolvidos na reação global da célula eletroquímica, sendo 6 para o metanol, 12 para o etanol e 14 para o glicerol (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017). Além disso, no caso da eletrooxidação do glicerol, existe a possibilidade de obtenção de compostos de maior valor agregado, como por exemplo a dihidroxiacetona, ácido glicólico, ácido glicérico, ácido tartrônico, etc. (DAI et al., 2017; DOU et al., 2016; ZHANG et al., 2016) o que pode ser considerado como um atrativo a mais no contexto das células a combustível de glicerol direto.

Embora os desempenhos teóricos do etanol e do glicerol sejam superiores ao do metanol, na prática o desempenho eletroquímico das DMFCs é superior ao das células a combustível de etanol direto (do inglês *Direct Ethanol Fuel Cell* – DEFC) (FUJIWARA et al., 2008) e de glicerol direto (do inglês *Direct Glycerol Fuel Cell* – DGFC) (ZAKARIA et al., 2019). Esse resultado experimental está relacionado principalmente com a dificuldade na quebra das ligações C–C que estão presentes nas moléculas de etanol e glicerol e, como consequência, a eletrooxidação incompleta desses álcoois leva à formação de diferentes subprodutos como ácidos carboxílicos (MARTINS; GIZ; CAMARA, 2011; SANTOS et al.,

2004), acetonas (KWON et al., 2012), e aldeídos (FERNÁNDEZ et al., 2013; SANTOS et al., 2004), quando o ideal seria a produção apenas do CO₂ e H₂O como subprodutos finais, conforme indicado pelas reações das equações (4) e (7).

Com o intuito de aumentar a eficiência da quebra das ligações C–C, aos eletrodos que funcionam como anodos nas DEFCs e nas DGFCs são adicionados catalisadores de Pt ou de ligas de Pt (L-Pt), o que pode melhorar o desempenho eletroquímico dessas células a combustível (MARTINS et al., 2014; ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017). De modo geral, os catalisadores à base de Pt e de L-Pt são utilizados na forma de nanopartículas (KAKATI et al., 2014), que normalmente são depositadas sobre suporte de carbono particulado, o que garante boa dispersão do catalisador por conta da grande área específica do material carbonáceo, além de melhorar a condutividade do eletrodo durante a eletrooxidação dos álcoois (CHOI et al., 2008; GÓRZNY; WALTON; EVANS, 2010; HAN et al., 2008; HE et al., 2010; LIU; LEE; ZHOU, 2005).

Um dos principais desafios com relação à deposição de catalisadores sobre suporte de materiais à base de carbono em DAFCs está relacionado à corrosão do material carbonáceo, que se agrava com o aumento do tempo de funcionamento da célula a combustível, podendo levar à diminuição da área ativa do catalisador devido à formação de aglomerações do material catalítico, causando a perda de desempenho energético (CAO; WU; CAO, 2014; HUANG et al., 2009).

Por conta do problema de corrosão dos materiais carbonáceos, muitos trabalhos têm sido realizados no sentido de desenvolver e aplicar novas combinações de materiais que sejam mais resistentes à corrosão em DAFCs (CAO; WU; CAO, 2014). Dentre os materiais estudados, o dióxido de titânio (TiO₂) tem mostrado resultados promissores, o que está diretamente relacionado com suas propriedades físico-químicas (HASA et al., 2015; HE et al., 2013; LV et al., 2012, p. 2).

Dentre as principais características que tornam a aplicação do TiO₂ nas DAFCs vantajosa, cabe ressaltar sua alta resistência à corrosão, estabilidade química, abundância dos elementos que o constituem, custo relativamente baixo, além de ter baixa toxicidade (BESSEGATO et al., 2015; KOLOBOV et al., 2017; SCHNEIDER et al., 2014a). Por conta dessas propriedades, muitos trabalhos já foram desenvolvidos no âmbito das DMFCs utilizando-se TiO₂ associado ao carbono como material suporte para o catalisador, sendo verificada melhora no desempenho eletroquímico da célula a combustível (ANTOLINI, 2018; HEPEL et al., 2007; HUANG et al., 2009).

A melhora no desempenho eletroquímico das células a combustível com a utilização do TiO_2 como material suporte tem sido atribuída à duas coisas: i) o mecanismo bifuncional para a reação de oxidação do metanol, segundo o qual as hidroxilas adsorvidas sobre a superfície do TiO_2 atuam na oxidação do monóxido de carbono (CO) adsorvido à superfície da platina; ii) o efeito eletrônico causado pela associação da platina ao TiO_2 , que enfraqueceria a interação entre a platina e o CO, facilitando a remoção dessa molécula da superfície do catalisador (ANTOLINI, 2018).

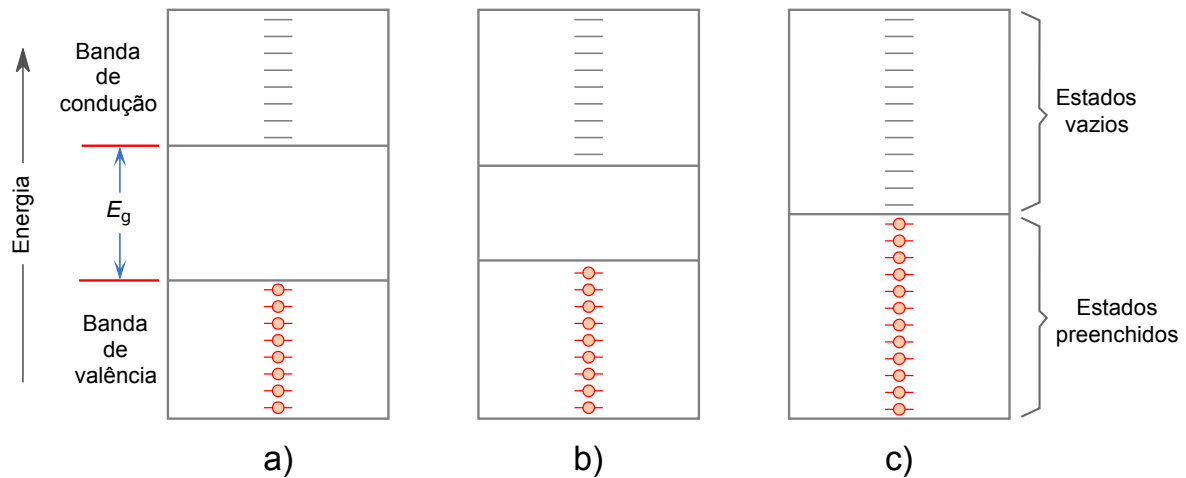
Um dos desafios para a utilização do TiO_2 em DAFCs está relacionado com a sua baixa condutividade elétrica, o que tem sido melhorado através da síntese desse óxido na forma de nanoestruturas, dentre as quais a utilização dos nanotubos de TiO_2 (NT- TiO_2) tem apresentado bons resultados (ANTOLINI, 2018). O uso dos NT- TiO_2 associados à Pt e às L-Pt em DMFCs tem produzido resultados significativamente melhores do que aqueles obtidos com a utilização do TiO_2 na forma de nanopartículas (TiO_2 -NP), o que é atribuído às melhores características em termos de área superficial e velocidade no transporte de elétrons dos NT- TiO_2 em relação às TiO_2 -NP (ANTOLINI, 2018; LIU et al., 2014).

Outra propriedade físico-química do TiO_2 que tem sido investigada no âmbito das DMFCs se refere a sua atividade fotocatalítica, onde diversos trabalhos têm relatado o uso de luz ultravioleta (UV) para sensibilizar anodos em DMFCs nos quais o TiO_2 é um dos materiais componentes, sendo verificada uma melhora significativa tanto no desempenho energético como também na tolerância da Pt e L-Pt ao envenenamento por CO (ANTOLINI, 2018).

1.2 Propriedades físicas e fotoquímicas dos semicondutores e dos nanotubos de TiO_2

O TiO_2 pertence à classe dos materiais semicondutores, que são materiais que possuem condutividade elétrica intermediária entre os materiais condutores e os materiais isolantes (KRISHNAN, 2007). A nível atômico, do ponto de vista da configuração eletrônica, a diferença de condutividade elétrica entre condutores, semicondutores e isolantes é caracterizada pela magnitude da energia de *band gap* (E_g), que representa uma região de energia proibida entre a banda de orbitais moleculares completamente preenchidos por elétrons, chamada de banda de valência (BV), e a banda de orbitais moleculares completamente vazios, chamada de banda de condução (BC) (MARTÍN-PALMA; MARTÍNEZ-DUART, 2017). A Figura 2 ilustra esquematicamente a separação entre a BV e a BC para materiais isolantes, semicondutores e condutores.

Figura 2 – Representação esquemática da estrutura de bandas de energia em a) materiais isolantes, b) materiais semicondutores e c) materiais condutores a 0 K.



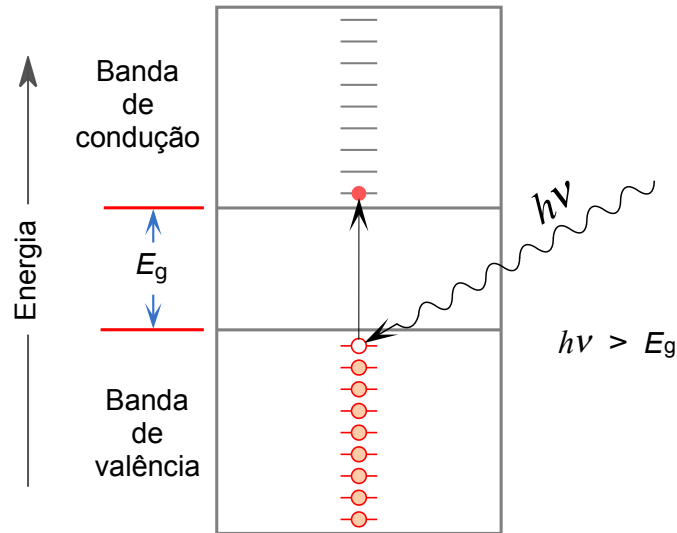
Fonte: adaptado de Callister (2001).

Conforme ilustrado na Figura 2, a energia de *band gap* é a energia mínima necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução do material (KRISHNAN, 2007). Para os materiais isolantes, $E_g > 4$ eV, o que significa que à temperatura ambiente a energia térmica não é alta o bastante para excitar elétrons suficientes para que os materiais isolantes conduzam eletricidade de forma significativa (KRISHNAN, 2007). Por outro lado, nos materiais condutores a magnitude da E_g é pequena o suficiente para que, mesmo à temperatura ambiente, a energia térmica seja capaz de excitar uma grande quantidade de elétrons da banda de valência para a banda de condução, permitindo que o material conduza eletricidade facilmente (CALLISTER, 2001).

No caso dos semicondutores, o valor de E_g pode variar entre ~ 1 e 4 eV, o que faz com que essa classe de materiais apresente diferentes perfis de condutividade elétrica (CALLISTER, 2001). Além disso, uma outra característica importante dos semicondutores é o fato de que quando um elétron (e^-) da banda de valência é excitado para a banda de condução, forma-se um “lacuna” de carga positiva (h^+) na banda de valência correspondente à posição ocupada inicialmente pelo elétron (CALLISTER, 2001).

Nos semicondutores os elétrons podem ser promovidos da BV para a BC através da fotoexcitação, uma vez que nesses materiais a magnitude da E_g é da ordem da energia do fóton ao longo do espectro eletromagnético da luz na região do visível e ultravioleta (KRISHNAN, 2007). A Figura 3 ilustra esquematicamente a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um semicondutor a 0 K.

Figura 3 – Representação esquemática do processo de fotoexcitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução em semicondutores a 0 K.



Fonte: adaptado de Callister (2001).

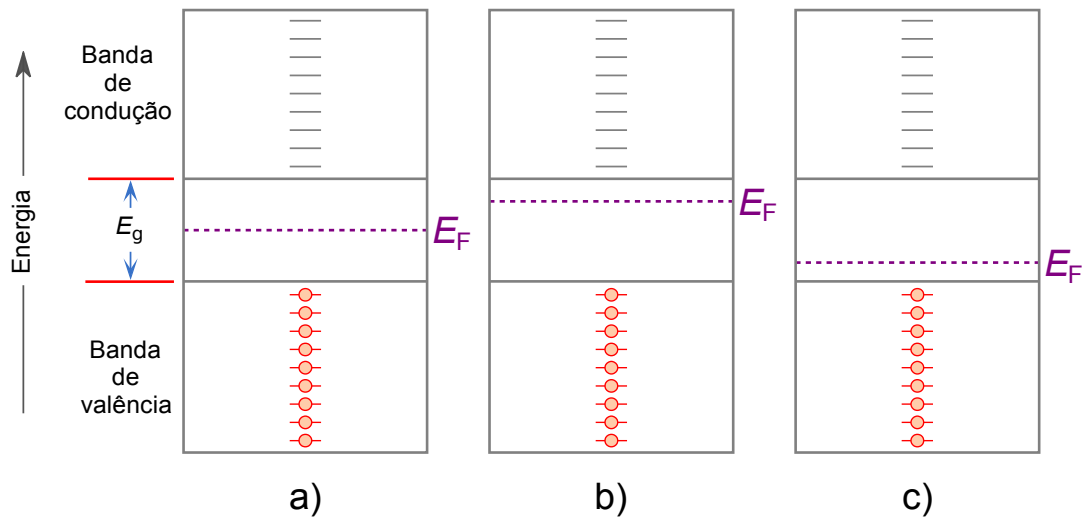
Conforme ilustrado na Figura 3, quando o semicondutor absorve fótons de energia $h\nu$ ($h =$ constante de Planck; $\nu =$ frequência) maior do que E_g , ocorre a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, levando à formação do par e^- / h^+ . Ao contrário dos materiais condutores, nos quais o transporte de carga elétrica é realizado pelos elétrons livres da banda de condução, nos semicondutores tanto e^- quanto h^+ atuam como portadores de carga, o que confere a esses materiais distintas e importantes propriedades físico-químicas (CALLISTER, 2001).

A formação do par e^- / h^+ , e a sua distribuição ao longo dos níveis energéticos dos semicondutores, podem ser caracterizadas com base no chamado nível de Fermi (E_F) que, do ponto de vista termodinâmico, pode ser descrito como a energia na qual a probabilidade de encontrar um elétron é de 50 %, ou o potencial eletroquímico dos elétrons em uma determinada fase, neste caso em um sólido (KRISHNAN, 2007).

Nos semicondutores, o nível de Fermi pode variar de acordo com o tipo de portador de carga majoritário do material, sendo que no caso dos semicondutores intrínsecos, E_F está situado na metade do intervalo de energia entre a BV e a BC (Figura 4 – a) (KRISHNAN, 2007). Isso se deve ao fato de que nesse tipo de semicondutor não há um portador de carga majoritário, ambos os portadores de carga (e^- e h^+) estão presentes em quantidades iguais (SATO, 1998). Por outro lado, nos semicondutores extrínsecos do tipo n , nos quais o portador de carga majoritário é o elétron, E_F está situado próximo à banda de condução (Figura 4 – b), enquanto que nos semicondutores extrínsecos do tipo p , que tem o h^+ como portador de

carga majoritário, E_F está localizado próximo à banda de valência (Figura 4 – c) (SATO, 1998). A Figura 4 ilustra esquematicamente a variação da posição de E_F para semicondutores intrínsecos e extrínsecos.

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de bandas de energia de semicondutores destacando a posição do nível de Fermi em a) semicondutores intrínsecos, b) semicondutores extrínsecos do tipo n e c) semicondutores extrínsecos do tipo p .

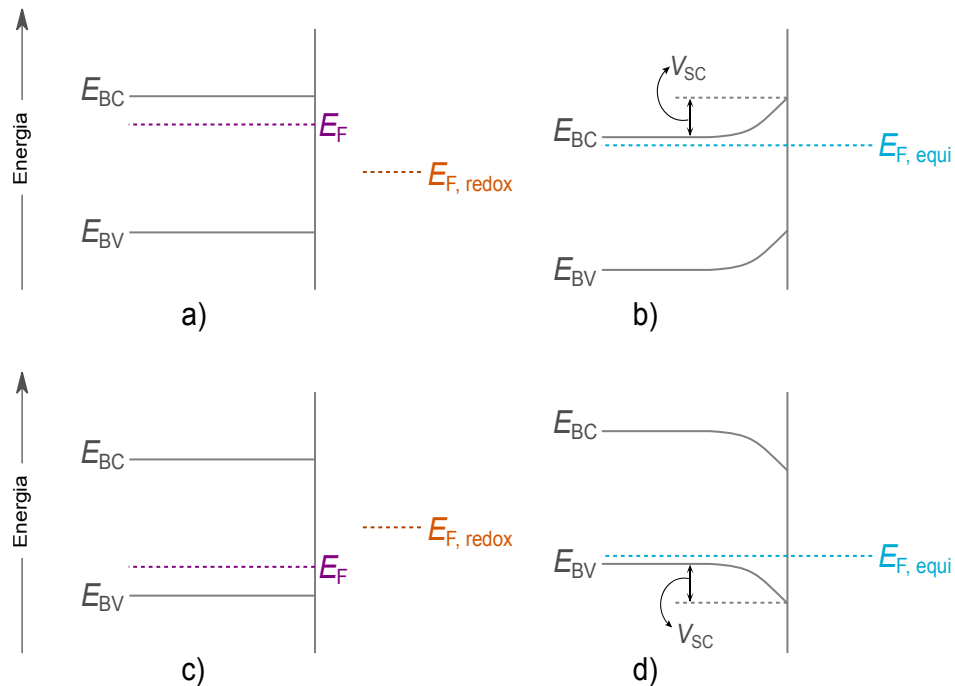


Fonte: adaptado de Sato (1998).

A posição do E_F ao longo do *band gap* do semicondutor influencia diretamente os processos superficiais de transferência de carga e de interação com outras superfícies (KRISHNAN, 2007). Esse tipo de comportamento, associado à importante propriedade de interação com a luz, tornam os semicondutores uma classe de materiais amplamente utilizada na fotocatalise e na fotoeletrocatalise em diferentes processos químicos importantes (LEWERENZ et al., 2010).

Na sua grande maioria, os processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos ocorrem em solução, e a formação da interface semicondutor / solução promove importantes alterações na estrutura de bandas de energia dos semicondutores (KRISHNAN, 2007). A Figura 5 ilustra esquematicamente a estrutura de bandas de energia dos semicondutores do tipo n e p antes e depois do estabelecimento do equilíbrio na interface semicondutor / solução.

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de bandas de energia para um semiconductor do tipo *n* a) antes e b) depois do estabelecimento do equilíbrio em solução, e para um semiconductor do tipo *p* c) antes e d) depois do estabelecimento do equilíbrio com a solução, indicando em ambos os casos a formação do gradiente de potencial (V_{sc}) na região de carga espacial.



Fonte: adaptado de Krishnan (2007).

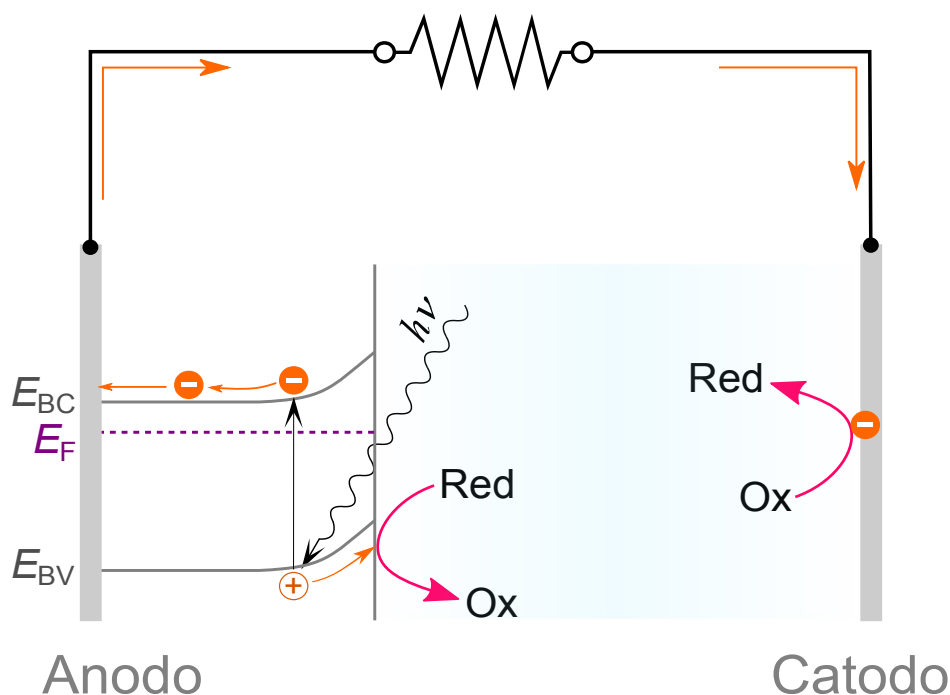
O processo de estabelecimento de um equilíbrio entre os níveis de energia de duas fases diferentes quando colocadas em contato, com o consequente entortamento das bandas de energia da fase sólida (*band bending*), não é exclusivo dos semicondutores, ocorrendo também em materiais condutores, como os metais por exemplo (KRISHNAN, 2007). A diferença é que, no caso dos metais, a largura do *band bending* se estende por apenas poucos angstroms no interior do metal, enquanto que no caso dos semicondutores essa região de *band bending* pode medir de 10 a 1000 nm (KRISHNAN, 2007).

Esse comportamento está relacionado à condutividade da fase sólida que, no caso dos metais, por exemplo, por ser muito alta, não é possível a formação de um gradiente de potencial elétrico dentro do material (KRISHNAN, 2007). Por outro lado, devido à baixa condutividade elétrica dos semicondutores, forma-se uma zona de depleção de carga, chamada de região de carga espacial, partindo da interface semiconductor / eletrólito para dentro do material, dando origem a um gradiente de potencial elétrico (V_{sc}), conforme ilustrado nas Figura 5 – b) e d) (SATO, 1998).

O gradiente de potencial elétrico formado na zona de depleção, e o transporte de carga nessa região dão origem a um comportamento capacitivo dentro do semicondutor (SATO, 1998). Assim, a capacitância dessa região pode ser usada como parâmetro experimental na obtenção de outras informações importantes acerca de diferentes propriedades dos semicondutores, como o potencial de banda plana (do inglês, *flat band potential* – E_{fb}) por exemplo, que é o potencial no qual as bandas de energia do semicondutor permanecem planas (Figura 5 – a) e c)) e que, nessa circunstância, equivale ao nível de Fermi do semicondutor (GELDERMAN; LEE; DONNE, 2007; HANKIN et al., 2019; SATO, 1998).

No potencial de banda plana, os portadores de carga opticamente gerados se recombinam rapidamente, e em uma aplicação fotoeletroquímica, por exemplo, isso faz que a corrente total do sistema seja nula, uma vez que, devido à recombinação do par e^- / h^+ , não ocorrem reações redox na superfície do eletrodo (SATO, 1998). Entretanto, quando o semicondutor está sob a influência de um campo elétrico e existe a formação da zona de depleção de carga na superfície do eletrodo, ocorre a separação do par e^- / h^+ opticamente gerado, que passam a se mover em direções opostas dentro do eletrodo (SATO, 1998). A Figura 6 ilustra esquematicamente esse processo de separação de cargas em um semicondutor do tipo n e como esse fenômeno pode ser usado em processos redox em uma célula eletroquímica.

Figura 6 – Representação esquemática do processo de separação de cargas em um semiconductor do tipo n , ilustrando a participação dos portadores de carga em processos de oxirredução.



Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 6, o semiconductor do tipo n funciona como anodo da célula eletroquímica, na qual os portadores de carga h^+ opticamente gerados atuam no processo de oxidação da espécie eletroativa na superfície do semiconductor, enquanto que os elétrons fluem através do circuito externo e participam nos processos de redução que ocorrem no catodo da célula eletroquímica (SATO, 1998).

Esse tipo de comportamento pode ser observado no caso do TiO_2 , por exemplo, que é um semiconductor do tipo n , que devido à sua alta estabilidade em meio aquoso, e por conta da sua atividade fotocatalítica, tem sido tema de diversos estudos em diferentes áreas, que vão desde a degradação de contaminantes orgânicos em corpos d'água, à sua utilização em processos de conversão de energia (MA et al., 2014; SCHNEIDER et al., 2014b).

O TiO_2 pode ser obtido em 11 fases cristalinas diferentes, das quais apenas três são encontradas naturalmente, sendo elas a rutila, anatase e bruquita (ZHANG; BANFIELD, 2014). Devido à dificuldade de obtenção da fase cristalina bruquita em laboratório, a maioria dos estudos com o TiO_2 é realizada utilizando-se as fases cristalinas rutila e anatase (DAMBOURNET; BELHAROUAK; AMINE, 2010), que apresentam energia de *band gap* de 3,0 e 3,2 eV, respectivamente (REYES-CORONADO et al., 2008).

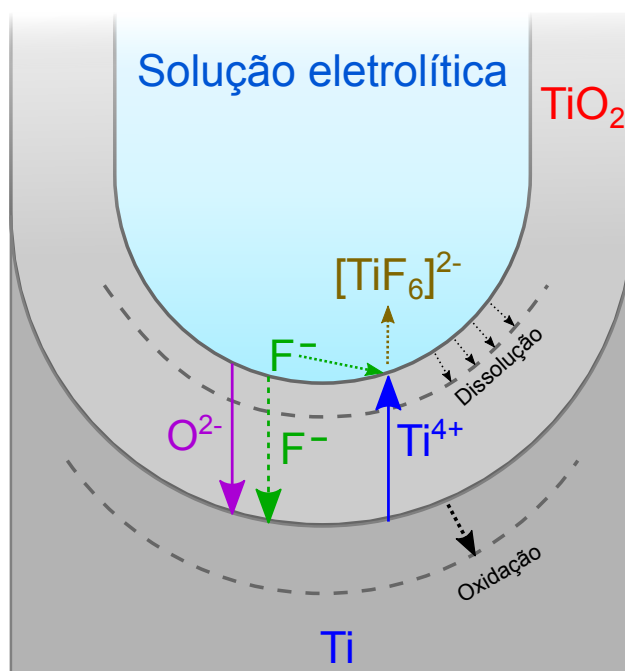
Por conta desses valores de energia de *band gap* relativamente altos e a posição adequada da BV e da BC, quando o TiO_2 é usado em uma célula fotoeletroquímica semelhante àquela representada esquematicamente na Figura 6, esse material apresenta atividade fotocatalítica para a quebra da molécula da água, sendo possível a obtenção de hidrogênio no catodo e de oxigênio no anodo, com um sobre-potencial consideravelmente menor do que o necessário para a realização da eletrólise convencional da água (FUJISHIMA; HONDA, 1972; LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; SIVULA; VAN DE KROL, 2016).

Os valores consideravelmente altos de energia de *band gap* do TiO_2 também limitam sua aplicação prática, uma vez que, para que os elétrons sejam fotoexcitados da banda de valência para a banda de condução, os fótons precisam ter comprimento de onda menor que 400 nm, o que corresponde à luz na região do ultravioleta, que representa menos de 5 % do espectro da luz solar que chega à superfície terrestre (SHEN et al., 2018). Além do *band gap* consideravelmente alto, um outro desafio para a utilização do TiO_2 em aplicações fotocatalíticas está relacionado ao tempo de vida dos portadores de carga opticamente gerados, que após a separação voltam a se recombinar em curtos intervalos de tempo, o que afeta negativamente o desempenho fotocatalítico desse material (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; OHTANI, 2013).

O processo de recombinação dos portadores de carga está relacionado às propriedades morfológicas, eletrônicas e de composição do TiO_2 (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; OHTANI, 2013), que podem ser modificadas adotando-se diferentes estratégias de síntese e de modificação superficial desse material. Dentre as diversas estratégias estudadas, a utilização de eletrodos de TiO_2 na forma de nanotubos auto-organizados e verticalmente orientados (GRIMES; MOR, 2009) e a modificação superficial do TiO_2 com metais de transição (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995) têm sido amplamente estudadas no contexto da fotoeletrocatalise.

Os nanotubos de TiO_2 auto-organizados e verticalmente orientados podem ser facilmente sintetizados através da anodização eletroquímica de titânio metálico em solução aquosa ou orgânica contendo íons fluoreto (F^-), onde a variação das condições experimentais, como diferença de potencial, pH, concentração dos reagentes e tempo de anodização, permite alterar diferentes parâmetros estruturais dos NT- TiO_2 (GRIMES; MOR, 2009; MACAK et al., 2007). A Figura 7 ilustra esquematicamente o processo de formação e crescimento dos NT- TiO_2 durante o procedimento de anodização eletroquímica de um eletrodo de titânio em solução contendo íons fluoreto.

Figura 7 – Representação esquemática do processo de crescimento dos nanotubos de TiO_2 sobre uma superfície de titânio metálico, ilustrando a participação de diferentes íons no processo de formação das paredes dos nanotubos.



Fonte: adaptado de Macak et al. (2007).

Conforme ilustrado na Figura 7, a formação e crescimento dos NT- TiO_2 está diretamente relacionada ao comportamento dos íons fluoreto durante o processo de anodização. Devido ao campo elétrico ao qual o sistema está submetido durante a anodização, os cátions Ti^{4+} movem-se em direção à solução e, quando entram em contato com os íons F^- do eletrólito, formam o complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$, que é solúvel na solução eletrolítica (MACAK et al., 2007). A formação do complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$ evita o surgimento e a precipitação de espécies $\text{Ti}(\text{OH})_x\text{O}_y$ e, por conta disso, a solubilização dos íons Ti^{4+} leva à dissolução do TiO_2 que fica diretamente em contato com o eletrólito, o que, combinado a mecanismos de fluxo do óxido formado e do estresse mecânico, levam à formação e crescimento das paredes dos nanotubos (MACAK et al., 2007; ZHOU et al., 2014).

Por conta das características únicas dos nanotubos de TiO_2 formados por anodização, esse tipo de material apresenta uma série de vantagens em comparação às TiO_2 -NP em processos de fotoeletrocatalise. No caso das nanopartículas, a presença de contornos de grão (BADOVINAC et al., 2020), e a forma randômica de seu empacotamento (BENKSTEIN et al., 2003; TIROSH et al., 2006), dificultam o processo de transporte de carga através da

estrutura tridimensional formada pelas nanopartículas, tornando o eletrodo mais resistivo, além de favorecer o processo de recombinação do par e^- / h^+ (PANG et al., 2014).

Por outro lado, no caso dos NT-TiO₂, sua estrutura nanotubular tridimensional diretamente em contato com o substrato de Ti metálico confere a esse material elevada área superficial específica, alta mobilidade para os portadores de carga opticamente gerados, boa condutividade elétrica, além de apresentar maior eficiência na absorção da luz e ter boa resistência mecânica (BAKER; KAMAT, 2009; MATSUDA; SREEKANTAN; KRENGVIRAT, 2013; ROY; BERGER; SCHMUKI, 2011).

Por conta dessas características físico-químicas interessantes, as propriedades fotoeletrocatalíticas dos NT-TiO₂ têm sido amplamente estudadas em diferentes contextos, como na degradação de contaminantes (ALIABADI et al., 2020; CAI et al., 2019; FENG et al., 2020), na geração de hidrogênio a partir da quebra da molécula da água (GONG; LAI; LIN, 2010; KIM; PARK; HAN, 2008; SUN; WANG; YAN, 2011), em processos de conversão de energia (HE et al., 2011, 2013; ZHAI et al., 2014) e na redução de CO₂ (BRITO et al., 2020; CARDOSO et al., 2018; PERINI et al., 2018), por exemplo.

Apesar das propriedades fotoeletrocatalíticas promissoras dos NT-TiO₂, a magnitude da sua energia de *band gap* ainda constitui um dos principais desafios para a sua aplicação, o que tem motivado o desenvolvimento de diferentes tipos de estratégias que visam principalmente a modificação da estrutura de bandas de energia desse material (CHEN et al., 2005; CHEN; MAO, 2007). Uma das principais formas de alteração da energia de *band gap* do TiO₂ se dá através da inserção de níveis energéticos entre a BV e a BC, seja através da dopagem com diferentes tipos de metais e não metais (IBRAHIM et al., 2020; KUMARAVEL et al., 2019) ou através da promoção de defeitos superficiais, como acontece na auto-dopagem eletroquímica, por exemplo (XIONG et al., 2012; XIU et al., 2020).

Dentre os principais benefícios da dopagem do TiO₂ está a melhora na separação e mobilidade do par e^- / h^+ , o aumento da absorção da luz na região do visível ($\lambda > 400$ nm), além de fornecer sítios catalíticos adicionais para diferentes tipos de reações (IBRAHIM et al., 2020; KUMARAVEL et al., 2019), o que influencia positivamente no desempenho fotoeletroquímico do TiO₂.

De modo geral, a escolha do metal para a dopagem do TiO₂ está relacionada às propriedades catalíticas do metal frente às espécies químicas de interesse (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). Dessa forma, em processos de conversão de energia através da fotoeletrooxidação de álcoois, por exemplo, é comum a deposição de metais nobres sobre a

superfície do TiO_2 , como a Pt, que apresenta atividade catalítica na eletrooxidação de álcoois, como o metanol e o etanol, por exemplo (ANTOLINI, 2018).

1.3 Aplicação dos nanotubos de TiO_2 na fotoeletrooxidação de etanol

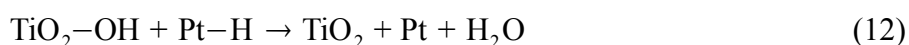
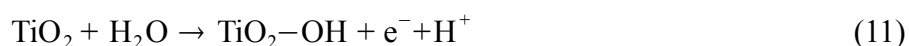
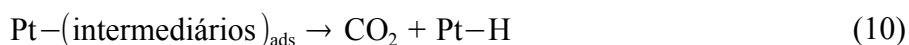
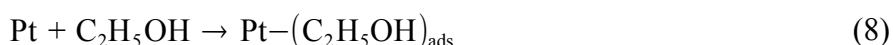
Por conta de suas propriedades físico-químicas, os NT- TiO_2 têm sido amplamente estudados no contexto da eletrooxidação e fotoeletrooxidação de determinados álcoois de cadeia curta, como é o caso do metanol, por exemplo, onde tem sido verificado que a utilização dos NT- TiO_2 modificados superficialmente com determinados metais de transição leva ao aumento do desempenho do sistema eletroquímico, tanto em meio alcalino quanto em meio ácido (ANTOLINI, 2018). Entretanto, apesar da grande quantidade de estudos envolvendo a fotoeletrooxidação de metanol utilizando-se os NT- TiO_2 como material co-catalítico, não foram encontrados trabalhos que investiguem de forma sistemática e aprofundada o papel dos NT- TiO_2 na fotoeletrooxidação do etanol, que também é um candidato promissor para o uso como combustível em DAFCs.

Dentre os trabalhos encontrados acerca da eletrooxidação do etanol, Qin et al. (2013) estudaram os efeitos do comprimento dos NT- TiO_2 , obtidos por anodização eletroquímica, na eletrooxidação do etanol em meio alcalino, utilizando-se como catalisador nanopartículas de Pd eletrodepositadas sobre os NT- TiO_2 . Neste trabalho, através de medidas de voltametria cíclica e de cronoamperometria, os autores verificaram que a densidade de corrente máxima foi inversamente proporcional ao comprimento dos nanotubos, o que foi atribuído principalmente ao melhor transporte de carga nos nanotubos menores, que teria levado ao aumento da área ativa de Pd e à diminuição da resistência eletroquímica nos eletrodos com os nanotubos mais curtos. Entretanto, neste trabalho, a pequena diferença de área eletroquimicamente ativa entre os eletrodos e a falta da análise de circuito elétrico equivalente dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica comprometem a explicação dadas pelos autores.

Em outro trabalho, Assaud et al. (2015) também estudaram a eletrooxidação do etanol em meio alcalino utilizando como catalisador nanopartículas de Pd. Neste trabalho os NT- TiO_2 , obtidos através de anodização eletroquímica, foram recobertos com diferentes quantidades de Pd depositadas através de deposição de camada atômica, o que possibilitou controlar o grau de recobrimento dos nanotubos formados. A atividade eletrocatalítica dos eletrodos obtidos foi avaliada através de medidas de voltametria cíclica e de cronoamperometria, cujos resultados indicaram a existência de um recobrimento ótimo,

abaixo ou acima do qual o desempenho eletroquímico diminui de forma significativa. Os autores atribuíram esse efeito à extensão de área ativa do eletrodo e à interação entre as nanopartículas de Pd e o substrato de NT-TiO₂. Entretanto, a natureza dessa interação entre catalisador e substrato não foi discutida de forma aprofundada e, por consequência, não foram sugeridos possíveis mecanismos de reação baseados no tipo de interação entre as nanopartículas de Pd e os NT-TiO₂.

A interação entre o catalisador e o substrato de NT-TiO₂ também é apontada como um dos fatores responsáveis pelo aumento da eficiência catalítica da Pt na eletrooxidação de etanol no estudo realizado por Cao et al. (2013). Neste trabalho, os NT-TiO₂, obtidos através da anodização eletroquímica, foram modificados por meio da fotodeposição de Pt sobre sua superfície. Através de medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X, foi possível verificar a alteração nas propriedades eletrônicas da Pt, o que é um indicativo da forte interação entre o substrato de NT-TiO₂ e o catalisador. A eletrooxidação do etanol foi realizada tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, sendo verificada melhora significativa na densidade de corrente quando o Pt/NT-TiO₂ foi comparado com o catalisador Pt/C padrão. Esse resultado foi atribuído a três fatores principais: i) grande quantidade de sítios ativos de Pt formados sobre os nanotubos de TiO₂; ii) elevada área superficial eletroquimicamente ativa devido à estrutura tridimensional dos NT-TiO₂; iii) efeito sinérgico entre a Pt e o substrato de NT-TiO₂, que foi explicado através do seguinte mecanismo:



Conforme indicado na equação (12), as hidroxilas adsorvidas sobre os NT-TiO₂ podem reagir com os hidrogênios adsorvidos sobre a Pt, levando à formação de H₂O, e promovendo a liberação dos sítios de Pt, o que permite que esse sítio ativo volte a ser utilizado na oxidação de outra molécula de etanol. Segundo Cao et al. (2013), esse processo de regeneração dos sítios ativos de Pt levaria ao aumento da taxa de oxidação do etanol sobre o Pt/NT-TiO₂, fazendo que esse material apresentasse desempenho superior quando comparado ao Pt/C ou ao Pt/Ti.

Xu et al. (2011) também atribuíram a melhora no desempenho eletroquímico do Au/NT-TiO₂ ao mecanismo bifuncional de interação entre as hidroxilas adsorvidas na superfície do TiO₂ e os intermediários de reação que permanecem adsorvidos na superfície do Au durante a eletrooxidação do etanol. Nesse trabalho, embora os autores tenham realizado a eletrooxidação do etanol sob iluminação, a melhora no desempenho do Au/NT-TiO₂ sob iluminação foi atribuída ao efeito de ressonância plasmônica das nanopartículas de Au depositadas sob a superfície dos NT-TiO₂. Além disso, ao argumentarem sobre a formação do par e⁻ / h⁺ durante o processo de eletrooxidação do etanol sob iluminação, Xu et al. (2011) consideraram que a formação desses portadores de carga se deve à ressonância plasmônica das nanopartículas de Au, e não à fotoexcitação dos elétrons da banda de valência do TiO₂ devido à absorção de luz, uma vez que, durante os experimentos fotoeletroquímicos, foi utilizado um filtro de luz que possibilitava a passagem apenas da luz com comprimento de onda acima de 400 nm, que não seria suficiente para foto-excitar os elétrons da banda de valência do TiO₂. Por conta disso, os mecanismos propostos para a eletrooxidação do etanol não levaram em consideração as propriedades ópticas do TiO₂, não sendo abordado de forma mais ampla o papel desse semicondutor nesse processo de fotoeletrooxidação.

Diante desse cenário, verifica-se que os trabalhos encontrados acerca do uso dos NT-TiO₂ na eletrooxidação do etanol têm como foco principal o uso desse semicondutor como material suporte para diferentes tipos de metais de transição, onde aos NT-TiO₂ é atribuído um papel secundário durante o processo de eletrooxidação. No único trabalho encontrado na literatura acerca da aplicação dos NT-TiO₂ na fotoeletrooxidação do etanol, as propriedades ópticas do TiO₂ não foram levadas em consideração na explicação dos mecanismos de fotoeletrooxidação (XU; YU; LIU, 2011), o que deixa em aberto a questão de como as propriedades ópticas desse semicondutor podem ser aproveitadas no âmbito da fotoeletrooxidação do etanol, e de se, ou como, o uso dos NT-TiO₂ pode afetar o mecanismo de fotoeletrooxidação desse álcool.

1.4 Aplicação dos nanotubos de TiO₂ na fotoeletrooxidação de glicerol

Diferentemente do caso do etanol, foi encontrada uma quantidade maior de trabalhos empregando o TiO₂ na eletrooxidação e fotoeletrooxidação do glicerol.

Çetinkaya et al. (2022) fizeram a identificação de subprodutos gerados pela fotoeletrooxidação do glicerol, sendo utilizado TiO₂ na forma de diferentes nanoestruturas. A fotoeletrooxidação do glicerol (1×10^{-2} mol L⁻¹) foi realizada sob iluminação de luz UV (365

nm), em solução neutra (pH \sim 7). Após testes prolongados de fotoeletrooxidação, foi verificada a presença de gliceraldeído, dihidroxiacetona e ácido fórmico, sendo este último um indicativo da quebra das ligações C–C do glicerol.

O TiO₂ também tem sido usado na fotoeletrooxidação do glicerol visando a geração de H₂, onde o glicerol passa a funcionar como material de sacrifício. No trabalho de Kumar et al., (2017), por exemplo, o TiO₂ foi obtido na forma de nanopartículas e de nanotubos por meio de síntese hidrotermal e aplicado na fotoeletrooxidação do glicerol (5% *V/V*) em meio neutro (pH \sim 7). Os autores verificaram uma relação direta entre desempenho para a geração de H₂ e estrutura morfológica do TiO₂, sendo o melhor resultado obtido para os eletrodos feitos com nanotubos de TiO₂.

Em um trabalho de caráter fundamental, Palmas et al. (2012a) realizaram um estudo sobre a variação em algumas propriedades eletroquímicas dos nanotubos de TiO₂ quando em contato com uma solução alcalina contendo glicerol sob iluminação UV. Os nanotubos de TiO₂ utilizados neste trabalho foram obtidos através do método de anodização eletroquímica em solução aquosa. Na parte de resultados foi relatado que a presença do glicerol em associação com a iluminação UV promove alterações importantes em algumas propriedades eletroquímicas dos nanotubos de TiO₂, como no perfil de impedância, capacitância e potencial de circuito aberto, por exemplo. Segundo os autores, essa variação nas propriedades eletroquímicas dos nanotubos de TiO₂ pode refletir diretamente no desempenho dos eletrodos quando usados para a geração de hidrogênio, por exemplo.

Em outro trabalho, agora voltado para o estudo do efeito da temperatura de calcinação sobre o desempenho dos nanotubos de TiO₂, Palmas et al. (2012b) prepararam eletrodos de NT–TiO₂ usando o método de anodização eletroquímica em meio aquoso e, após submeterem os eletrodos a diferentes tratamentos térmicos, realizaram a fotoeletrooxidação do glicerol em meio alcalino utilizando luz UV de comprimento de onda de 365 nm. Os autores verificaram que a temperatura de tratamento térmico afeta de forma significativa as propriedades eletroquímicas, bem como o desempenho fotoeletroquímico dos nanotubos de TiO₂, sendo essa variação de comportamento atribuída à formação de vacâncias de oxigênio nos nanotubos de TiO₂ devido à variação de temperatura usada no tratamento térmico dos eletrodos.

Considerando esse conjunto de trabalhos acerca da fotoeletrooxidação do glicerol sobre os nanotubos de TiO₂, fica evidente que ainda se faz necessária a condução de estudos sistemáticos que possibilitem uma maior compreensão acerca dos mecanismos de reação do glicerol sobre os eletrodos de NT–TiO₂, além da avaliação acerca do efeito da variação de pH

nos subprodutos de reação. Além disso, ainda são necessários estudos mais amplos utilizando luz na região do visível durante a fotoeletrooxidação do glicerol, uma vez que os estudos utilizando apenas luz UV não são suficientes para mostrar o desempenho real dos eletrodos de NT-TiO₂, haja vista que a luz solar que chega à superfície da Terra é composta de apenas cerca de 5 % de luz na região do ultravioleta e, em uma possível aplicação em uma DGFC, os NT-TiO₂ teriam que ser iluminados com a luz solar disponível naturalmente.

2 OBJETIVOS

Considerando que a utilização dos NT-TiO₂ em processos de fotoeletrooxidação é afetada diretamente pelas propriedades morfológicas e estruturais desse material (PANG et al., 2014), e que é possível obter diferentes desempenhos eletroquímicos e produtos de reações de acordo com a composição eletrolítica na qual ocorre o processo de eletrooxidação do etanol (LAI et al., 2010) e do glicerol (DE SOUZA; GOMES; TREMILIOSI-FILHO, 2017), os objetivos do presente trabalho são a síntese e otimização dos NT-TiO₂ e o estudo da sua aplicação na fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol em diferentes soluções eletrolíticas.

2.1 Objetivos gerais

- Sintetizar NT-TiO₂ por anodização eletroquímica e caracterizar o material obtido com relação às suas propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e eletroquímicas.
- Realizar a fotoeletrooxidação de etanol e de glicerol sobre os NT-TiO₂.
- Realizar a deposição de metais de transição sobre os NT-TiO₂.

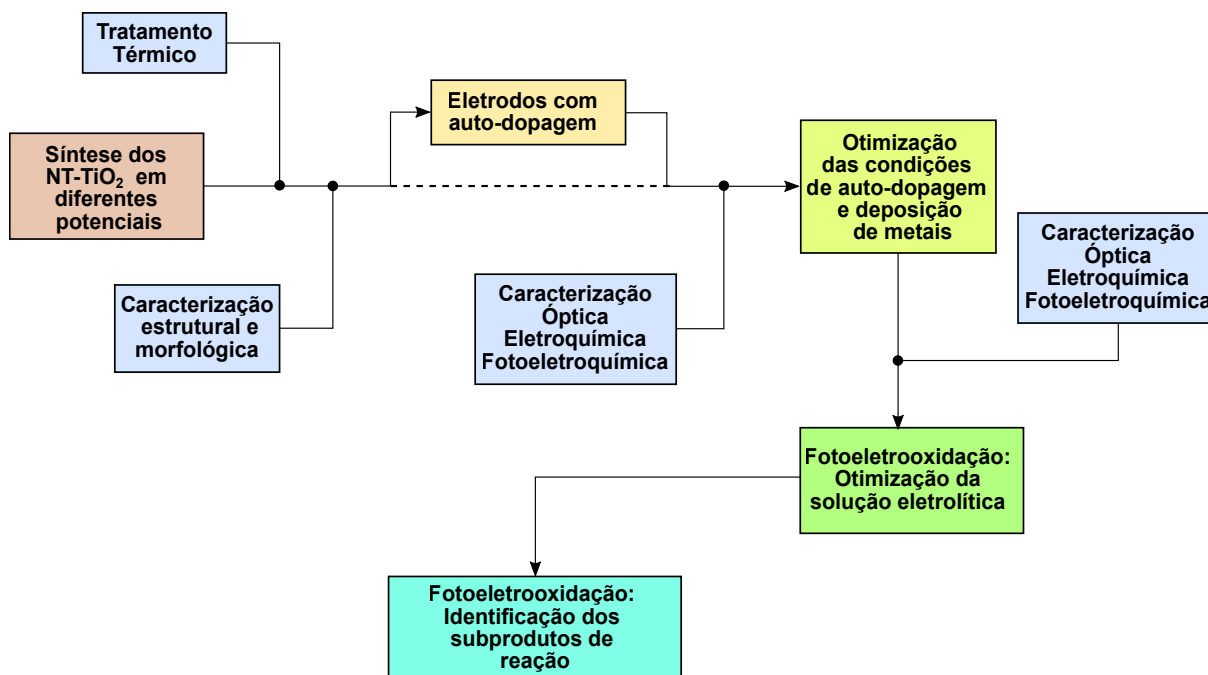
2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar NT-TiO₂ em meio orgânico em diferentes potenciais, e selecionar as condições experimentais que resultem no melhor desempenho eletroquímico.
- Realizar a auto-dopagem (SD na sigla em inglês para *self-doping*) dos NT-TiO₂ e comparar o desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos auto-dopados (SD-NT-TiO₂) com o de eletrodos sem auto-dopagem.
- Otimizar a composição da solução eletrolítica considerando:
 - concentração de etanol e glicerol e a concentração de KOH, no caso do estudo realizado em meio alcalino;
 - concentração de etanol e glicerol e a concentração de H₂SO₄, no caso do estudo realizado em meio ácido.
- Eletrodepositar Pt sobre os NT-TiO₂ e investigar o efeito dessa associação sobre o desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos de NT-TiO₂.
- Caracterizar os produtos de reação da fotoeletrooxidação do etanol e glicerol em meio ácido e em meio alcalino nas condições otimizadas para cada solução eletrolítica.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental deste trabalho foi dividida em diferentes etapas, conforme ilustrado no fluxograma da Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma ilustrando as etapas experimentais e as caracterizações físico-químicas utilizadas ao longo deste trabalho.



Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 8, a primeira etapa consistiu na síntese dos NT-TiO₂, que em seguida foram submetidos a uma etapa de tratamento térmico e então caracterizados com relação à sua morfologia e fase cristalina, o que possibilitou confirmar a formação dos nanotubos de TiO₂, bem como identificar o tipo de fase cristalina obtida.

Com a confirmação acerca da morfologia e da fase cristalina, uma parte dos nanotubos obtidos foi submetida a uma etapa de redução eletroquímica, seguida das etapas de caracterização óptica, eletroquímica, e fotoeletroquímica com o intuito de avaliar as propriedades ópticas e o desempenho dos eletrodos com e sem a auto-dopagem.

Após a verificação de que os eletrodos submetidos à etapa de auto-dopagem apresentaram melhor desempenho em termos de fotocorrente, prosseguiu-se com a otimização desse procedimento, o que foi monitorado através da caracterização óptica, eletroquímica e fotoeletroquímica dos NT-TiO₂.

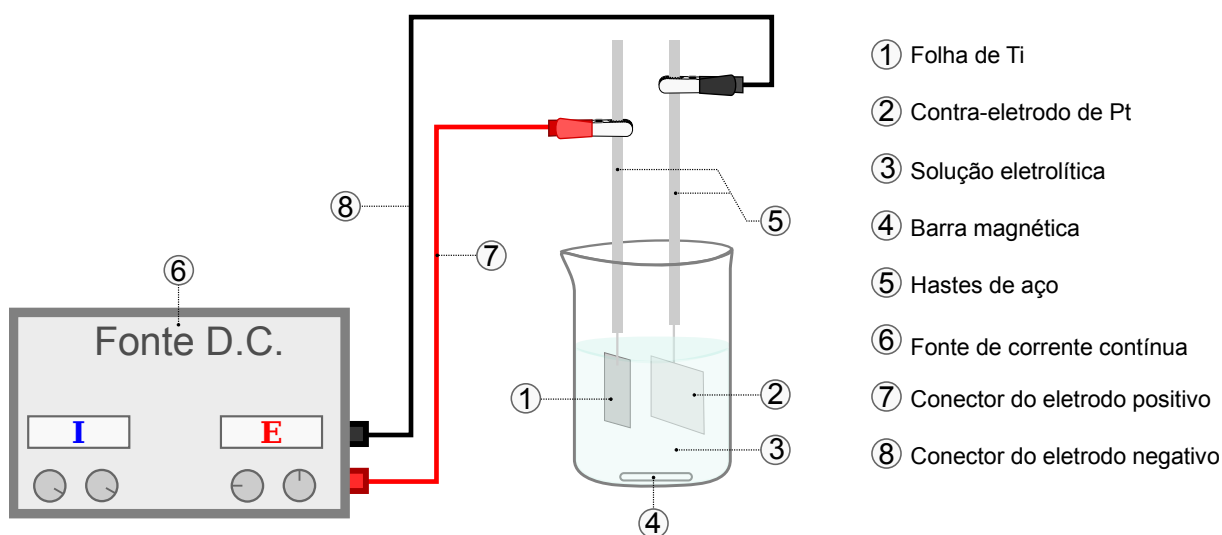
Com a identificação do melhor procedimento de auto-dopagem, prosseguiu-se com a otimização da solução eletrolítica usada na fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, cuja escolha da melhor solução eletrolítica baseou-se principalmente na magnitude da fotocorrente obtida. Na etapa seguinte foi realizada a eletrodeposição de Pt sobre os SD-NT-TiO₂, cujo efeito na fotoeletrooxidação do etanol foi avaliado através de medidas fotoeletroquímicas. Por fim, com os eletrodos e a solução eletrolítica otimizados, prosseguiu-se com a identificação dos subprodutos de reação gerados durante a fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino.

Nas próximas seções será feito o detalhamento completo dos procedimentos e condições experimentais utilizados em cada etapa ilustrada no fluxograma da Figura 8.

3.1 Síntese dos nanotubos de TiO₂

O procedimento utilizado na síntese dos NT-TiO₂ foi adaptado do trabalho de Zheng et al. (2014). A Figura 9 ilustra esquematicamente o sistema eletroquímico utilizado nessa etapa do trabalho.

Figura 9 – Representação esquemática do sistema utilizado na síntese dos nanotubos de TiO₂.



Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 9, a síntese dos NT-TiO₂ foi realizada em uma célula eletroquímica de dois eletrodos, na qual o eletrodo positivo (anodo) consistiu de duas ou três chapas de Ti grau 2, ~99,7 % (Realum), de 1 cm × 2,5 cm (largura x comprimento) com 0,4

mm de espessura, tendo como eletrodo negativo (catodo) um eletrodo de Pt com área de 4 cm².

Antes da anodização, as placas de Ti foram quimicamente polidas durante 2 min em uma solução 10 % *V/V* de HF (Riedel-de Haen, 40 % de pureza) com 5 % *V/V* de HNO₃ (Sigma-Aldrich, 65 % de pureza) em água deionizada Mili-Q. Após a decapagem, as placas de Ti foram sonicadas sucessivamente por 5 min em isopropanol, água Mili-Q e acetona. Após a etapa de sonicamento, as placas de Ti foram secas em fluxo de N₂.

Após o procedimento de decapagem, limpeza e secagem, as placas de Ti tiveram cerca de 1,2 cm² de sua área submergida na solução eletrolítica composta por 93,73 % *m/m* etilenoglicol (Synth, 99,0 % de pureza), 4,94 % *m/m* H₂O (deionizada, Mili-Q), 0,33 % *m/m* NH₄F (Sigma Aldrich, 99,99 % de pureza) e 1,00 % *m/m* ácido láctico (J. T. Baker, 85 % de pureza). Por fim, as placas de Ti foram anodizadas utilizando-se uma fonte de alimentação de corrente contínua JBM INSTRUMENTOS LTDA MP15010D para controlar o potencial aplicado durante a síntese dos NT-TiO₂.

A anodização das placas de Ti foi realizada em diferentes potenciais, sendo eles: 50, 60, 70 e 80 V. A escolha destes potenciais para a obtenção dos NT-TiO₂ está relacionada ao fato de que diferentes trabalhos na literatura têm relatado a obtenção de nanotubos de TiO₂ com propriedades e aplicações fotoeletroquímicas distintas, que variam de acordo com a escolha das condições de síntese, como o potencial, por exemplo (HE et al., 2011; LI; CUI; LIN, 2009; ZHAI et al., 2014). Ao longo deste trabalho, a identificação dos eletrodos obtidos em cada potencial é feita através da indicação do potencial de anodização no final do nome do eletrodo; desta forma, o eletrodo obtido em 50 V será identificado como NT-TiO₂(50V), por exemplo.

Após a submersão das placas de Ti na solução eletrolítica, o potencial foi aumentado a partir do potencial de circuito aberto a uma taxa constante de 2 V a cada 30 s até que o potencial desejado fosse alcançado, no qual o sistema foi mantido sob agitação constante (~ 30 rpm) durante um período de 2 h. Além disso, ao longo de todo o experimento a temperatura da solução eletrolítica foi monitorada e mantida em aproximadamente 25 °C.

Ao término das 2 h do processo de obtenção dos NT-TiO₂, os eletrodos foram submetidos a uma etapa adicional de anodização, desta vez a 60 V durante 5 min em uma solução eletrolítica composta por 95 % *m/m* etilenoglicol (Synth, 99,0 % de pureza) e 5 % *m/m* H₃PO₄ (Synth, 85,0 % de pureza), com o intuito de melhorar a aderência dos NT-TiO₂ à placa de Ti (YU et al., 2014). Por fim, passados os 5 min da etapa adicional de anodização, os eletrodos foram lavados com água deionizada durante aproximadamente 15 s, e depois secos

em fluxo de N₂ sendo, posteriormente, armazenados em dessecador por aproximadamente 24 h.

Ao término das 24 h, os eletrodos foram sonicados por 5 min em água deionizada, e depois secos em fluxo de N₂. Por fim, esses eletrodos foram submetidos a um tratamento térmico em ar atmosférico a 400 °C por 2 h, com uma rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ (BESSEGATO et al., 2014). Ao término das 2 h de tratamento térmico, os eletrodos foram resfriados naturalmente.

3.2 Tratamento de auto-dopagem dos nanotubos de TiO₂

Ao término do procedimento de tratamento térmico dos NT-TiO₂, a área geométrica dos eletrodos foi delimitada a 1 cm² utilizando-se uma fita de galvanoplastia (3M™ 470), e em seguida parte desses eletrodos foi submetida a um procedimento de cronoamperometria em uma célula eletroquímica de três eletrodos, na qual os eletrodos de NT-TiO₂ foram colocados como eletrodo de trabalho, e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl sat.) e uma placa de Pt (4 cm²) foram escolhidos como eletrodos de referência e contra-eletrodo, respectivamente. A auto-dopagem foi realizado aplicando-se -1,3 V vs Ag/AgCl (KCl sat.) ao eletrodo de trabalho durante 10 min em uma solução eletrolítica de Na₂SO₄ (Sigma Aldrich) 0,1 mol L⁻¹ sem a realização de agitação da solução. Esse procedimento de auto-dopagem foi adaptado do trabalho de Liao et al. (2014).

Ao término desse procedimento, os eletrodos foram lavados com água deionizada e secos em fluxo de N₂. Os eletrodos que passaram pelo procedimento de auto-dopagem são identificados pela sigla SD no início do nome dos eletrodos; dessa forma, o eletrodo obtido a 50 V que passou pelo procedimento de auto-dopagem será identificado pelo nome de SD-NT-TiO₂(50V), por exemplo.

A escolha do procedimento de auto-dopagem como forma de modificação dos NT-TiO₂ está relacionada com a melhora nas propriedades ópticas e eletroquímicas desse material quando submetido a esse tipo de tratamento eletroquímico, conforme relatado em diversos trabalhos da literatura (HONG et al., 2019, LIAO et al., 2014).

3.3 Caracterização estrutural e morfológica dos nanotubos de TiO₂

Com o intuito de avaliar a morfologia e a fase cristalina dos eletrodos obtidos, os NT-TiO₂ foram submetidos a medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Difractometria de Raios X (DRX).

Os experimentos de MEV foram realizados em um microscópio Leo (modelo 440) equipado com um módulo de Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X (EDX), que possibilita a identificação dos elementos presentes na amostra. Neste experimento os eletrodos obtidos por anodização foram analisados sem a necessidade de metalização. Além disso, para que fosse possível avaliar o comprimento dos nanotubos obtidos, foram feitos pequenos riscos na superfície dos eletrodos utilizando-se uma lâmina apropriada. A análise do comprimento, e diâmetro dos nanotubos foi realizada utilizando-se o *software* ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012).

Os experimentos de DRX foram realizados em dois equipamentos: Difractômetro de Raios X Bruker D8 Advance com radiação Cu K α 1,5406 Å, e um Difractômetro de Raios X Rigaku Ultima IV com radiação Cu K α 1,54018 Å. Em ambos os casos os padrões de DRX foram coletados a uma velocidade de varredura de 1° min⁻¹ entre os ângulos 2 θ de 10° a 70°. Para a identificação das fases cristalinas foi utilizado o banco de dados do *Powder Diffraction File* (PDF) através do *software* SearchMatch®.

3.4 Caracterização óptica dos nanotubos de TiO₂

As propriedades ópticas dos NT-TiO₂ foram avaliadas a partir de medidas de reflectância difusa realizadas em um espectrofotômetro SHIMADZU UV-2600 no intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm, usando BaSO₄ como padrão de referência. Para a obtenção dos valores de energia de *band gap* dos NT-TiO₂, os resultados de reflectância foram tratados através do método de Tauc, expresso pela equação (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018):

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (13)$$

onde α é o coeficiente de absorção, h a constante de Plank, ν a frequência do fóton, E_g a energia de *band gap*, A uma constante, e n é o fator que indica a natureza das transições

eletrônicas no semicondutor, sendo $n = 1/2$ para semicondutores de transição direta e $n = 2$ para semicondutores de transição indireta, que é o caso do TiO_2 (DAUDE; GOUT; JOUANIN, 1977; PASCUAL; CAMASSEL; MATHIEU, 1978).

Para que os resultados de reflectância possam ser utilizados no cálculo da energia de *band gap* através do método de Tauc, é necessário transformar o espectro de reflectância em um espectro de absorção, o que pode ser feito aplicando-se a função de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018):

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)}{2R_\infty} \quad (14)$$

onde R_∞ é a reflectância difusa de uma amostra infinitamente espessa e K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente. Dessa forma, substituindo α na equação (13) por $F(R_\infty)$, tem-se (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018):

$$(F(R_\infty)hv)^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (15)$$

o que significa que a construção de um gráfico de $(F(R_\infty)hv)^{1/2}$ em função da energia do fóton hv resulta em uma região linear, cujo coeficiente linear da reta descrita pela equação (15) permite que seja estimado o valor da energia de *band gap* E_g para os NT-TiO₂.

3.5 Caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica

Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente através de medidas de Voltametria Cíclica (VC), Voltametria Linear (VL), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e medidas de Mott-Schottky. Esses experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, na qual os eletrodos de NT-TiO₂ (1 cm²), um eletrodo de Ag/AgCl (KCl sat.) e uma placa de Pt (4 cm²) funcionaram como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo, respectivamente. Antes de cada experimento, foi feito o borbulhamento de argônio na solução eletrolítica durante 5 min.

As medidas de VC e VL foram realizadas tanto na solução eletrolítica contendo etanol ou glicerol quanto na solução contendo apenas o eletrólito (ou H₂SO₄ ou KOH) para fins de comparação. No caso da VC, os experimentos foram realizados entre os potenciais de -0,2 V e 1,2 V vs Ag/AgCl (KCl sat.) na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Já os experimentos de

VL foram realizados entre os potenciais de $-0,2$ V e $1,6$ V *vs* Ag/AgCl (KCl sat.) também na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Tanto os experimentos de VC quanto de VL foram realizados com e sem iluminação. Para a verificação da estabilidade dos eletrodos de NT-TiO₂ foram realizados testes de cronoamperometria sob iluminação aplicando-se $0,7$ V *vs* Ag/AgCl (KCl sat.) ao eletrodo de trabalho durante 2 h nas condições otimizadas. Nos experimentos com iluminação foi utilizado um sistema ScienceTech equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W (irradiância = 5 W cm⁻²). Cabe ressaltar que nos experimentos de VC, VL e de cronoamperometria os resultados de densidade de corrente levam em consideração a área geométrica do eletrodo (1 cm²).

No tratamento dos resultados experimentais de VC e VL foi feita a mudança de escala do potencial *versus* o Ag/AgCl (KCl sat.) para a escala de potencial *versus* o Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH), levando em consideração o pH do meio no qual as medidas foram realizadas. A conversão para a escala ERH foi feita através da seguinte equação:

$$E(\text{vs ERH}) = E_{\text{exp.}}(\text{vs Ag/AgCl}) + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} + \left[\frac{RT}{F} \times \ln(10) \times \text{pH} \right] \quad (16)$$

onde $E(\text{vs ERH})$ é o potencial de eletrodo convertido para a escala ERH, $E_{\text{exp.}}(\text{vs Ag/AgCl})$ o potencial do eletrodo de trabalho durante as medidas usando como referência o eletrodo de Ag/AgCl (KCl sat.), $E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}}$ o potencial do eletrodo de referência utilizado ($0,203$ V *vs* ERH), R a constante dos gases (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹), T a temperatura termodinâmica do local onde as medidas foram realizadas (~ 300.15 K), F a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), pH se refere ao pH da solução na qual os experimentos eletroquímicos foram realizados.

Para a realização dos experimentos de EIE utilizou-se o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ para caracterizar os perfis de resistividade de cada eletrodo sintetizado. Para este experimento foi utilizada uma solução eletrolítica composta de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Sigma Aldrich) 5×10^{-3} mol L⁻¹ e de KCl (Sigma Aldrich) 1 mol L⁻¹. Todos os experimentos de EIE foram realizados no potencial de circuito aberto (OCP na sigla em inglês para *Open circuit Potential*), no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, aplicando-se uma perturbação senoidal de 10 mV rms sobre o OCP. Os resultados de EIE foram analisados através do ajuste de circuito equivalente, utilizando-se o *software* Zview®.

Os experimentos de Mott-Schottky foram realizados tanto em meio alcalino quanto em meio ácido, na faixa de potencial de $-0,8$ V a $1,2$ V *vs* Ag/AgCl (KCl sat.) em intervalos de $0,1$ V, na frequência de 1 Hz aplicando-se a perturbação senoidal de 10 mV rms a cada

potencial. Com base nos resultados obtidos durante essa medida, a densidade de portadores de carga (N_D) dos NT-TiO₂ foi estimada a partir da aplicação da equação de Mott-Schottky na região linear do gráfico do inverso do quadrado da capacitância diferencial da região de carga espacial *versus* o potencial aplicado (BONDARENKO; RAGOISHA, 2005; GELDERMAN; LEE; DONNE, 2007):

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A_s^2 e N_D} \left(E_{apl} - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (17)$$

onde C_{SC} é a capacitância diferencial da região de carga espacial, ϵ_0 a permissividade no vácuo ($8,86 \times 10^{-14}$ F cm⁻¹), ϵ a constante dielétrica do material (48 para a anatase (GHOSH; AZIMI, 1994)), A_s a área superficial do eletrodo, e a carga elementar do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), N_D a densidade de portadores de carga, E_{apl} o potencial aplicado ao eletrodo, E_{fb} o potencial de banda plana; k a constante de Boltzman ($1,381 \times 10^{-23}$ J K⁻¹), e T a temperatura termodinâmica ($\sim 300,15$ K).

A partir do coeficiente angular da reta descrita pela equação (17) é possível estimar o valor de N_D , desde que se conheça o valor da área superficial do eletrodo, que para os NT-TiO₂ pode ser estimada a partir da seguinte equação (SHANKAR et al., 2007; ZHENG et al., 2014):

$$A_s = A_p \left[\frac{4\pi L(D + W)}{\sqrt{3}(D + 2W)^2} + 1 \right] \quad (18)$$

onde A_s é a área superficial do eletrodo, A_p a área planar aparente do eletrodo (1 cm² neste trabalho) e L , D e W correspondem ao comprimento, diâmetro interno e espessura das paredes dos nanotubos, respectivamente.

Para a realização dos experimentos de VC, VL, EIE e Mott-Schottky foi utilizado um potenciostato Autolab PGSTAT30 (Metrohm), com e sem o módulo analisador de resposta de frequência (FRA, do inglês *Frequency Response Analyzer*).

3.6 Otimização da solução usada na fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol

Durante os testes iniciais de otimização do potencial de síntese dos NT-TiO₂ e durante o processo de otimização do tratamento de auto-dopagem os experimentos de fotoeletrooxidação foram realizados utilizando-se uma solução aquosa de etanol absoluto 0,5 mol L⁻¹ (Panreac AppliChem, UV, IR, HPLC) com 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Merk).

Após as etapas de otimização do potencial de anodização e do tratamento de auto-dopagem, foi realizada a otimização da composição da solução utilizada na fotoeletrooxidação do etanol, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. A Tabela 1 resume a composição das soluções investigadas durante a otimização da fotoeletrooxidação do etanol.

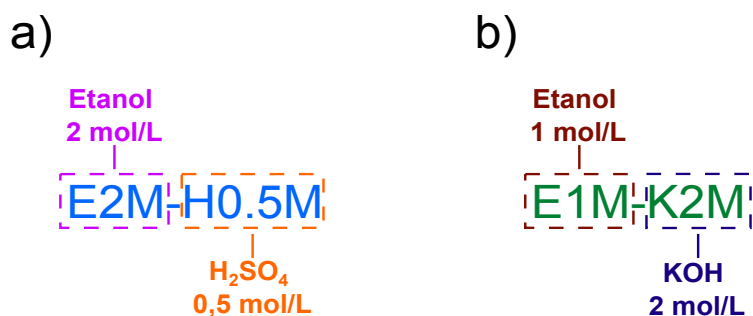
Tabela 1 – Composição das soluções testadas durante a otimização da solução eletrolítica usada nos experimentos de fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido e em meio alcalino.

Identificação	[CH ₃ CH ₂ OH] / (mol L ⁻¹)	Eletrólito	[Eletrólito] / (mol L ⁻¹)
E0,25M-H0,5M	0,25		
E0,5M-H0,5M	0,5		
E1M-H0,5M	1,0		0,5
E2M-H0,5M	2,0	H ₂ SO ₄	
E4M-H0,5M	4,0		
E2M-H0,25M			0,25
E2M-H1M	2,0		1,0
E2M-H2M			2,0
E1M-K0,5M			0,5
E1M-K1M			1,0
E1M-K2M	1,0		2,0
E1M-K3M		KOH	3,0
E1M-K4M			4,0
E0,5M-K2M	0,5		
E2M-K2M	2,0		2,0
E3M-K2M	3,0		

Fonte: autoria própria.

A identificação das soluções indicadas na Tabela 1 ao longo deste trabalho foi feita de acordo com o ilustrado no diagrama da Figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática do significado das siglas utilizadas na identificação das soluções testadas na etapa de otimização da fotoeletrooxidação do etanol.



Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 10, na identificação das soluções indicadas na Tabela 1, o conjunto de caracteres antes do hífen indica a concentração do etanol, enquanto que o conjunto de caracteres após o hífen indica a concentração do eletrólito, sendo o H referente ao H₂SO₄ (Figura 10 - a) e o K referente ao KOH (Figura 10 - b).

Para a otimização da solução usada na fotoeletrooxidação do glicerol foram avaliadas as composições indicadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição das soluções testadas durante a otimização da solução eletrolítica usada nos experimentos de fotoeletrooxidação do glicerol em meio ácido e em meio alcalino.

Identificação	[C ₃ H ₈ O ₃] / (mol L ⁻¹)	Eletrólito	[Eletrólito] / (mol L ⁻¹)
G0,5M-H0,5M	0,5		
G1M-H0,5M	1,0		0,5
G2M-H0,5M	2,0		
G3M-H0,5M	3,0	H ₂ SO ₄	
G2M-H0,25M			0,25
G2M-H1M	2,0		1,0
G2M-H2M			2,0
G0,5M-K1M	0,5		
G1M-K1M	1,0		1,0
G2M-K1M	2,0	KOH	
G1M-K0,5M			0,5
G1M-K2M	1,0		2,0

Fonte: autoria própria.

A identificação das soluções usadas na fotoeletrooxidação do glicerol segue o mesmo padrão utilizado para identificar as soluções contendo etanol, com a diferença de que a letra “E” foi substituída pela letra “G”.

3.7 Eletrodeposição de Pt sobre os eletrodos de nanotubos de TiO₂

Em um primeiro momento foi feito o estudo apenas da deposição da Pt sobre os NT-TiO₂. Nesse estudo a Pt foi eletrodepositada de forma pulsada sobre os nanotubos de TiO₂ segundo a metodologia desenvolvida no trabalho de He et al. (2011). Nesse procedimento foi utilizado 10 mL de uma solução composta por 7 mL de H₂PtCl₆·6H₂O 1x10⁻³ mol L⁻¹ e 3 mL de H₃BO₃ 20 g L⁻¹. O procedimento eletroquímico foi realizado em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 a 25 °C, e consistiu na aplicação de -5 mA por 10 ms seguido da aplicação de 5 mA por 2 ms, e depois 0 mA por 100 ms. Essa sequência de pulsos de corrente foi repetida durante 30 s. Após a eletrodeposição, os eletrodos foram profusamente lavados com água deionizada, e em seguida secos em fluxo de N₂. Após a secagem, os eletrodos obtidos foram submetidos a três ciclos de VC em uma solução aquosa

de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial de $-0,25$ a $1,2 \text{ V vs Ag/AgCl (KCl sat.)}$ a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

3.8 Análise dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol e glicerol por CLAE

A identificação dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol foi realizada através de medidas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Para a produção dos resíduos de fotoeletrooxidação foram realizados experimentos de cronoamperometria sob iluminação utilizando-se 10 mL das soluções otimizadas para o etanol e glicerol. Neste experimento cronoamperométrico foi realizada a fotoeletrooxidação do etanol ou glicerol durante 10 min em diferentes condições de potencial com iluminação por um sistema ScienceTech equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W (irradiância = 5 W cm^{-2}). Antes de cada experimento foi feito o borbulhamento de argônio na solução eletrolítica durante 5 min .

Após a fotoeletrooxidação, $20 \text{ }\mu\text{L}$ da solução foram coletados e submetidos à separação cromatográfica. O experimento cromatográfico foi realizado em um sistema de CLAE da Shimadzu. Os subprodutos foram separados usando uma coluna Aminex HPX-87H operando a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, tendo como fase móvel uma solução aquosa de H_2SO_4 ($3,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) com uma taxa de fluxo de $0,600 \text{ mL min}^{-1}$. Após a separação, os subprodutos foram detectados usando um detector de UV 210 nm operando a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A identificação dos subprodutos gerados na fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol foi feita através da comparação dos picos cromatográficos encontrados nas amostras analisadas com os picos de amostras padrão.

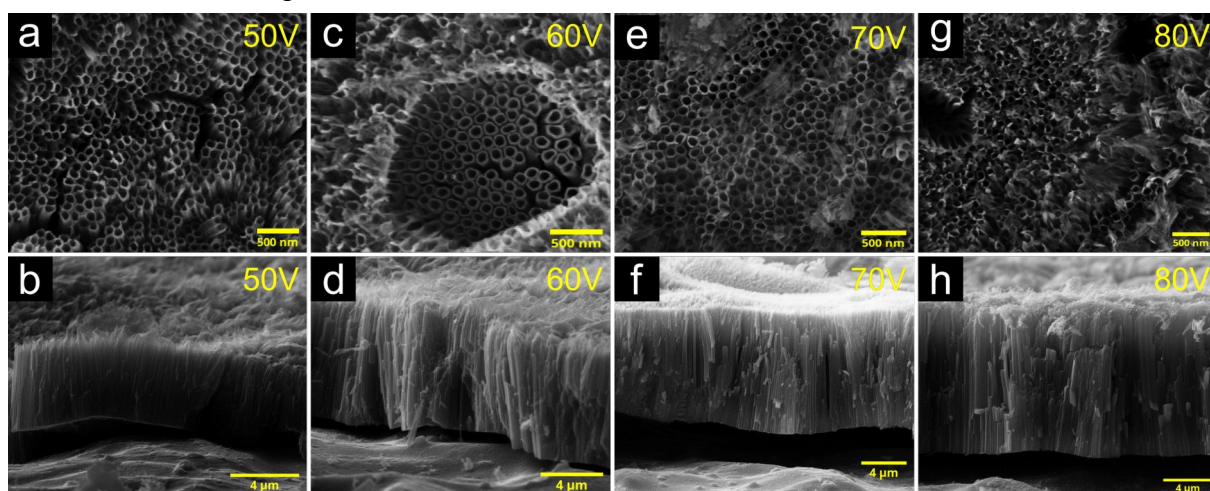
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados será de acordo com a sequência apresentada na seção 3, conforme resumido no fluxograma da Figura 8.

4.1 Otimização da síntese dos nanotubos de TiO₂

A escolha por realizar a síntese dos NT-TiO₂ em meio orgânico está relacionada ao fato de que esse meio de síntese possibilita a obtenção de nanotubos em uma ampla faixa de tempo e de potencial, o que permite controlar parâmetros importantes como tamanho e diâmetro dos nanotubos (GRIMES; MOR, 2009). A Figura 11 ilustra as micrografias de MEV dos nanotubos obtidos nos diferentes potenciais de síntese investigados.

Figura 11 – Micrografias de MEV dos NT-TiO₂ obtidos após 2 h de anodização em meio orgânico em diferentes potenciais. As micrografias superficiais e da seção transversal dos nanotubos foram obtidas com magnificação de 50000 e 10000 vezes, respectivamente.

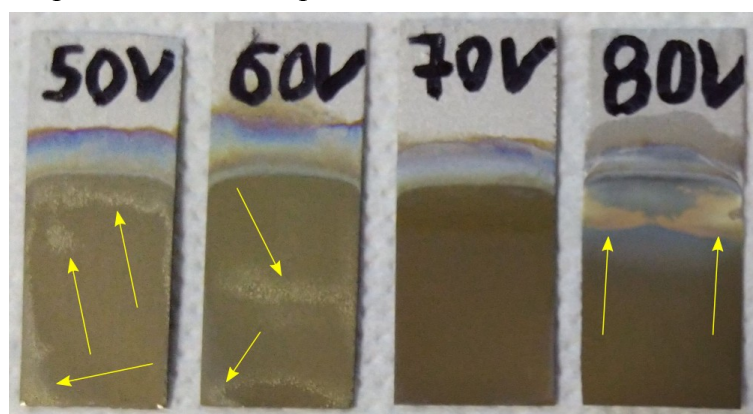


Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 11, foi possível obter os NT-TiO₂ em todos os potenciais estudados, sendo verificada a presença de uma camada de material desordenado sobre a superfície dos nanotubos, chegando a dificultar a visualização da abertura dos nanotubos formados. Esse tipo de material é comumente relatado na literatura como sendo resíduo do processo de corrosão do topo dos nanotubos devido à ação dos íons fluoreto (DU et al., 2016; LIAO et al., 2015). Mesmo adotando a medida de sonicar os eletrodos por 5 min em água deionizada após a síntese, não foi suficiente para remover completamente esse

resíduo de corrosão. Mas, por conta do risco de descolamento dos nanotubos da placa de Ti, optou-se por não aumentar o tempo de sonicamento, uma vez que em algumas situações em apenas 5 min de sonicamento já foi possível observar o descolamento de parte dos nanotubos formados, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Eletrodos de NT-TiO₂ obtidos em diferentes potenciais de anodização com as indicações das regiões onde verificou-se o descolamento da camada de TiO₂ após o sonicamento por 5 min.



Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 12, as áreas esbranquiçadas assinaladas pelas setas se referem às regiões onde houve o descolamento dos NT-TiO₂ do substrato de Ti. Apenas a amostra obtida em 70 V não apresentou áreas com descolamento dos NT-TiO₂, o que é um indicativo da boa aderência dos nanotubos obtidos nesse potencial. No caso da amostra obtida em 80 V, o fato de a área com descolamento se situar na região que ficava próxima à superfície da solução eletrolítica pode estar relacionado ao efeito da agitação em associação com o elevado potencial. Nesse caso, a baixa efetividade da agitação da solução eletrolítica na região superficial associada com o elevado potencial podem provocar um aumento local de temperatura (PATERMARAKIS; PAPANDREADIS, 1993), o que pode comprometer a estabilidade dos nanotubos obtidos (INDIRA et al., 2015).

O potencial de anodização também afeta diretamente o comprimento final dos nanotubos obtidos, conforme pode ser verificado nas micrografias de MEV da Figura 11. A Tabela 3 contém os dados referentes ao diâmetro interno médio (D_{NT-TiO_2}), comprimento (L_{NT-TiO_2}), espessura média (W_{NT-TiO_2}) das paredes dos NT-TiO₂ obtidos nos diferentes potenciais investigados, bem como a área superficial (A_s) para cada eletrodo, estimada através da equação (18).

Tabela 3 – Diâmetro interno ($D_{\text{NT-TiO}_2}$), comprimento ($L_{\text{NT-TiO}_2}$), espessura da parede dos NT-TiO₂ ($W_{\text{NT-TiO}_2}$) e área superficial (A_s) estimada com base na equação (18) para os eletrodos obtidos após 2 h de anodização em meio orgânico em diferentes potenciais.

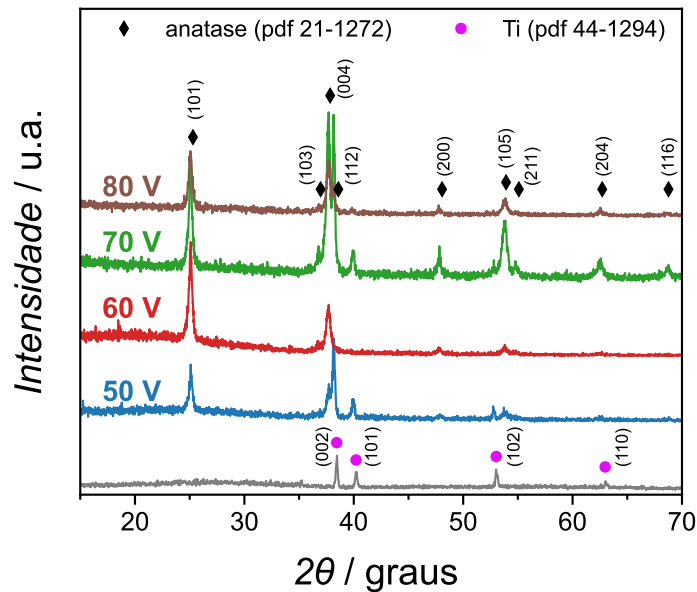
Potencial de síntese / V	$D_{\text{NT-TiO}_2}$ / nm	$W_{\text{NT-TiO}_2}$ / nm	$L_{\text{NT-TiO}_2}$ / μm	A_s / cm^2
50	$84,3 \pm 8,8$	$16,3 \pm 3,3$	4,7	252
60	$84,9 \pm 9,1$	$15,7 \pm 2,7$	8,6	465
70	$99,6 \pm 8,2$	$15,9 \pm 1,8$	11,2	545
80	$89,2 \pm 7,7$	$16,8 \pm 2,3$	13,1	669

Fonte: autoria própria.

Com base na Tabela 3 é possível verificar que houve pouca variação em termos de diâmetro e de espessura das paredes dos nanotubos com o aumento do potencial de 50 a 80 V, ocorrendo um ligeiro aumento no valor desses parâmetros com o aumento do potencial. Entretanto, quando se trata do comprimento dos nanotubos e, conseqüentemente a área superficial, verifica-se uma variação significativa com o potencial de obtenção dos NT-TiO₂. Esse comportamento já era esperado, uma vez que o potencial de anodização influencia diretamente a velocidade de migração dos íons F^- e Ti^{4+} através da camada de TiO₂ diretamente em contato com o substrato de Ti, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 7 (MACAK et al., 2007).

Os nanotubos recém-sintetizados apresentam estrutura amorfa, o que compromete suas propriedades fotocatalíticas, devido à elevada taxa de recombinação do par e^- / h^+ quando esse material é exposto à luz (REGONINI et al., 2010). Entretanto, com o tratamento térmico as paredes dos NT-TiO₂ passaram a apresentar uma estrutura cristalina, conforme verificado através de medidas de DRX, cujos resultados estão ilustrados na Figura 13.

Figura 13 – Difratomogramas de raios X das amostras de NT-TiO₂ antes e depois da etapa de tratamento térmico.



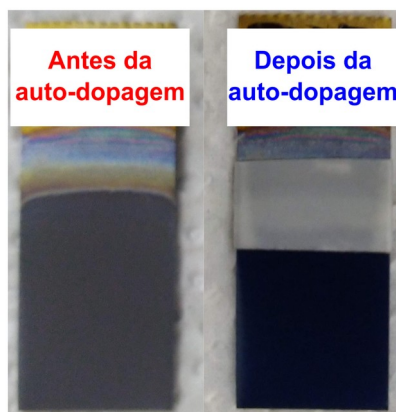
Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 13, antes da etapa de tratamento térmico os nanotubos apresentam estrutura amorfa, sendo detectado apenas a fase cristalina do Ti do substrato. Por outro lado, com o tratamento térmico de 400 °C por 2 h, a estrutura amorfa dos nanotubos foi convertida na fase cristalina anatase, conforme assinalado pelas posições dos ângulos 2θ da ficha padrão pdf 21-1272. Com essa mudança na estrutura cristalina, os NT-TiO₂ tornam-se adequados para o uso em procedimentos fotoeletroquímicos, passando a exibir as propriedades ópticas típicas da fase anatase (REGONINI et al., 2010).

4.2 Propriedades ópticas e eletroquímicas dos NT-TiO₂ com e sem auto-dopagem

Diversos estudos têm mostrado que, ao serem submetidos ao procedimento de auto-dopagem, os NT-TiO₂ passam a apresentar desempenho fotocatalítico significativamente melhor do que o material sem esse tipo de tratamento (XIU et al., 2020). Dada a simplicidade do método de auto-dopagem por tratamento eletroquímico, esse procedimento foi aplicado aos eletrodos de NT-TiO₂ obtidos nos diferentes potenciais estudados. A Figura 14 ilustra a mudança no aspecto visual dos eletrodos após a auto-dopagem.

Figura 14 – Aspectos visuais dos eletrodos de NT-TiO₂ antes e depois da aplicação do procedimento de auto-dopagem.

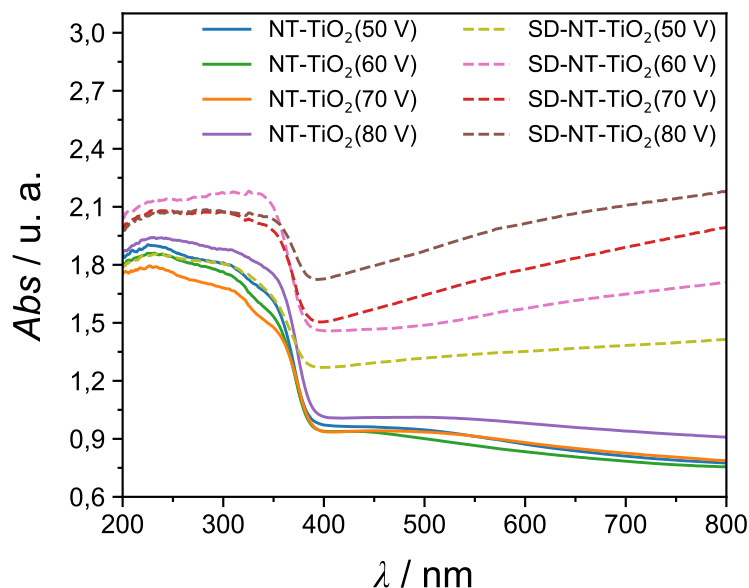


Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 14, após serem submetidos ao procedimento de auto-dopagem os eletrodos de NT-TiO₂ passaram a apresentar uma coloração escura, tendendo ao azul, o que é um aspecto experimental característico do TiO₂ após ser submetido a algum procedimento de auto-dopagem (DI VALENTIN; PACCHIONI; SELLONI, 2009). Essa mudança no aspecto visual dos NT-TiO₂ está relacionada com a mudança na estrutura eletrônica do TiO₂ devido a redução do Ti⁴⁺ para Ti³⁺ na estrutura cristalina, o que favorece as transições eletrônicas do tipo d-d, as quais é atribuída a mudança de cor na direção do azul (DI VALENTIN; PACCHIONI; SELLONI, 2009; KHOMENKO et al., 1998).

Com a redução do Ti⁴⁺ durante o tratamento eletroquímico, ocorre a mudança na estequiometria do TiO₂, onde os defeitos induzidos pela presença do Ti³⁺ tem reflexo direto em diferentes propriedades do TiO₂. Para avaliar os efeitos da auto-dopagem nas propriedades ópticas dos NT-TiO₂, foram realizadas medidas de reflectância difusa, cujos resultados estão ilustrados na Figura 15.

Figura 15 – Espectros de absorvância dos eletrodos de NT-TiO₂ obtidos em diferentes potenciais, com e sem a aplicação do procedimento de auto-dopagem.

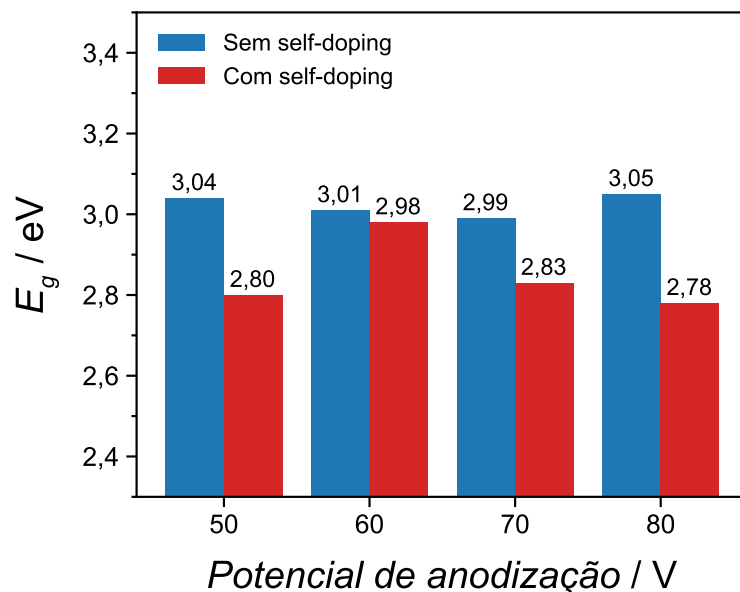


Fonte: autoria própria.

Os espectros de absorvância dos eletrodos sem auto-dopagem ilustrados na Figura 15 apresentam o comportamento típico do TiO₂, com baixa absorvância em $\lambda > 400$ nm, e uma ampla banda de absorvância em $\lambda < 400$ nm, que corresponde à região do espectro onde a energia do fóton excede a energia de *band gap* típica da anatase (3,2 eV). No caso dos eletrodos que foram submetidos ao procedimento de auto-dopagem é possível verificar uma mudança significativa na magnitude da absorvância na região do visível, o que está de acordo com trabalhos da literatura realizados com TiO₂ com esse tipo de modificação (SONG et al., 2017; ZHANG et al., 2013). Esse comportamento tem sido associado principalmente às mudanças na estrutura eletrônica do TiO₂ devido à formação das espécies Ti³⁺ que, por sua vez, levam ao surgimento de vacâncias de oxigênio na estrutura do TiO₂, dando origem a estados energéticos localizados de alta densidade, situados entre a banda de valência e a banda de condução do TiO₂, favorecendo a absorção de luz na região do visível (LIN et al., 2019; MO et al., 2014).

Embora seja possível estimar os valores de energia de *band gap* a partir dos resultados de absorvância ilustrados na Figura 15, essa informação pode ser acessada de forma mais satisfatória através da aplicação da equação (15) aos dados de reflectância difusa de cada eletrodo. Os resultados obtidos através desse procedimento estão ilustrados no gráfico da Figura 16.

Figura 16 – Energia de *band gap* para os eletrodos de NT-TiO₂, com e sem o tratamento de auto-dopagem.



Fonte: autoria própria.

Através do gráfico ilustrado na Figura 16 é possível verificar que as amostras de NT-TiO₂ que foram submetidas ao procedimento de auto-dopagem apresentaram valores menores de energia de *band gap* em comparação às amostras sem o tratamento eletroquímico, o que é um indicativo do estreitamento do *band gap* devido à formação de espécies Ti³⁺ e da presença de vacâncias de oxigênio na estrutura do TiO₂.

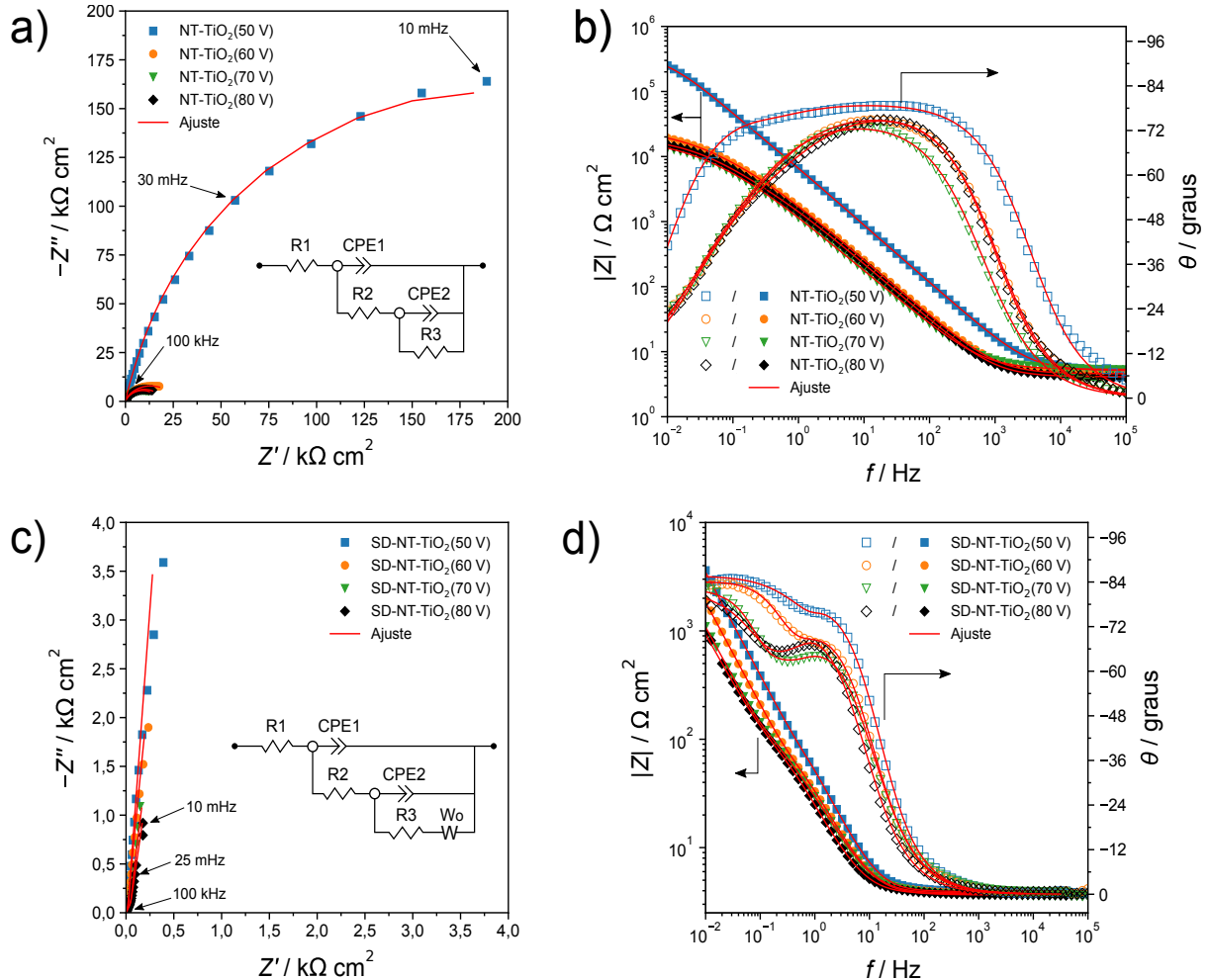
Além da diminuição nos valores de energia de *band gap* para as amostras com auto-dopagem, verifica-se também uma outra tendência dentre as amostras que passaram pelo procedimento de redução eletroquímica. No gráfico ilustrado na Figura 15 observa-se um aumento contínuo da absorbância na região do visível com o aumento do potencial de anodização. Esse aumento segue a mesma tendência do aumento no comprimento dos NT-TiO₂ conforme indicado na Tabela 3, o que pode estar relacionado com a área superficial dos NT-TiO₂, uma vez que o aumento no comprimento da camada de TiO₂ significa tanto um aumento na camada por onde a luz pode penetrar, sofrer espalhamento e ser absorvida, quanto um aumento no número de sítios de Ti³⁺ formados após o tratamento eletroquímico, o que aumenta a probabilidade de que a luz seja absorvida. Essa relação entre comprimento dos nanotubos e a absorção da luz tem sido discutida por outros autores sob a perspectiva do desempenho fotoeletrocatalítico dos NT-TiO₂ em diferentes aplicações, onde a variação no desempenho tem sido relacionada ao comprimento de difusão dos portadores de carga

(ALLAM; ALAMGIR; EL-SAYED, 2010; MACAK et al., 2007), e sua relação com a profundidade de penetração da luz na camada porosa (LYNCH; GHICOV; SCHMUKI, 2010).

Entretanto, se o único fator responsável pelo aumento da absorção da luz fosse o aumento no comprimento dos nanotubos, haveria também diferença significativa entre a absorbância dos eletrodos sem auto-dopagem, o que indica que a presença das espécies Ti^{3+} e o aumento do comprimento dos nanotubos afetam de forma significativa as propriedades ópticas dos NT-TiO₂. A esse respeito, Lin et al. (2019) verificaram que o aumento da espessura da camada de Ti^{3+} em nanopartículas de TiO₂ levou ao aumento do desempenho fotocatalítico do material, o que indica que, além do comprimento dos nanotubos, a quantidade de defeitos influencia diretamente no grau de absorção da luz incidida sobre o TiO₂.

Além da mudança nas propriedades ópticas, o uso da metodologia de auto-dopagem também provocou mudanças significativas nas propriedades elétricas dos NT-TiO₂, conforme pode ser verificado na comparação dos resultados de EIE na Figura 17.

Figura 17 – Diagramas de Nyquist e de Bode obtidos nos experimentos de EIE realizados em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com KCl 1 mol L^{-1} no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, aplicando-se uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV rms nas amostras de NT-TiO₂ sem auto-dopagem (a, b) e com auto-dopagem (c, d).



Fonte: autoria própria.

Conforme pode ser verificado pela comparação dos gráficos da Figura 17, os eletrodos de NT-TiO₂ sem auto-dopagem (Figura 17 a e b) apresentaram perfis de EIE consideravelmente mais resistivos do que os eletrodos que foram submetidos ao tratamento de auto-dopagem (Figura 17 c e d), o que já era esperado, considerando que as vacâncias de oxigênio criadas devido à presença das espécies Ti^{3+} podem contribuir com aproximadamente dois elétrons de condução a mais no caso dos eletrodos com auto-dopagem (CRONEMEYER, 1959). Para avaliar de forma mais precisa as diferenças entre as propriedades elétricas dos eletrodos com e sem auto-dopagem, foi feita a análise de circuito elétrico equivalente, cujos valores de qui-quadrado (χ^2) para os circuitos ajustados foram $\leq 10^{-4}$ em todos os casos.

Nos circuitos elétricos equivalentes inseridos nos gráficos da Figura 17 a) e c), R1 corresponde à resistência da solução, que conforme pode ser verificado na região de altas frequências do diagrama de Bode e de Nyquist, a impedância associada a esse elemento do circuito é consideravelmente baixa, o que já era esperado considerando a concentração de eletrólito utilizado nesses experimentos ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$). Analisando o diagrama de Bode fase nos gráficos da Figura 17 b) e d), verifica-se que, com a diminuição da frequência, em ambos os casos, o sistema começa a apresentar um comportamento capacitivo, representado nos circuitos elétricos pelo elemento de fase constante CPE1, que é atribuído ao comportamento capacitivo da superfície dos NT-TiO₂. Além do comportamento capacitivo, a superfície dos NT-TiO₂ apresenta uma resistência elétrica (R2), cuja associação em paralelo com o elemento de fase constante CPE1 dá origem a uma constante de tempo τ_1 .

Além da constante de tempo τ_1 , é possível inferir, com base no formato do diagrama de Bode fase da Figura 17 b), e na ligeira mudança de inclinação no caso do diagrama de Bode fase da Figura 17 d), que na região de frequência de 1000 a 0,1 Hz existe uma segunda constante de tempo τ_2 , atribuída à associação em paralelo do elemento de fase constante CPE2, relativo à capacitância da dupla camada elétrica, e a resistência à transferência de carga R3. E além desses elementos de circuito elétrico, no caso dos eletrodos de NT-TiO₂ que foram submetidos ao tratamento de auto-dopagem, é possível verificar no diagrama de Bode fase (Figura 17 d) que, na região de baixa frequência ($< 0,1 \text{ Hz}$), o ângulo de fase tende a valores abaixo de -45° , o que é uma indicação da ocorrência de processos difusionais, cujo ajuste foi realizado pela inserção de um elemento de Warburg de barreira reflexiva (Wo) (LASIA, 2014, p. 106). Esse comportamento difusional pode ter sido provocado pelo aumento na taxa de reação do par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ devido à diminuição da resistência à transferência de carga no caso dos eletrodos que passaram pelo procedimento de auto-dopagem.

Na Tabela 4 estão indicados os resultados dos principais elementos de circuito obtidos através da análise de circuito elétrico equivalente, considerando os resultados de EIE ilustrados na Figura 17.

Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos obtidos através do ajuste de circuito elétrico equivalente aplicado aos resultados de EIE para os eletrodos com e sem o tratamento de auto-dopagem.

Eletrodo	R1 / Ω	CPE1 / mF s^{p_1-1}	p_1	R2 / Ω	$\text{CPE2} / \text{mF s}^{p_2-1}$	p_2	R3 / $\text{k}\Omega$
NT–TiO ₂ (50 V)	5,1	0,029	0,84	118180	0,0053	0,91	261,7
SD–NT–TiO ₂ (50 V)	3,9	3,3	0,95	417,7	0,6	0,96	0,08837
NT–TiO ₂ (60 V)	4,7	0,11	0,86	6728	0,12	0,54	21,36
SD–NT–TiO ₂ (60 V)	3,8	5,5	0,91	189,37	0,1	0,95	0,07358
NT–TiO ₂ (70 V)	5,3	0,12	0,84	7394	0,25	0,62	10,72
SD–NT–TiO ₂ (70 V)	3,7	6,6	0,88	168,1	4,2	0,95	0,05597
NT–TiO ₂ (80 V)	4,1	0,12	0,87	3583	0,13	0,60	16,68
SD–NT–TiO ₂ (80 V)	3,7	7,9	0,90	244,7	5,5	0,92	0,05738

Fonte: autoria própria.

Através dos resultados apresentados na Tabela 4 é possível verificar que a diminuição nos valores de impedância dos eletrodos submetidos ao tratamento de auto-dopagem está relacionado tanto com a diminuição da resistividade associada à resistência elétrica R2, quanto com o aumento da capacitância dos eletrodos. Essa mudança na resistividade e na capacitância dos eletrodos que foram submetidos ao tratamento de auto-dopagem tem sido atribuída à formação das espécies Ti^{3+} na estrutura cristalina do TiO_2 bem como devido ao efeito doador de elétrons das vacâncias de oxigênio (QIN et al., 2016; SILVA et al., 2017; ZHOU; ZHANG, 2014).

Dessa forma, considerando que o TiO_2 é um material semicondutor do tipo *n*, a informação acerca da densidade de portadores de carga (N_D) nos NT–TiO₂ torna-se um parâmetro importante para um entendimento mais abrangente acerca do efeito do tratamento de auto-dopagem sobre as propriedades elétricas desse material. Esses resultados de N_D , obtidos através dos experimentos de Mott-Schottky, estão indicados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados de densidade de portadores de carga calculados a partir dos dados obtidos nas medidas de Mott-Schottky realizadas em meio alcalino (KOH 2 mol L⁻¹).

Eletrodo	N_D / cm^{-3}
NT-TiO ₂ (50 V)	$5,0 \times 10^{15}$
NT-TiO ₂ (60 V)	$5,0 \times 10^{15}$
NT-TiO ₂ (70 V)	$2,9 \times 10^{15}$
NT-TiO ₂ (80 V)	$3,5 \times 10^{15}$
SD-NT-TiO ₂ (50 V)	$4,6 \times 10^{20}$
SD-NT-TiO ₂ (60 V)	$2,1 \times 10^{20}$
SD-NT-TiO ₂ (70 V)	$1,6 \times 10^{20}$
SD-NT-TiO ₂ (80 V)	$2,4 \times 10^{20}$

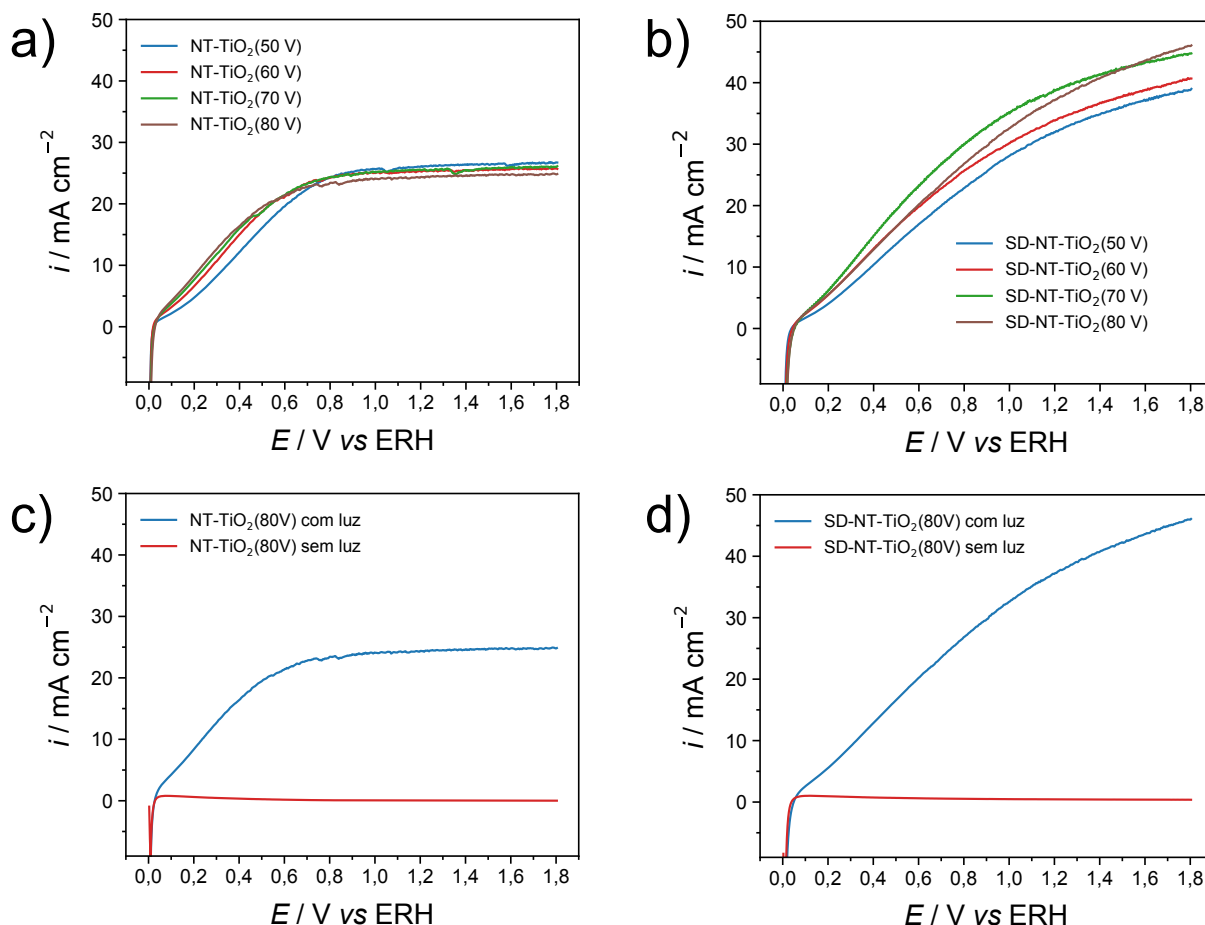
Fonte: autoria própria.

A partir dos resultados de N_D apresentados na Tabela 5, é possível inferir que a diminuição da resistividade dos NT-TiO₂ que foram submetidos ao procedimento de auto-dopagem provavelmente está relacionada com o aumento de cinco ordens de grandeza na densidade de portadores de carga com relação aos eletrodos sem auto-dopagem, o que confere aos eletrodos auto-dopados importantes características eletroquímicas considerando sua aplicação na fotoeletrooxidação do glicerol e do etanol.

4.3 Propriedades fotoeletroquímicas dos eletrodos de NT-TiO₂ obtidos em diferentes potenciais

Para verificar os efeitos do potencial de síntese e do tratamento de auto-dopagem sobre o desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos de NT-TiO₂ foram realizados experimentos de fotoeletrooxidação de etanol em meio ácido, cujos resultados de VL estão ilustrados na Figura 18.

Figura 18 – Voltamogramas de varredura linear realizadas no intervalo de potencial de 0 a 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em uma solução composta por etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, tendo como eletrodos de trabalho NT-TiO₂ obtidos em diferentes potenciais, sendo a) e c) sem auto-dopagem e b) e d) com auto-dopagem, nas situações com iluminação (a e b) e com e sem iluminação (c e d).



Fonte: autoria própria.

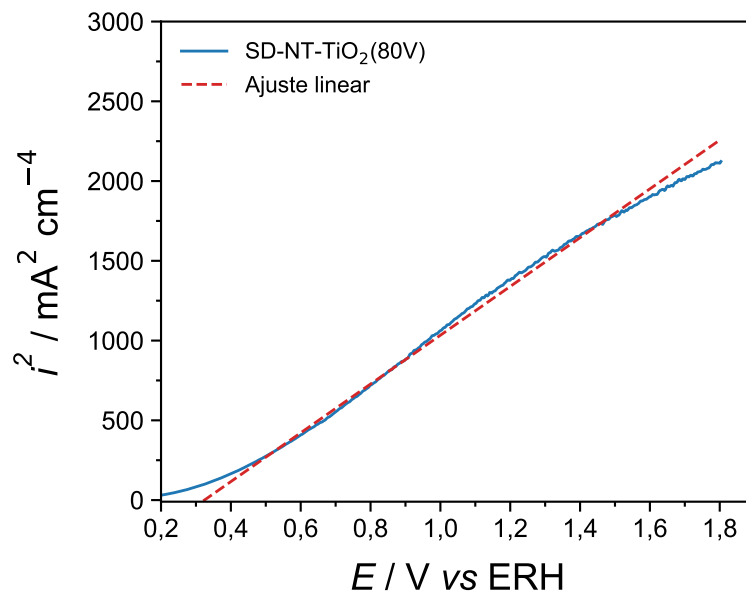
Conforme ilustrado na Figura 18 c) e d), quando os eletrodos de NT-TiO₂ foram iluminados durante a varredura de potencial, as densidades de corrente obtidas foram muito superiores às alcançadas nos experimentos sem iluminação, o que é atribuído às propriedades fotocatalíticas do TiO₂. Mais especificamente, esse aumento da densidade de corrente está relacionado ao caráter oxidante das espécies h^+ geradas na banda de valência do TiO₂ devido à fotoexcitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. E com o direcionamento dos elétrons através do circuito externo, as espécies h^+ migram para a superfície do eletrodo de NT-TiO₂, onde podem atuar na oxidação das moléculas de etanol adsorvidas ou na formação de espécies radiculares, em um mecanismo semelhante àquele ilustrado esquematicamente na Figura 6. Essa oxidação de espécies orgânicas na superfície do

eletrodo, acompanhado do aumento nos valores de fotocorrente, é comumente denominada de “*current doubling*”, onde, para cada fóton absorvido pelo TiO_2 , mais de um elétron é transferido para a banda de condução do material (ANTONIADOU; LIANOS, 2010).

Com relação aos experimentos sob iluminação, os eletrodos que foram submetidos ao tratamento de auto-dopagem (Figura 18 b) apresentam perfis de fotocorrente diferentes daqueles exibidos pelos eletrodos sem auto-dopagem (Figura 18 a). No caso dos eletrodos sem auto-dopagem, verifica-se que, a partir de $\sim 0,6 \text{ V vs ERH}$, a fotocorrente torna-se praticamente constante, independente do potencial aplicado. Esse comportamento está relacionado com a densidade de portadores de carga nos eletrodos de NT- TiO_2 , onde devido à quantidade relativamente baixa de portadores de carga (vide Tabela 5) e os processos redox ocorrendo na superfície do eletrodo, a região de carga espacial tende a se expandir, fazendo com que todos os portadores de carga minoritários (h^+) sejam consumidos na superfície do eletrodo, e em potenciais muito acima do E_{fb} a fotocorrente torna-se independente do potencial aplicado (CONWAY et al., 1983, p. 564).

Por outro lado, com o aumento da densidade de portadores de carga ocorre o estreitamento da região de carga espacial, o que leva à mudança do perfil de fotocorrente dos eletrodos de NT- TiO_2 que foram submetidos ao tratamento de auto-dopagem. Essa mudança de perfil na fotocorrente devido ao estreitamento da região de carga espacial do semiconductor pode ser prontamente verificada experimentalmente através da relação linear entre o quadrado da fotocorrente e o potencial aplicado (SATO, 1998, p. 337). A Figura 19 ilustra a relação entre o quadrado da fotocorrente do eletrodo SD-NT- $\text{TiO}_2(80\text{V})$ com o potencial aplicado, onde é possível verificar que os dados experimentais seguem a tendência linear, o que é um indicativo de que a mudança no perfil da fotocorrente dos eletrodos submetidos ao tratamento de auto-dopagem está relacionada ao estreitamento da região de carga espacial devido ao aumento significativo na densidade de portadores de carga.

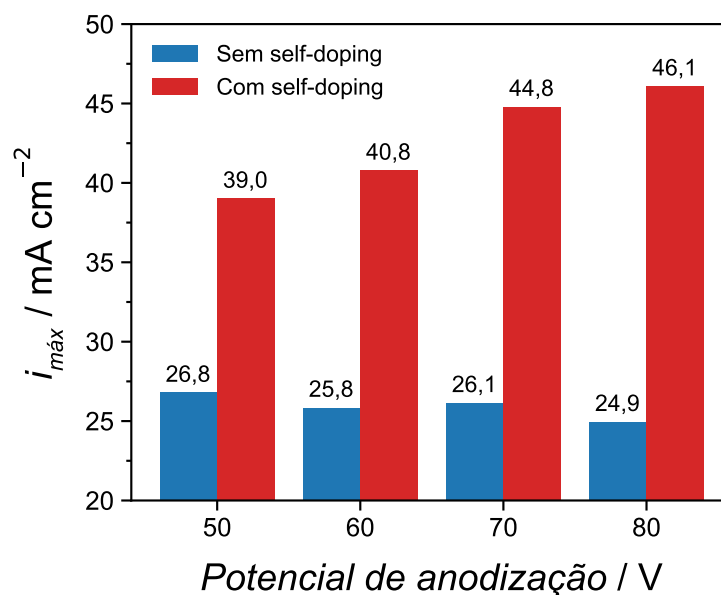
Figura 19 – Variação do quadrado da fotocorrente com o aumento do potencial aplicado, ressaltando a relação linear entre i^2 e o potencial aplicado.



Fonte: autoria própria.

Além da mudança no perfil, com o tratamento de auto-dopagem a magnitude da fotocorrente também sofreu mudanças significativas, conforme pode ser verificado pela comparação entre os gráficos da Figura 18 a) e b). Esse efeito é atribuído às mudanças nas propriedades ópticas e elétricas promovidas pelo tratamento de auto-dopagem que, além de aumentar a absorbância dos NT-TiO₂, principalmente na região do visível, também promoveu a diminuição de forma significativa da resistência à transferência de carga dos eletrodos, conforme indicado na Tabela 4. Em termos de magnitude, a Figura 20 ilustra a variação no valor da densidade de fotocorrente máxima tomada no potencial de 1,8 V vs ERH para os eletrodos com e sem auto-dopagem obtidos nos diferentes potenciais de síntese.

Figura 20 – Densidades de fotocorrente máximas para os eletrodos com e sem auto-dopagem obtidas durante a fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido tomadas no potencial de 1,8 V vs ERH.



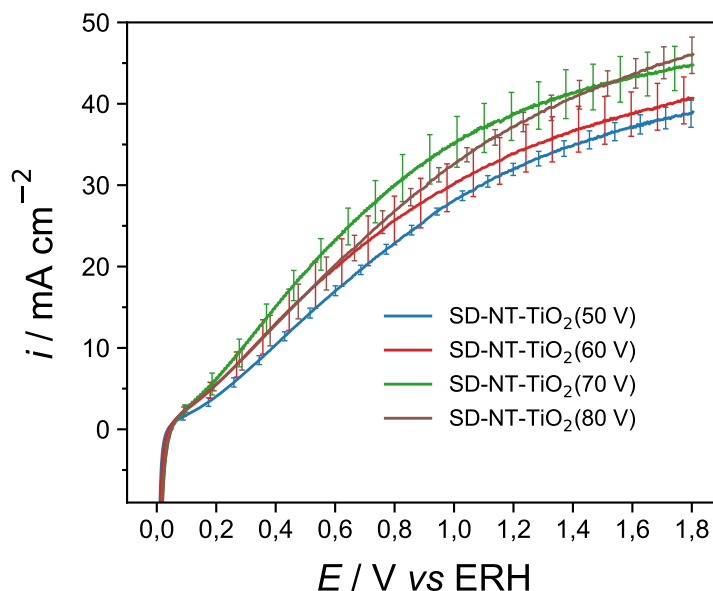
Fonte: autoria própria.

Na Figura 20 fica evidente a grande diferença entre os valores de densidade de fotocorrente entre os eletrodos com e sem auto-dopagem em todos os potenciais de síntese estudados, o que indica que, em aplicações onde se espera a obtenção de grandes valores de fotocorrente, como no caso das DAFC, é mais vantajoso o uso dos eletrodos com auto-dopagem. Além disso, no caso dos eletrodos sem auto-dopagem, a densidade de fotocorrente máxima permaneceu praticamente constante com a variação do potencial de síntese, o que é atribuído às propriedades elétricas do TiO_2 quando sob iluminação e em potenciais muito acima do E_{fb} , conforme explicado anteriormente.

Por outro lado, no caso dos eletrodos que passaram pelo procedimento de auto-dopagem, a densidade de fotocorrente máxima aumentou de forma praticamente linear com o aumento do potencial de anodização. Essa relação entre densidade de fotocorrente máxima e potencial de anodização segue a mesma tendência dos resultados de absorbância para os eletrodos com auto-dopagem (vide Figura 15), o que sugere que, nesse caso, a melhora nos resultados de fotocorrente está relacionado ao aumento da absorbância da luz na região do visível.

Embora os eletrodos com auto-dopagem tenham apresentado valores de fotocorrente diferentes entre si, essa diferença não foi significativa entre todos os potenciais de anodização estudados, conforme pode ser verificado através do gráfico ilustrado na Figura 21.

Figura 21 – Voltamogramas de varredura linear acerca da reprodutibilidade (triplicata) da fotoeletrooxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos entre os potenciais de 0 e $1,8 \text{ V vs ERH}$ a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

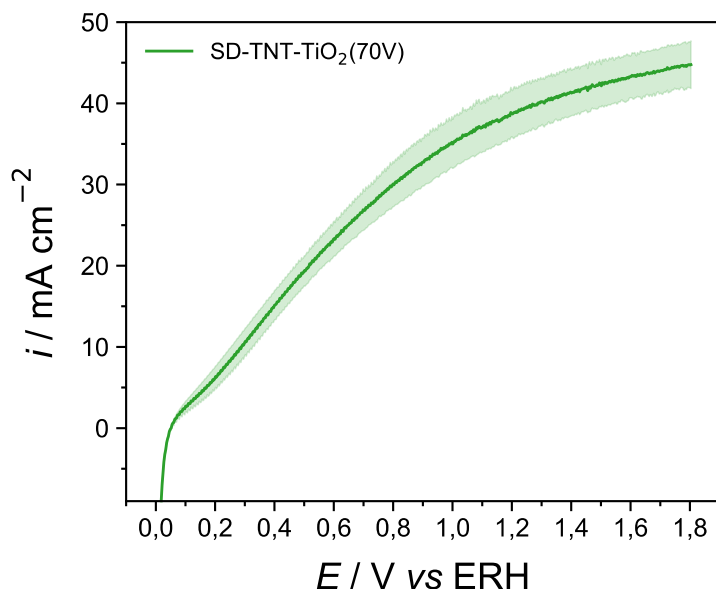


Fonte: autoria própria.

Com base nos resultados ilustrados na Figura 21 fica evidente que, considerando o tamanho das barras de erro em torno de cada valor médio de fotocorrente, existe uma diferença significativa praticamente ao longo de toda a faixa de potencial estudado apenas entre os eletrodos SD-NT-TiO₂(50V) e SD-NT-TiO₂(70V). Enquanto que na comparação entre os demais eletrodos verifica-se que as barras sobrepõem-se umas às outras, o que indica que, estatisticamente (considerando intervalo de confiança de 90 %), não existe diferença significativa entre o valor médio das fotocorrentes para esses eletrodos. Portanto, levando em consideração que o eletrodo obtido em 70 V possui os maiores valores médios de fotocorrente ao longo de quase toda a faixa de potencial, e que na etapa de sonicamento durante a síntese foi o que apresentou melhor aderência dos nanotubos obtidos (vide Figura 12), optou-se por escolher esse potencial de síntese para a realização dos demais estudos com o etanol e glicerol. Dessa forma, daqui em diante os resultados apresentados se referem aos eletrodos obtidos em 70 V e que foram submetidos ao tratamento de auto-dopagem.

Os resultados de reprodutibilidade da fotocorrente obtidos para o eletrodo SD-NT-TiO₂(70V) estão ilustrados separadamente na Figura 22, onde é possível verificar um alto grau de dispersão em torno do valor médio de fotocorrente, o que indica um grau considerável de falta de reprodutibilidade nos experimentos de fotoeletrooxidação do etanol.

Figura 22 – Voltamograma de varredura linear acerca da reprodutibilidade (triplicata) da fotoeletrooxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para o eletrodo SD–NT– $\text{TiO}_2(70\text{V})$, onde a área sombreada corresponde ao desvio padrão em torno do valor médio de fotocorrente.



Fonte: autoria própria.

Com o intuito de melhorar a reprodutibilidade desses resultados de fotocorrente, optou-se pela otimização do tratamento de auto-dopagem, uma vez que através dessa etapa experimental foi possível promover alterações significativas nas propriedades ópticas e elétricas dos NT– TiO_2 .

4.4 Otimização do tratamento de auto-dopagem

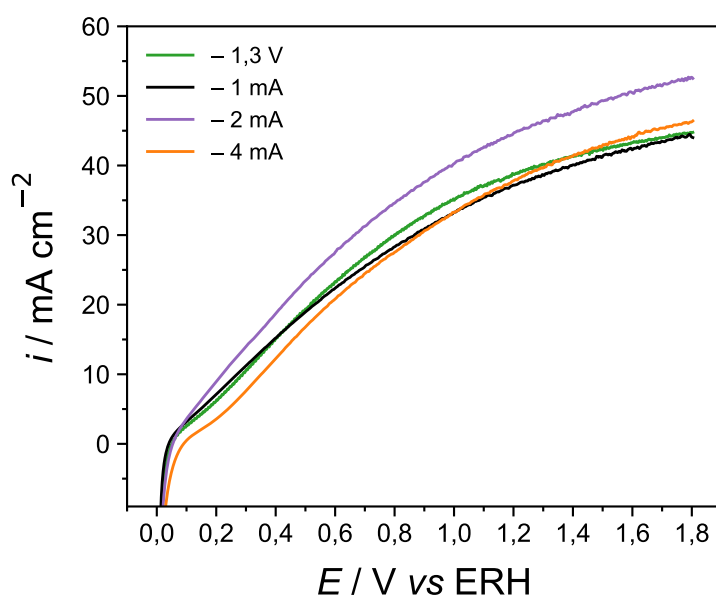
Para a otimização do tratamento de auto-dopagem optou-se pela realização de tratamento cronopotenciométrico, que possibilita um controle mais preciso da quantidade de carga fornecida ao eletrodo. Esses experimentos foram realizados na mesma solução eletrolítica e seguindo-se a mesma sequência experimental usada na realização do auto-dopagem dos NT– TiO_2 por cronoamperometria, com a diferença de que em vez de controlar o potencial, foi feito o controle da corrente passada através do sistema.

Os experimentos de cronopotenciometria consistiram na aplicação das correntes de -1 , -2 e -4 mA aos eletrodos de NT– $\text{TiO}_2(70\text{V})$ por 10 min em uma solução eletrolítica contendo

Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Cabe ressaltar que esses experimentos foram realizados sem o uso de agitação mecânica da solução.

Após o tratamento de auto-dopagem, os eletrodos foram aplicados na fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido, sendo que os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 23.

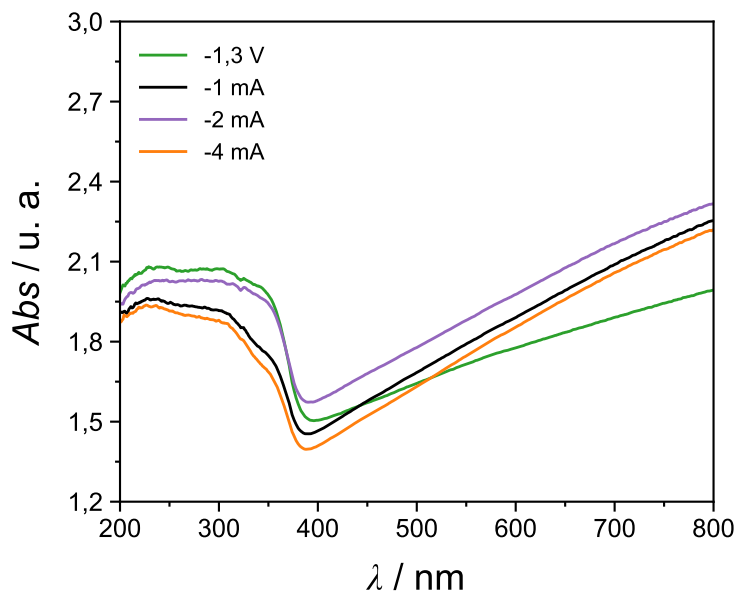
Figura 23 - Voltamogramas de varredura linear realizadas no intervalo de potencial de 0 a $1,8 \text{ V vs ERH}$ a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em uma solução composta por etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sob iluminação, tendo como eletrodo de trabalho SD-NT-TiO₂(70V) com diferentes tratamentos de auto-dopagem.



Fonte: autoria própria.

O gráfico ilustrado na Figura 23 mostra que os eletrodos eletroquimicamente tratados com corrente de -2 mA apresentaram os maiores valores de fotocorrente em relação aos demais tratamentos de auto-dopagem. Com o intuito de determinar se essa melhora no desempenho fotoeletroquímico também estaria relacionada com a melhora nas propriedades ópticas, os eletrodos foram submetidos a experimentos de reflectância difusa, cujos resultados estão ilustrados na Figura 24.

Figura 24 – Espectros de absorvância dos eletrodos de SD–NT–TiO₂(70V) submetidos a diferentes tratamentos de auto-dopagem.



Fonte: autoria própria.

Os resultados ilustrados na Figura 24 evidenciam dois comportamentos que podem ajudar no entendimento dos resultados de fotocorrente ilustrados na Figura 23. O primeiro efeito está relacionado ao aumento da absorvância devido à aplicação de correntes mais negativas (para o eletrodo submetido a $-1,3\text{ V vs Ag/AgCl, KCl sat.}$, o valor médio da corrente ficou em $-0,30\text{ mA}$), e o segundo efeito está relacionado à diminuição da absorvância com a aplicação de -4 mA na etapa de auto-dopagem.

O primeiro efeito pode ser atribuído ao aumento na quantidade de defeitos na estrutura do TiO₂ devido à aplicação de correntes cada vez mais negativas, o que leva ao aumento da quantidade de estados energéticos entre a BV e a BC, aumentando assim a capacidade do eletrodo de absorver luz na região do visível (LIN et al., 2019; MO et al., 2014).

Com relação ao segundo efeito, os resultados ilustrados na Figura 23 e Figura 24 apontam para a existência de uma condição ótima de auto-dopagem, o que está de acordo com resultados relatados em outros estudos, que mostram que o “excesso de auto-dopagem” tem efeitos deletérios no desempenho fotoquímico do TiO₂, devido ao aumento de centros de recombinação dos portadores de carga foto-gerados (CAI et al., 2014; QIN; GU; LIU, 2008; YANG et al., 2016). Esse comportamento de diminuição da fotocorrente com o excesso de auto-dopagem tem sido atribuído ao desaparecimento das espécies Ti^{3+} , provocado pelo excesso de vacâncias de oxigênio formadas na estrutura do TiO₂, conforme sugerido por

resultados obtidos através de estudo teórico com eletrodos reduzidos eletroquimicamente (YANG et al., 2016).

A partir dos experimentos de Mott-Schottky também foi possível verificar um ligeiro aumento na densidade de portadores de carga para os eletrodos eletroquimicamente tratados com -2 mA, conforme apresentado na Tabela 6.

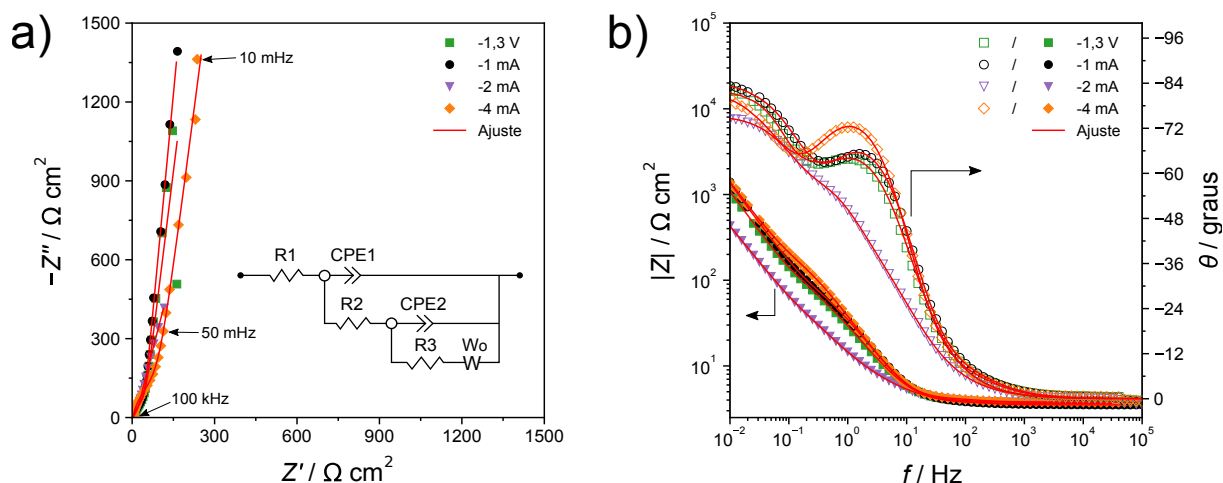
Tabela 6 – Resultados de densidade de portadores de carga calculados a partir dos dados obtidos nas medidas de Mott-Schottky realizadas em meio ácido (H_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1}), tendo como eletrodos de trabalho os SD-NT-TiO₂(70V) submetidos a diferentes tratamentos de auto-dopagem.

Tratamento de auto-dopagem	$N_D / \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
$-1,3$ V	6,5
-1 mA	5,2
-2 mA	7,8
-4 mA	5,9

Fonte: autoria própria.

Por conta da pequena diferença entre os valores de N_D apresentados na Tabela 6, optou-se pela realização de experimentos de EIE para a obtenção de informações mais precisas acerca das propriedades elétricas dos eletrodos submetidos aos diferentes tratamentos de auto-dopagem. A Figura 25 ilustra os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos a partir dos experimentos de EIE.

Figura 25 – Diagramas de Nyquist a) e de Bode b) obtidos nos experimentos de EIE realizados em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com KCl 1 mol L^{-1} no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, aplicando-se uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV rms para os eletrodos de SD-NT-TiO₂(70V) submetidos aos diferentes tratamentos de auto-dopagem.



Fonte: autoria própria.

Conforme pode ser inferido a partir dos resultados de Bode magnitude (Figura 25-b), o eletrodo submetido ao tratamento de auto-dopagem com a aplicação de -2 mA apresentou resultados de módulo da impedância total na frequência de 10 mHz significativamente menor do que os demais eletrodos, conforme pode ser verificado de forma mais clara na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados de módulo da impedância total ($|Z|$), extraídos do gráfico de Bode magnitude (Figura 25-b) na frequência de 10 mHz.

Treatamento de auto-dopagem	$ Z / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$
$-1,3 \text{ V}$	1,10
-1 mA	1,40
-2 mA	0,43
-4 mA	1,38

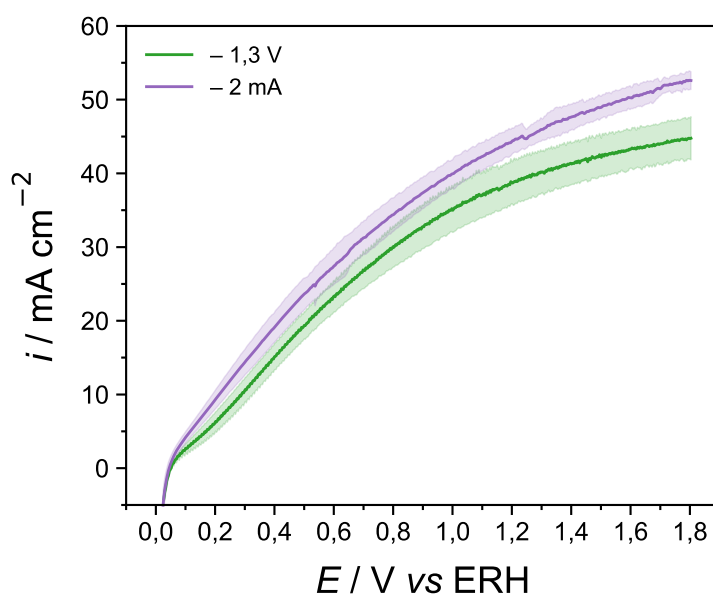
Fonte: autoria própria.

Conforme apresentado na Tabela 7, o eletrodo tratado eletroquimicamente com -2 mA apresentou uma diminuição significativa no valor do módulo da impedância total, quando comparado aos eletrodos tratados nas outras condições eletroquímicas. Como esperado, essa tendência é inversamente proporcional àquela ilustrada na Figura 23, onde o eletrodo com menor resistividade apresentou os melhores resultados de fotocorrente, enquanto que os

demais eletrodos que apresentaram valores de resistência maiores tiveram resultados de fotocorrente menores.

Por conta dos melhores resultados obtidos para o eletrodo tratado com -2 mA , optou-se pela aplicação desse tratamento de auto-dopagem em outros dois eletrodos para a realização de testes de fotoeletrooxidação do etanol para a verificação da reprodutibilidade dos resultados de fotocorrente para essa condição de tratamento eletroquímico. Os resultados de reprodutibilidade da fotocorrente para os eletrodos tratados com -2 mA estão ilustrados na Figura 26, juntamente com os resultados de reprodutibilidade para os eletrodos tratados com $-1,3\text{ V vs Ag/AgCl (KCl sat.)}$.

Figura 26 – Voltamogramas de varredura linear acerca da reprodutibilidade (triplicata) da fotoeletrooxidação de etanol $0,5\text{ mol L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\text{ mol L}^{-1}$ obtidos entre os potenciais de 0 e $1,8\text{ V vs ERH}$ a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} para o eletrodo SD-NT-TiO₂(70V) com diferentes tratamentos de auto-dopagem, onde a área sombreada corresponde ao desvio padrão em torno do valor médio de fotocorrente.



Fonte: autoria própria.

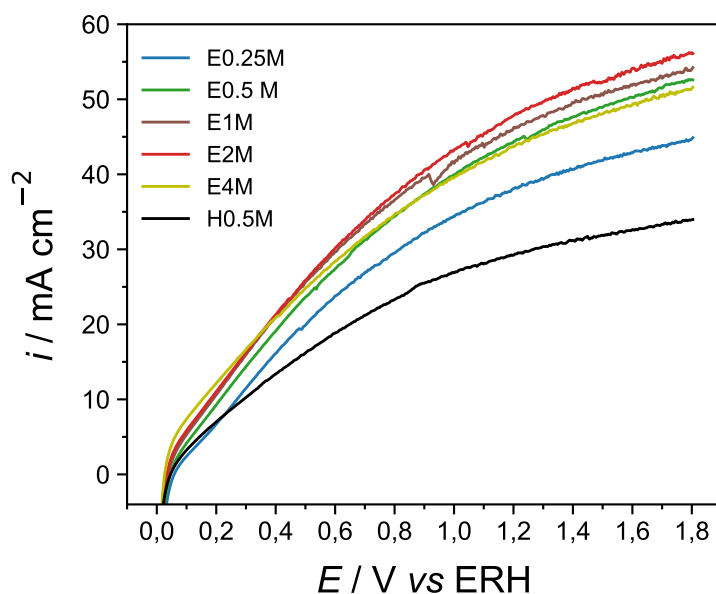
No gráfico ilustrado na Figura 26 é possível verificar que os resultados de fotocorrente obtidos com os eletrodos tratados com -2 mA são, em média, maiores e apresentam menos dispersão do que os resultados obtidos com os eletrodos tratados a $-1,3\text{ V vs Ag/AgCl (KCl sat.)}$, o que torna vantajoso o uso desse tratamento eletroquímico para a realização da auto-dopagem dos eletrodos de NT-TiO₂. Por conta disso, os resultados apresentados daqui em

diante foram obtidos utilizando-se eletrodos de SD–NT–TiO₂(70V) tratados eletroquimicamente com –2 mA por 10 min.

4.5 Otimização da solução usada na fotoeletrooxidação do etanol

A fotoeletrooxidação do etanol sobre os NT–TiO₂ foi estudada tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Em ambos os casos, tanto a concentração de etanol quanto a concentração do eletrólito (H₂SO₄ ou KOH) foram otimizadas. Como parâmetro de avaliação para a escolha dos valores ótimos de concentração, foram considerados os resultados de fotocorrente obtidos durante os experimentos de VL realizados em 10 mL de solução sem o uso de agitação. A Figura 27 ilustra os resultados obtidos durante a otimização da concentração de etanol em meio ácido.

Figura 27 – Resultados de fotoeletrooxidação do etanol obtidos por voltametria de varredura linear entre os potenciais de 0 a 1,8 V vs ERH a 50 mV s⁻¹ durante a otimização da concentração de etanol em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹).



Fonte: autoria própria.

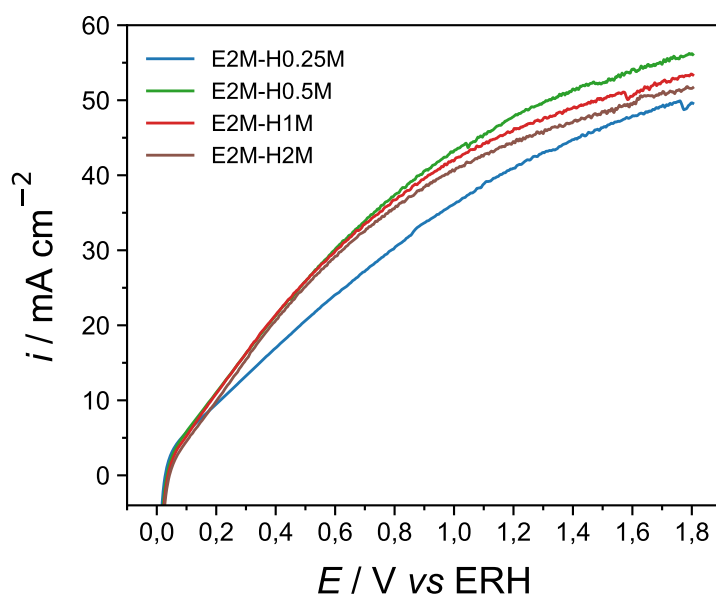
Conforme ilustrado na Figura 27, com a adição de etanol à solução contendo 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ a fotocorrente aumentou de forma significativa, principalmente em potenciais mais elevados. Esse comportamento está relacionado ao processo de fotoeletrooxidação do etanol na superfície do eletrodo, que leva ao aumento na quantidade de elétrons na banda de condução do TiO₂, além dos elétrons gerados na fotoexcitação, fazendo com que a

fotocorrente aumente de forma significativa (ANTONIADOU; LIANOS, 2010). Cabe ressaltar que na solução contendo apenas o eletrólito (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), a fotocorrente obtida se deve principalmente aos processos de fotoeletrooxidação da água.

Na Figura 27 a fotocorrente aumenta a medida em que a concentração de etanol vai de $0,25$ a 2 mol L^{-1} , onde atinge seu maior resultado, e com o aumento da concentração de etanol para 4 mol L^{-1} ocorre uma ligeira diminuição do desempenho fotoeletroquímico dos SD–NT– $\text{TiO}_2(70\text{V})$. Esse comportamento de queda no desempenho do semicondutor a partir de uma dada concentração do material combustível também tem sido observado em outros sistemas, e tem sido atribuído ao efeito de saturação dos sítios ativos do material catalisador devido à grande quantidade de moléculas do combustível adsorvidas à superfície do semicondutor (BOWKER, 2011).

Além da otimização da concentração de etanol, também foi realizado o estudo dos efeitos da concentração do H_2SO_4 sobre o desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos de SD–NT– $\text{TiO}_2(70\text{V})$. A Figura 28 ilustra os resultados de fotocorrente obtidos com a variação da concentração de H_2SO_4 , mantendo-se a concentração de etanol em 2 mol L^{-1} , que foi a concentração de etanol que resultou nos maiores resultados de fotocorrente, conforme ilustrado na Figura 27.

Figura 28 – Resultados de fotoeletrooxidação do etanol obtidos por voltametria linear entre os potenciais de 0 e $1,8 \text{ V vs ERH}$ a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} durante a otimização da concentração de H_2SO_4 mantendo-se a concentração de etanol em 2 mol L^{-1} .



Fonte: autoria própria.

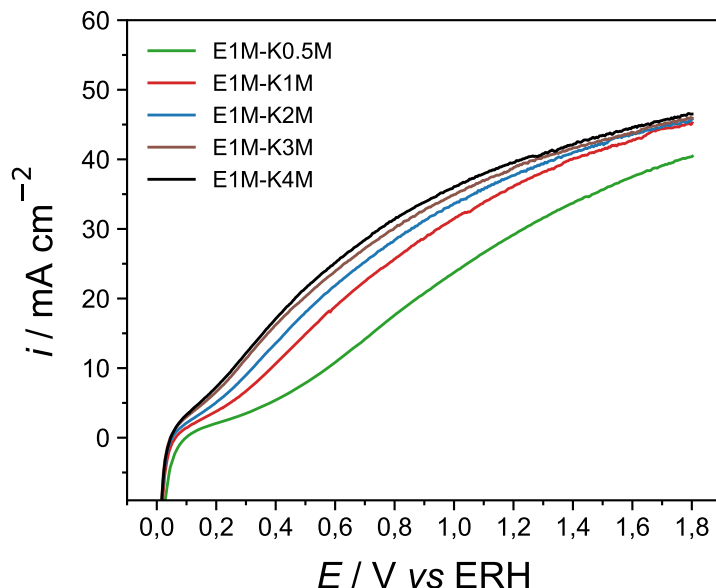
Na Figura 28 o efeito da variação da concentração de H_2SO_4 sobre a fotocorrente se assemelha ao comportamento observado no estudo da variação da concentração de etanol em meio ácido. Inicialmente, a fotocorrente aumenta de forma significativa com o aumento da concentração de H_2SO_4 , mas após atingir um máximo nos valores de fotocorrente em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, os eletrodos de SD-NT-TiO₂(70V) apresentam uma ligeira queda no desempenho fotoeletroquímico.

A variação do desempenho fotoeletroquímico com a mudança na concentração de H_2SO_4 pode estar relacionado à alteração no ambiente químico da superfície dos nanotubos, provocada pelo aumento da concentração de íons hidrônio (H^+). Nesse caso, o aumento da concentração inicial de íons H^+ levaria ao aumento da fotocorrente por melhorar a condutividade da solução, porém, o aumento da concentração de H^+ além de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ causaria a diminuição da cobertura de terminações $-\text{OH}$ da superfície do eletrodo, o que pode prejudicar o processo de separação de cargas durante a fotoexcitação do semicondutor, uma vez que as hidroxilas adsorvidas na superfície dos SD-NT-TiO₂(70V) possuem alta eficiência na captura das espécies h^+ geradas na BV do TiO₂, o que leva à formação de radicais $\bullet\text{OH}$, que, por sua vez, podem atuar na oxidação de outras moléculas adsorvidas na superfície do eletrodo, neste caso o etanol (HENDERSON, 2011; LIANOS, 2011; SCHNEIDER et al., 2014a).

Dessa forma, com base nos resultados ilustrados nas Figura 27 e Figura 28, pode-se inferir que, para a obtenção das maiores fotocorrentes em meio ácido, a composição ótima da solução a ser usada na fotoeletrooxidação do etanol deve ser de 2 mol L^{-1} de etanol e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Após a otimização da composição da solução usada na fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido, foi realizado o estudo da fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino. A Figura 29 ilustra os resultados de fotocorrente obtidos durante a otimização da concentração de KOH mantendo-se a concentração de etanol em 1 mol L^{-1} .

Figura 29 – Resultados de fotoeletrooxidação do etanol obtidos por voltametria linear entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} durante a otimização da concentração de KOH mantendo-se a concentração de etanol em 1 mol L^{-1} .



Fonte: autoria própria.

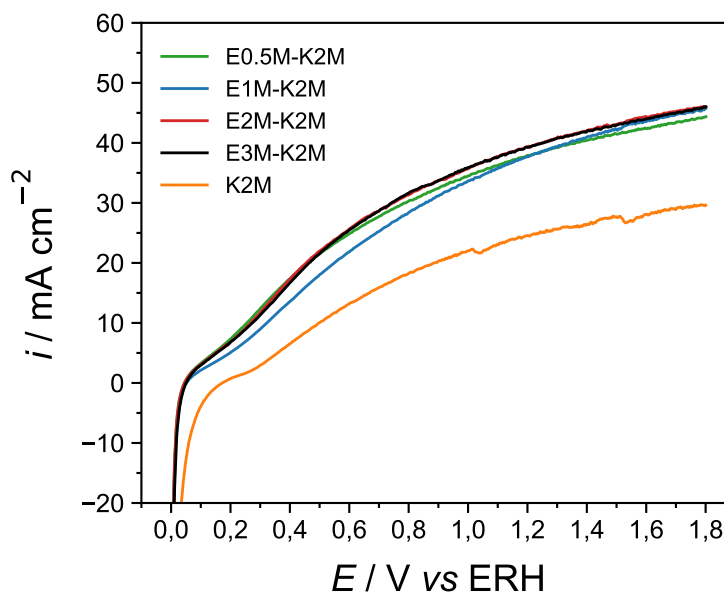
Conforme pode ser inferido a partir dos perfis de fotocorrente ilustrados na Figura 29, o padrão de variação nos valores de fotocorrente segue uma tendência semelhante ao observado durante a otimização da concentração de H_2SO_4 , sendo verificado o aumento da fotocorrente com o aumento da concentração de KOH. Nesse caso, esse aumento na fotocorrente com o aumento na concentração de KOH pode ser relacionado com a alta capacidade dos íons hidroxila em capturar as espécies h^+ da superfície do eletrodo, o que favorece separação de cargas e, conseqüentemente, aumenta o desempenho dos processos de transferência de carga na superfície do eletrodo (HENDERSON, 2011; LIANOS, 2011; SCHNEIDER et al., 2014b).

Por outro lado, a estabilização nos valores de fotocorrente para concentrações de KOH acima de 2 mol L^{-1} pode estar relacionada com saturação da superfície do eletrodo com a adsorção dos grupos hidroxilas, fazendo com que os valores de fotocorrente atinjam um valor limite independentemente da concentração do eletrólito (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004).

Com base nos resultados ilustrados na Figura 29, e por questões de conveniência do ponto de vista experimental (com o aumento da concentração de KOH aumenta-se o risco de ataque ao vidro da célula eletroquímica pela ação dos íons hidroxila), a concentração de KOH para a fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino foi fixada em 2 mol L^{-1} . Na Figura 30

estão ilustrados os resultados de fotocorrente obtidos durante a otimização da concentração de etanol em meio alcalino.

Figura 30 – Resultados de fotoeletrooxidação do etanol obtidos por voltametria linear entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} durante a otimização da concentração de etanol em meio alcalino ($\text{KOH } 2 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: autoria própria.

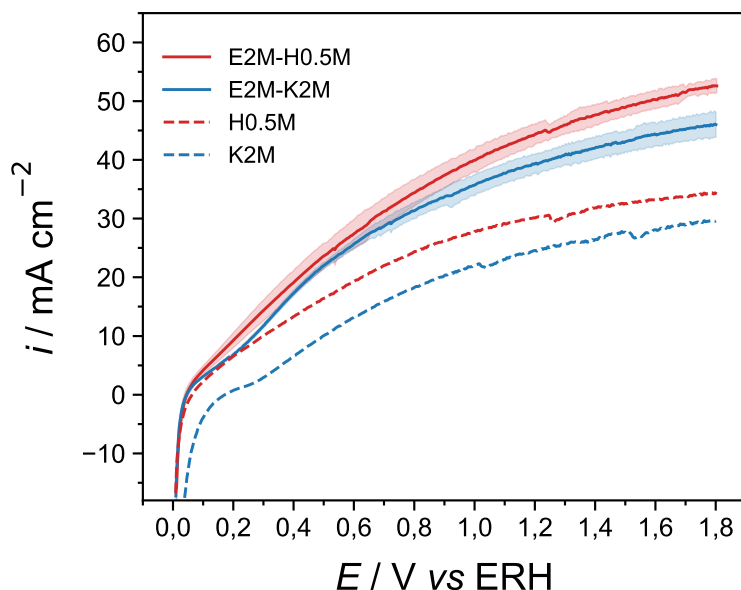
Com base nos resultados ilustrados na Figura 30, verifica-se que existe pouca variação de desempenho com o aumento da concentração de etanol, sendo verificado apenas um ligeiro aumento nos valores de fotocorrente quando a concentração de etanol passou de 0,5 para 2 mol L^{-1} , permanecendo constante a partir desse valor de concentração. Esse comportamento é semelhante ao observado nos experimentos de otimização da concentração de etanol em meio ácido, podendo ser atribuído à saturação dos sítios de adsorção das moléculas de etanol na superfície do eletrodo.

Dessa forma, com base nos resultados ilustrados na Figura 29 e Figura 30, a solução denominada E2M-K2M foi escolhida como a composição ótima para a realização da fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino, tendo em vista a obtenção dos maiores resultados de fotocorrente nos experimentos de VL ao longo de toda faixa de potencial.

Na comparação entre os resultados de fotoeletrooxidação de etanol obtidos em meio ácido e em meio alcalino, verifica-se que tanto os valores quanto os perfis de fotocorrente foram semelhantes. A Figura 31 ilustra os resultados de reprodutibilidade (triplicata) para as

soluções E2M-H0.5M e E2M-K2M, que representam as concentrações ótimas para a fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido e em meio alcalino, respectivamente.

Figura 31 – Resultados de reprodutibilidade (triplicata) da fotoeletrooxidação do etanol obtidos por voltametria linear entre os potenciais de 0 e 1,8 V *vs* ERH a 50 mV s^{-1} nas condições otimizadas de concentração em meio ácido e em meio alcalino, onde a região sombreada em cada uma das curvas corresponde ao desvio padrão em torno do valor médio de fotocorrente.



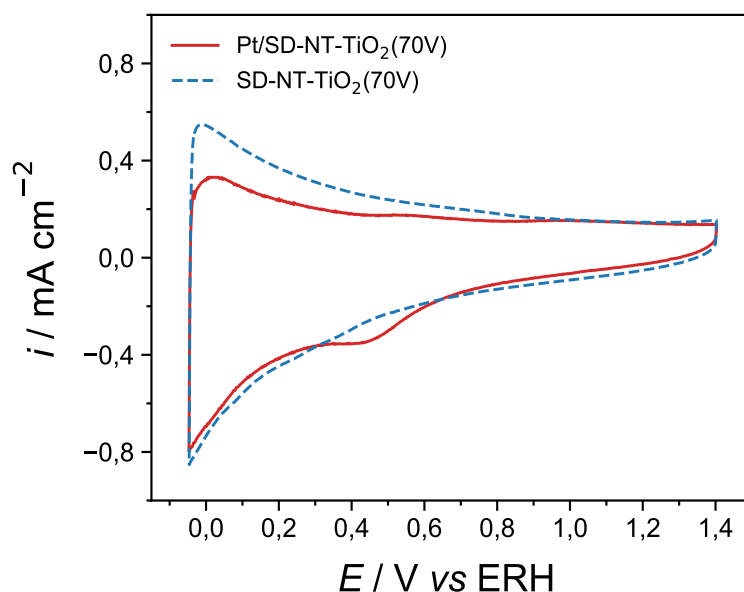
Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 31, para potenciais acima de $\sim 1,0$ V *vs* ERH o desempenho dos eletrodos de SD-NT-TiO₂(70V) em meio ácido foi ligeiramente superior àquele obtido em meio alcalino, o que pode estar relacionado ao ambiente químico na superfície do eletrodo, considerando que, em meio alcalino, a grande quantidade de grupos hidroxilas na superfície do eletrodo dificultariam a adsorção e oxidação do etanol, principalmente em potenciais e correntes maiores onde o transporte de massa passa a ser um fator determinante para o desempenho do eletrodo. Dessa forma, com base nos resultados de VL e tomando como parâmetro apenas a obtenção das maiores densidades de fotocorrente, a solução E2M-H0.5M seria a mais indicada para a fotoeletrooxidação de etanol.

4.6 Eletrodeposição de Pt sobre os NT-TiO₂ e seus efeitos na fotoeletrooxidação de etanol

Após os experimentos de eletrodeposição pulsada de Pt sobre os SD-NT-TiO₂(70V), o eletrodo obtido foi submetido a experimentos de VC, cujos resultados estão ilustrados na Figura 32.

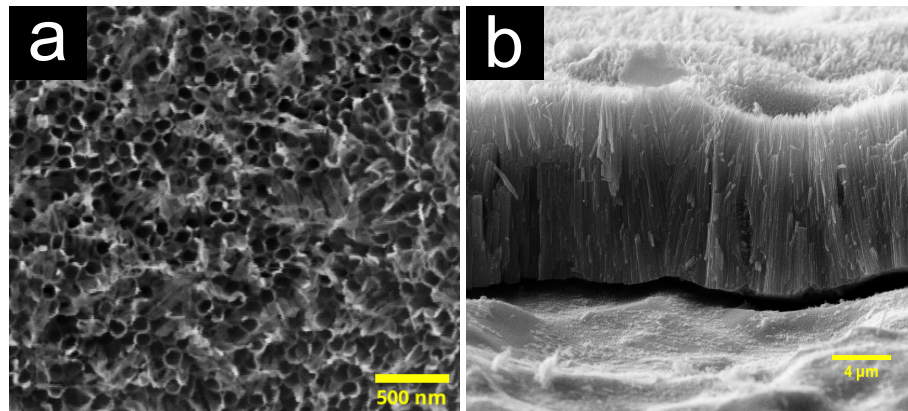
Figura 32 – Resultados de VC, no escuro, para o eletrodo de SD-NT-TiO₂(70V) com e sem Pt em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) no intervalo de potencial de -0,05 a 1,4 V vs ERH com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.



Fonte: autoria própria.

A VC para o eletrodo Pt/SD-NT-TiO₂ ilustrada na Figura 32 se assemelha ao perfil voltamétrico típico da Pt em meio ácido, onde é possível verificar a existência de um pico de redução em torno de ~0,4 V vs ERH, que é atribuído à redução do óxido de Pt, formado na varredura de potencial no sentido anódico (CHEN et al., 2011). Esse resultado eletroquímico é um indicativo da deposição de Pt metálica sobre os SD-NT-TiO₂(70V), e para verificar se esta deposição alterou a morfologia dos nanotubos de TiO₂, foram realizadas medidas de MEV, cujos resultados estão ilustrados na Figura 33.

Figura 33 – Micrografias de MEV da a) superfície e da b) seção transversal dos eletrodos Pt/SD–NT–TiO₂(70V) com magnificação de 50000 e 10000 vezes, respectivamente.

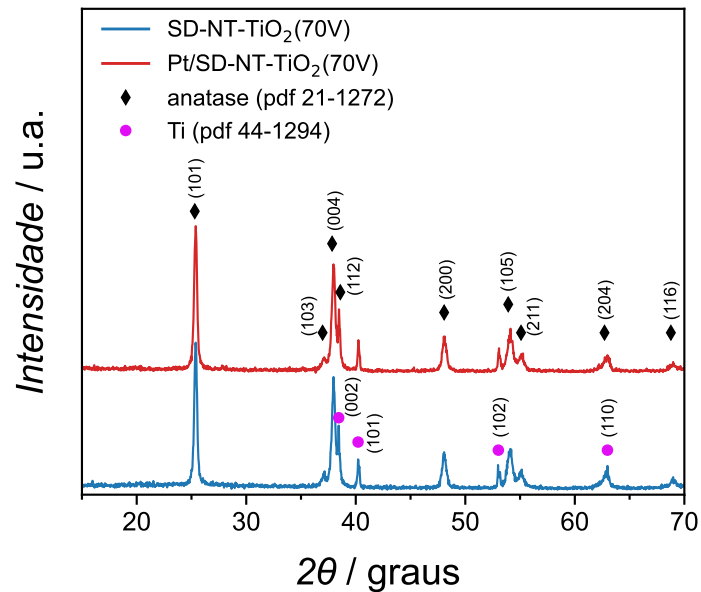


Fonte: autoria própria.

Nas micrografias ilustradas na Figura 33 não foi possível identificar, de forma visual, a presença de nanopartículas de Pt sobre os SD–NT–TiO₂(70V), o que pode estar relacionado tanto com a formação de nanopartículas de Pt muito pequenas, quanto com a pequena quantidade de metal eletrodepositado, uma vez que medidas de EDX mostraram que a quantidade de Pt nos nanotubos de TiO₂ ficou em torno de 0,56 % em massa.

Nos resultados de DRX, ilustrados na Figura 34, também não foi possível identificar os picos de difração da Pt, o que também é atribuído à pequena quantidade de metal eletrodepositada, e devido à formação de nanopartículas muito pequenas.

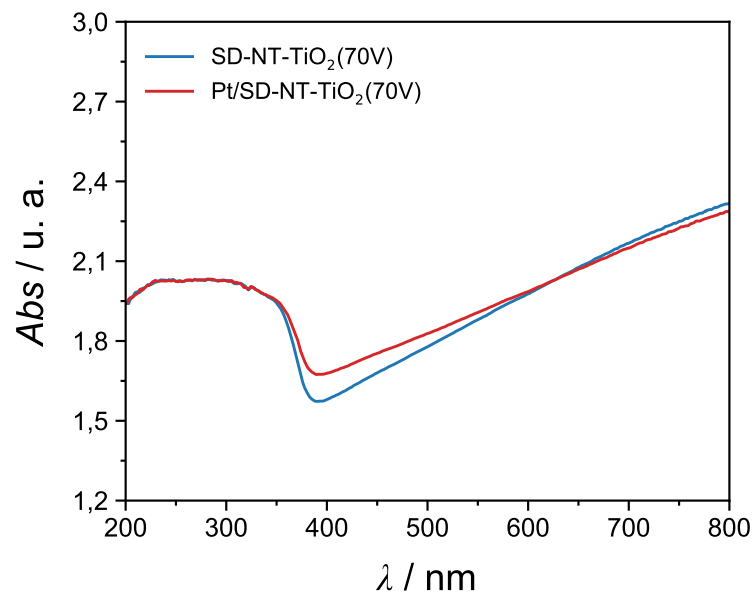
Figura 34 – Padrões de DRX dos eletrodos de SD-NT-TiO₂(70V) com e sem a deposição de Pt.



Fonte: autoria própria.

Os resultados de reflectância difusa também não mostraram a existência de grandes diferenças no perfil de absorvância do Pt/SD-NT-TiO₂(70V) com relação ao SD-NT-TiO₂(70V), conforme ilustrado na Figura 35.

Figura 35 – Resultados de reflectância difusa para os eletrodos de SD-NT-TiO₂(70V) com e sem o depósito de Pt.

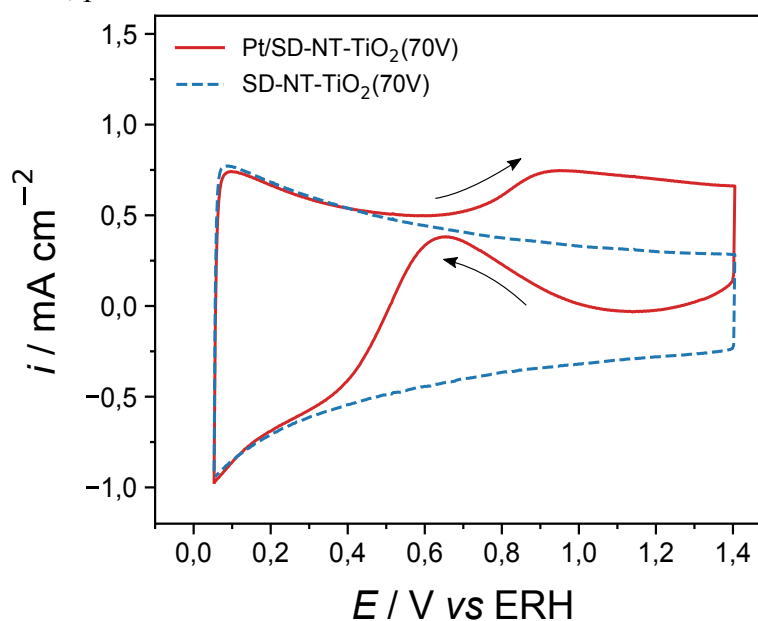


Fonte: autoria própria.

Apesar do perfil de absorvância na região do visível de ambos os eletrodos ter permanecido praticamente igual, o eletrodo com depósito de Pt apresentou um valor de E_g ligeiramente menor do que o eletrodo sem o depósito do metal, sendo 2,73 eV e 2,84 eV para os eletrodos com e sem Pt, respectivamente. Essa diminuição da E_g do TiO_2 devido à deposição de metais sobre sua superfície tem sido atribuída à modificação das bandas de energia do TiO_2 por conta da presença do metal depositado (KUMARAVEL et al., 2019). Essa diminuição na E_g pode ser considerada benéfica, uma vez que possibilita a absorção de fótons de maiores comprimentos de onda, que compõem a maior parte do espectro visível da luz.

Apesar de não ter sido possível verificar a presença da Pt através das medidas de MEV e DRX, nos experimentos eletroquímicos de eletrooxidação do etanol foi possível verificar, de forma indireta, a presença da Pt através do aparecimento de picos de oxidação típicos da atividade catalítica da Pt frente ao etanol, conforme ilustrado na Figura 36.

Figura 36 – Perfis de VC obtidos durante a varredura de potencial de 0,05 a 1,4 V vs ERH, no escuro, na velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} na solução E2M-H0.5M, para os eletrodos de SD-NT- TiO_2 com e sem Pt.

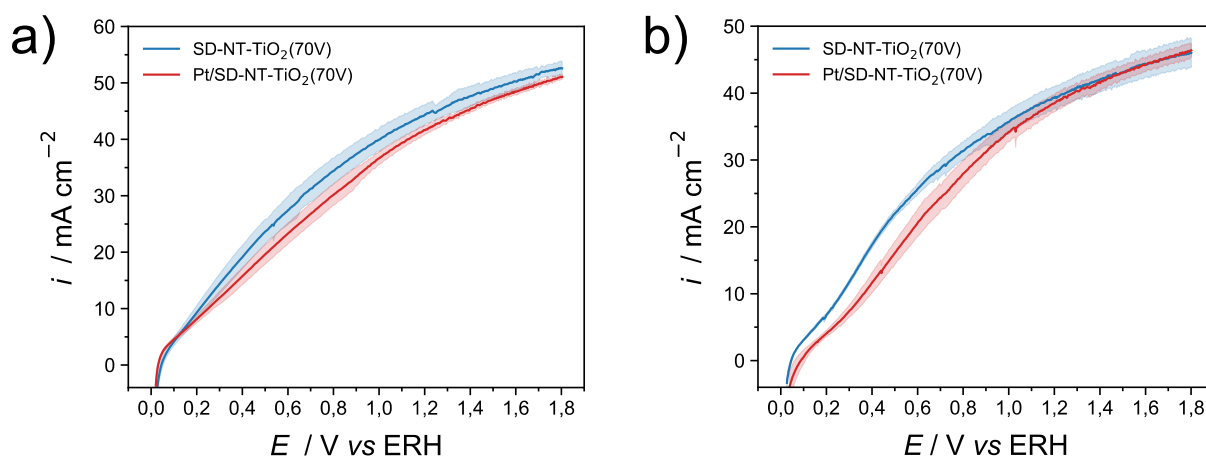


Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 36, o perfil voltamétrico do eletrodo Pt/SD-NT- TiO_2 muda de forma significativa em potenciais acima de 0,4 V vs ERH devido ao aparecimento dos picos de oxidação do etanol sobre a Pt, enquanto que o perfil voltamétrico do eletrodo SD-NT- TiO_2 exibe apenas um comportamento capacitivo.

Na avaliação do desempenho fotoeletroquímico verificou-se que a deposição de Pt não promoveu melhoras significativas nas fotocorrentes obtidas. Na verdade, os resultados de fotocorrente obtidos na fotoeletrooxidação do etanol, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, sobre o eletrodo de Pt/SD–NT–TiO₂(70V) foram praticamente iguais aos obtidos para o eletrodo SD–NT–TiO₂(70V), conforme pode ser verificado na Figura 37.

Figura 37 – Perfis de fotocorrente obtidos nos experimentos de VL no intervalo de potencial de 0 a 1,8 V vs ERH na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ nas soluções a) E2M-H0.5M e b) E2M-K2M para os eletrodos SD–NT–TiO₂(70V) e Pt/SD–NT–TiO₂(70V). Para cada uma das soluções foram realizados experimentos em triplicata.



Fonte: autoria própria.

Os resultados ilustrados na Figura 37 indicam que a presença da Pt sobre a superfície dos SD–NT–TiO₂ não influencia de forma significativa a atividade fotoeletrocatalítica do SD–NT–TiO₂, sendo a principal contribuição para a fotocorrente advinda das propriedades fotocatalíticas do TiO₂. Na verdade, os valores médios de fotocorrente para os eletrodos com Pt ficaram ligeiramente menores do que aqueles obtidos para os eletrodos sem Pt nos testes em meio ácido, e ligeiramente menores em potenciais abaixo de 1,0 V vs ERH para os testes em meio alcalino, o que indica que a presença da Pt sobre os SD–NT–TiO₂ pode ter efeitos deletérios para a atividade fotoeletrocatalítica do eletrodo. Nesse caso, uma possibilidade seria a de as nanopartículas de Pt estarem atuando como centro de recombinação dos portadores de carga, o que comprometeria a atividade fotoeletrocatalítica do SD–NT–TiO₂.

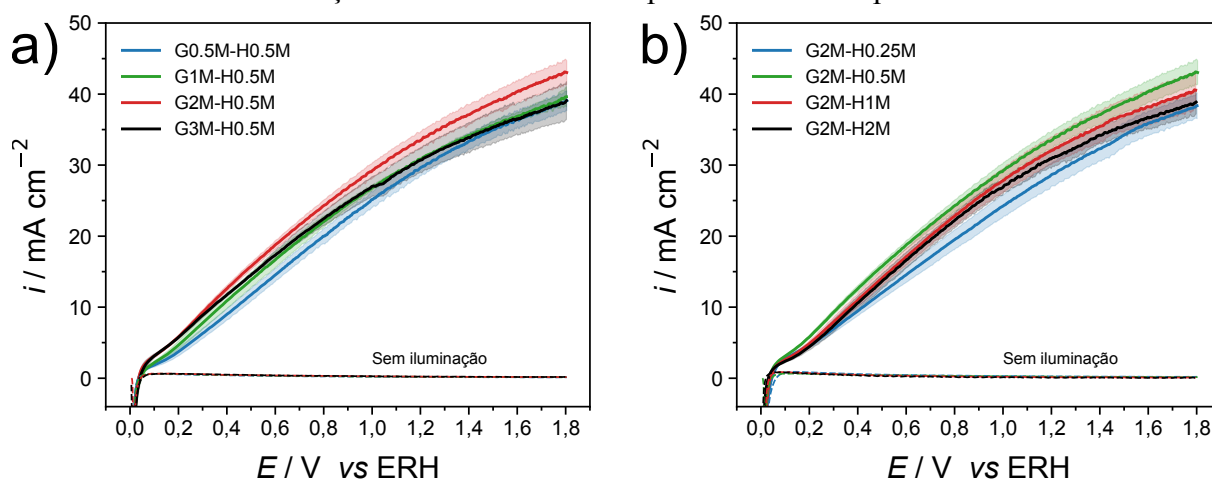
Diante desse cenário, optou-se pelo uso dos eletrodos de SD–NT–TiO₂ sem o depósito de Pt para a condução dos testes de fotoeletrooxidação do glicerol, uma vez que não foi verificado benefício do ponto de vista da fotocorrente quando a Pt foi utilizada, e além disso,

o uso de eletrodos sem a utilização de metais nobres é, na verdade, algo desejável do ponto de vista das DAFC, uma vez que significa diminuição nos custos de produção.

4.7 Otimização da solução utilizada na fotoeletrooxidação do glicerol

A fotoeletrooxidação do glicerol foi realizada tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, seguindo-se as mesmas etapas efetuadas durante a fotoeletrooxidação do etanol. Para os experimentos realizados em meio ácido, foi feita inicialmente a otimização da concentração de glicerol mantendo-se a concentração de ácido constante, e em seguida, após a determinação da concentração ótima de glicerol, foi feita a otimização da concentração de H_2SO_4 . Os resultados obtidos nesta etapa estão ilustrados na Figura 38.

Figura 38 – Resultados de fotoeletrooxidação do glicerol obtidos por VL entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} durante a otimização da a) concentração de glicerol (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e b) durante a otimização da concentração de H_2SO_4 (glicerol 2 mol L^{-1}); a região sombreada corresponde ao desvio padrão em torno do valor médio de fotocorrente. Para cada uma das soluções foram realizados experimentos em triplicata.



Fonte: autoria própria.

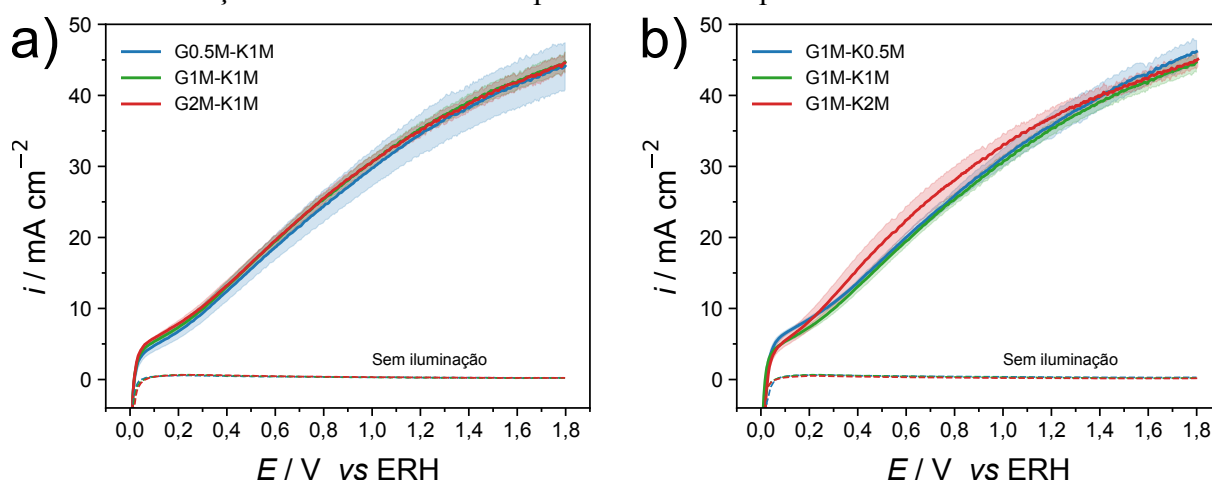
Os resultados de fotocorrente obtidos durante a otimização da concentração de glicerol e de H_2SO_4 seguem um padrão semelhante ao observado nos resultados obtidos nos experimentos de fotoeletrooxidação do etanol. Durante a otimização da concentração de glicerol (Figura 38 a)), o valor médio de fotocorrente aumentou até que a concentração de glicerol atingisse o valor de 2 mol L^{-1} , apresentando uma ligeira diminuição para maiores valores da concentração de glicerol. Esse comportamento se assemelha ao observado durante

a otimização da concentração de etanol, e pode ser atribuído à saturação da superfície dos SD–NT–TiO₂ pela adsorção das moléculas de glicerol.

Na otimização da concentração de H₂SO₄ (Figura 38 b)) o padrão observado também é semelhante ao observado nos experimentos de fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido, sendo verificado que a contração ótima de H₂SO₄ para a fotoeletrooxidação do glicerol foi de 0,5 mol L⁻¹. Este resultado também sugere que a mudança no ambiente químico na superfície dos SD–NT–TiO₂ devido a variação na concentração de íons H⁺ afeta diretamente o desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos, provavelmente devido à diminuição na quantidade de terminações –OH superficiais, conforme discutido na seção 4.5. Com base nos resultados de fotocorrente ilustrados na Figura 38 a) e b), é possível constatar que, em meio ácido, a solução com a qual é possível obter os melhores resultados de fotocorrente é aquela composta por glicerol 2 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Além da otimização da solução para a fotoeletrooxidação do glicerol em meio ácido, também foi realizada a otimização da solução para a fotoeletrooxidação em meio alcalino. A Figura 39 ilustra os resultados de fotocorrente obtidos durante a otimização da concentração de KOH e de glicerol.

Figura 39 – Resultados de fotoeletrooxidação do glicerol obtidos por VL entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ durante a otimização da a) concentração de glicerol (KOH 1 mol L⁻¹) e b) durante a otimização da concentração de KOH (glicerol 1 mol L⁻¹). Para cada uma das soluções foram realizados experimentos em triplicata.



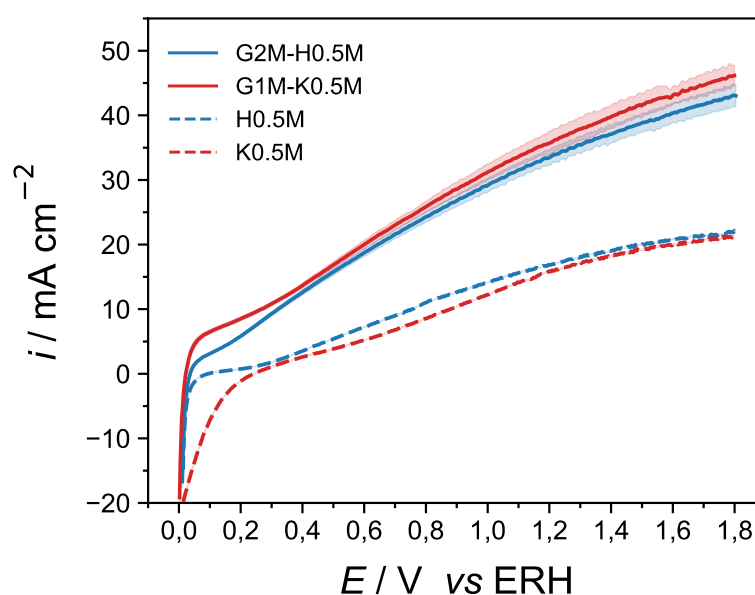
Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 39, houve pouca variação nos resultados de fotocorrente com a variação das concentrações tanto de glicerol (Figura 39 a)) quanto de KOH (Figura 39

b)). Por conta da boa reprodutibilidade dos resultados, optou-se pela escolha da solução G1M-K0.5M como sendo a melhor concentração para a realização da fotoeletrooxidação do glicerol sobre os eletrodos de SD-NT-TiO₂(70V) em meio alcalino.

A Figura 40 ilustra o comparativo entre os melhores resultados de fotocorrente obtidos durante a fotoeletrooxidação do glicerol tanto em meio ácido quanto em meio alcalino.

Figura 40 – Resultados comparativos de reprodutibilidade (triplicata) da fotoeletrooxidação do glicerol obtidos por VL entre os potenciais de 0 e 1,8 V vs ERH a 50 mV s⁻¹ nas condições otimizadas de concentração em meio ácido e em meio alcalino, onde a região sombreada em cada uma das curvas corresponde ao desvio padrão em torno do valor médio de fotocorrente.



Fonte: autoria própria.

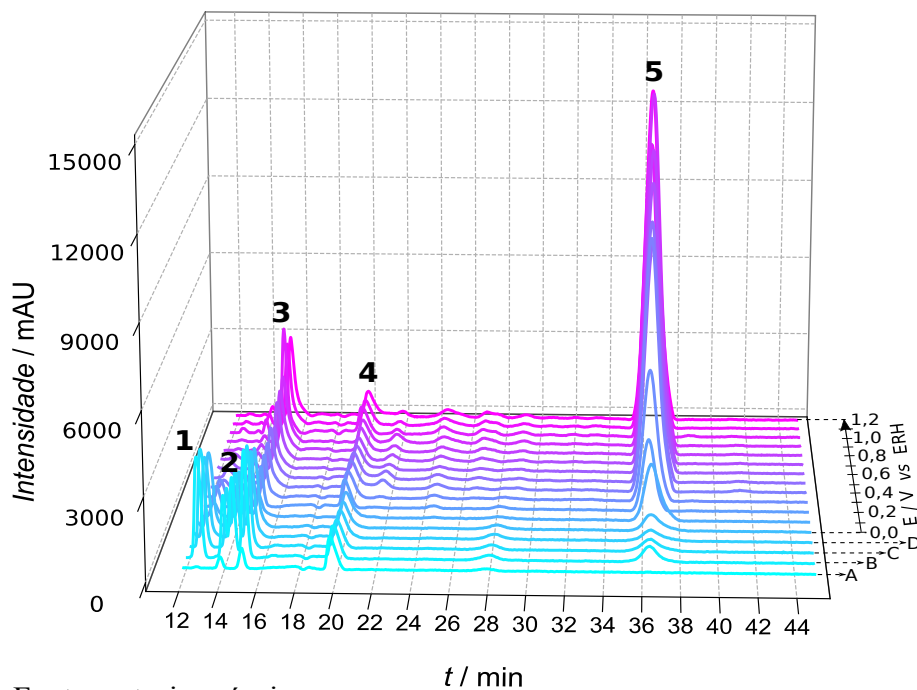
Conforme pode ser verificado na Figura 40, os melhores resultados de fotocorrente para a fotoeletrooxidação do glicerol em meio ácido e em meio alcalino ficaram próximos, sendo que em ambos os casos os resultados apresentaram boa reprodutibilidade, sendo os valores de fotocorrente para a fotoeletrooxidação do glicerol em meio alcalino ligeiramente maiores do que aqueles obtidos em meio ácido.

4.7 Identificação dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol

As medidas de CLAE realizadas com os resíduos da fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino e em meio ácido mostraram que o eletrólito tem um papel muito importante no mecanismo de reação, sendo verificada a formação de diferentes subprodutos de acordo com a escolha do meio eletrolítico.

Na Figura 41 estão ilustrados os perfis cromatográficos da solução E2M-K2M em diferentes condições.

Figura 41 – Perfis cromatográficos da solução E2M-K2M em diferentes condições experimentais de potencial e de iluminação, obtidos após a separação dos resíduos gerados em experimentos de cronoamperometria (10 min) utilizando o eletrodo SD–NT–TiO₂(70V).



Fonte: autoria própria.

Na Figura 41, o pico 1 (12,8 min) corresponde ao ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$), o pico 2 (13,7 min) ao ácido fórmico (HCOOH), o pico 3 (15,2 min) ao ácido acético (CH_3COOH), o pico 4 (19,8 min) ao etanol, e o pico 5 (36,4 min) se deve à formação de crotonaldeído ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$). As curvas assinaladas em A, B, C e D correspondem à solução E2M-K2M inicial, ao resíduo do experimento de eletrocatalise (0,9 V vs ERH, 10 min), ao resíduo da fotólise (iluminação da solução por 10 min) e ao resíduo da fotocatalise (iluminação do eletrodo por 10 min), respectivamente.

No cromatograma da solução inicial é possível identificar a presença do ácido fórmico e do ácido acético, conforme pode ser inferido pela presença dos picos 2 e 3, respectivamente. A existência desses ácidos carboxílicos, mesmo na solução inicial, se deve à oxidação do etanol na solução devido à presença de oxigênio dissolvido, que pode levar à formação de compostos carbonílicos e carboxílicos em soluções onde existe a presença de íons alcóxidos (KESSLER, 2018; TUROVA, 2005, p. 165). Cabe ressaltar que a presença de íons alcóxidos nesta solução está relacionada à reação do etanol com o KOH (ENCINAR; GONZÁLEZ; RODRÍGUEZ-REINARES, 2007; HAILEGIORGIS; MAHADZIR; SUBBARAO, 2011; KULKARNI; DALAI; BAKHSHI, 2007; TAPANES et al., 2008).

Os cromatogramas referentes à eletrocatalise, fotólise e fotocatalise são idênticos, exibindo picos intensos correspondentes ao ácido láctico, ácido fórmico e ácido acético, além de ser possível identificar a formação do pico referente ao crotonaldeído. A presença dos compostos carboxílicos pode ser atribuída à intensificação dos processos oxidativos já em curso na solução inicial, enquanto que a presença do crotonaldeído pode ser atribuída à ocorrência de reações de condensação aldólica, conforme sugerido por Antoniadou et al. (2009). Nesse caso, a formação do crotonaldeído se daria pela condensação de duas moléculas de acetaldeído:



Durante o processo de fotoeletrooxidação o pico correspondente ao ácido láctico praticamente desaparece, enquanto que o pico correspondente ao ácido fórmico diminui consideravelmente de intensidade. Já a intensidade do pico atribuído ao ácido acético diminui inicialmente, mas volta a aumentar em potenciais mais elevados, enquanto que a intensidade do pico referente ao crotonaldeído aumenta com o aumento do potencial. A diminuição nas intensidades dos picos referentes ao ácido láctico e ao ácido fórmico pode estar relacionada à preferência na geração de acetaldeído e CO_2 diretamente da fotoeletrooxidação do etanol, sem que sejam gerados intermediários como o ácido fórmico, por exemplo.

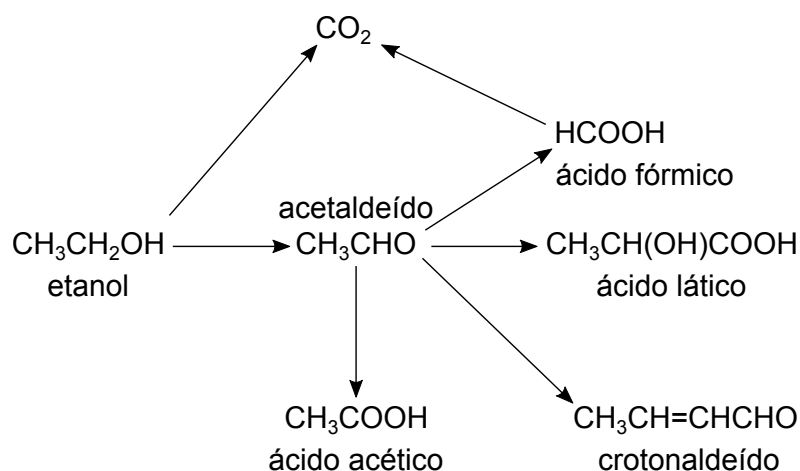
Por conta da geração de quantidades significativas de acetaldeído, ocorre o aumento da intensidade do pico atribuído ao crotonaldeído, que seria formado pela reação de condensação aldólica conforme representado na equação (19). A atividade fotocatalítica do TiO_2 para a geração de crotonaldeído em meio alcalino já é bem documentada na literatura, onde acredita-se que o crotonaldeído seja gerado pela reação de condensação aldólica do

acetaldeído, conforme indicado na equação (19) (ANTONIADOU; KONDARIDES; LIANOS, 2009; YOUNG; HANSPAL; DAVIS, 2016).

O aumento da atividade fotoeletrocatalítica do SD–NT–TiO₂ para a geração de acetaldeído em potenciais mais elevados pode ser o motivo para o aumento da intensidade do pico atribuído ao ácido acético em potenciais mais altos, uma vez que, com o excesso de acetaldeído na solução, uma parte cada vez maior desse composto pode se oxidar naturalmente levando à geração de uma quantidade maior de ácido acético.

A Figura 42 ilustra esquematicamente uma possível rota para a geração dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino.

Figura 42 – Representação esquemática da possível sequência do processo de geração dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino.



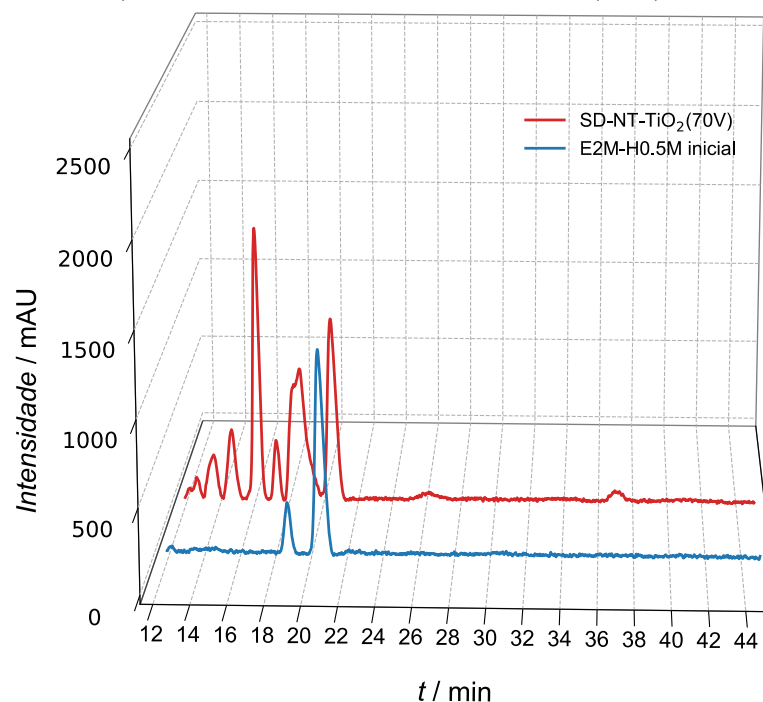
Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 42, o acetaldeído exerceria o papel de intermediário principal no processo de fotoeletrooxidação do etanol nesse meio reacional, onde a subsequente oxidação desse aldeído resultaria na formação dos principais subprodutos detectados através dos experimentos de CLAE (vide Figura 41).

Considerando o contexto das DAFC, a formação do crotonaldeído e do ácido acético são indesejadas nesse sistema, pois significam perda de eficiência do processo de conversão de energia devido à oxidação incompleta do etanol. Além disso, por se tratarem de espécies químicas parcialmente oxidadas, a oxidação dessas moléculas até o CO₂ torna-se mais difícil.

A fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido também resultou na formação de diferentes espécies químicas parcialmente oxidadas, conforme pode ser inferido com base na grande quantidade de picos no cromatograma da Figura 43.

Figura 43 – Perfis cromatográficos da solução inicial e dos resíduos da fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido, obtidos após a separação dos resíduos gerados em experimentos de cronoamperometria (0,9 V vs ERH por 10 min) utilizando o eletrodo SD–NT–TiO₂(70V).

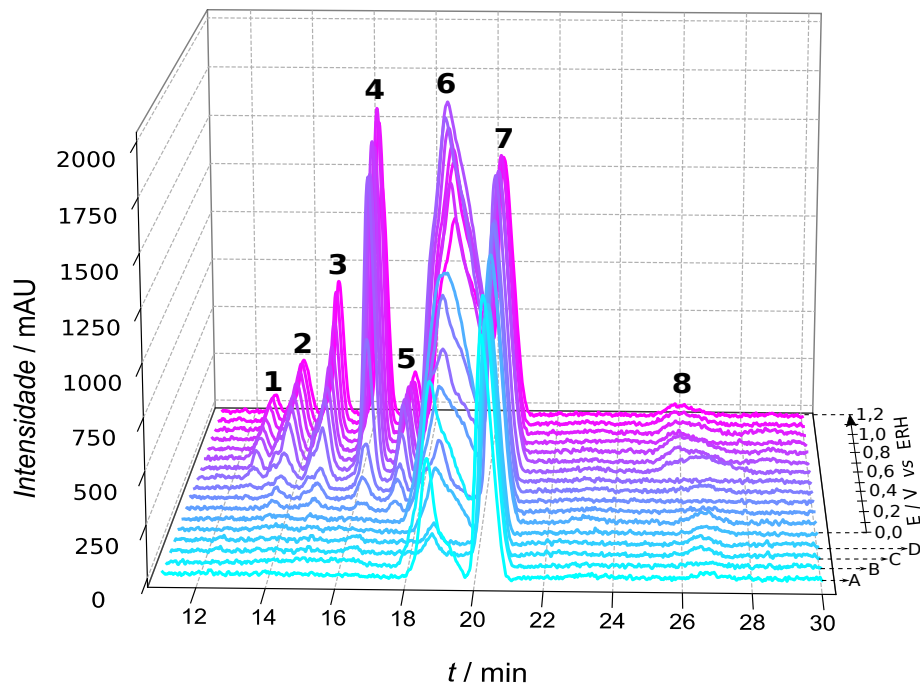


Fonte: autoria própria.

Diferentemente da fotoeletrooxidação em meio alcalino, que resultou na formação de apenas dois produtos majoritários, a fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido levou à formação de uma quantidade maior de subprodutos, conforme pode ser inferido a partir da quantidade de picos dos cromatogramas ilustrados na Figura 43. Além disso, os picos majoritários apresentaram tempos de retenção semelhantes, concentrando-se na faixa de 12 a 20,5 min. O crotonaldeído, que em meio alcalino foi o produto majoritário, também foi detectado nos resíduos da fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido, porém em quantidades pequenas, conforme pode ser inferido com base na intensidade do pico em torno de 37,0 min.

Levando-se em consideração que os principais picos cromatográficos ficaram restritos à primeira metade do cromatograma, por questões de conveniência decidiu-se restringir a representação dos cromatogramas a uma faixa menor de tempo de retenção, conforme ilustrado na Figura 44.

Figura 44 – Perfis cromatográficos da solução inicial e dos resíduos da fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido, obtidos após a separação dos resíduos gerados em experimentos de cronoamperometria (10 min) utilizando o eletrodo SD-NT-TiO₂(70V), considerando apenas a faixa de tempos de retenção dos principais picos cromatográficos.



Fonte: autoria própria.

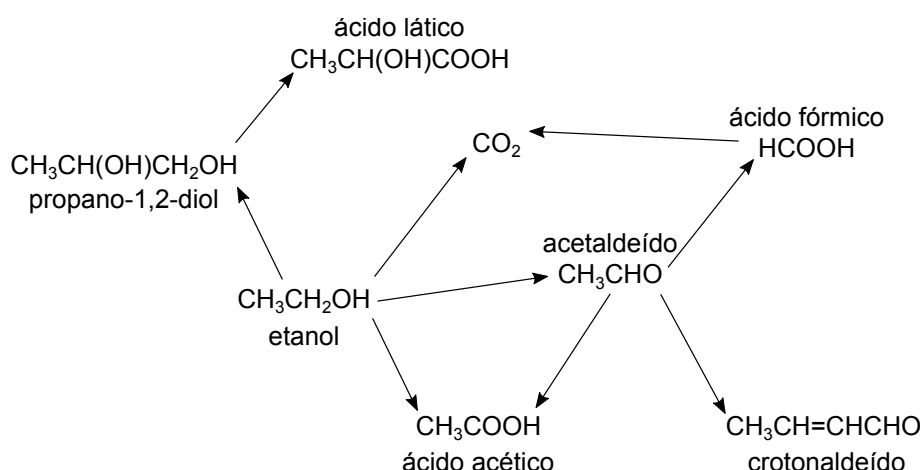
Nos cromatogramas ilustrados na Figura 44, o pico 1 (12,7 min) corresponde ao ácido láctico ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$), o pico 2 (13,7 min) ao ácido fórmico (HCOOH), o pico 3 (14,9 min) ao ácido acético (CH_3COOH), o pico 4 (16,3 min) ao propano-1,2-diol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$), o pico 5 (17,3 min) ao acetaldeído (CH_3CHO), o pico 6 (18,7 min) por conta da presença do CO_2 , o pico 7 (20,2 min) ao etanol e o pico 8 a um composto ainda não identificado. As curvas assinaladas em A, B, C e D correspondem à solução E2M-H0.5M inicial, ao resíduo do experimento de eletrocatalise (0,9 V vs ERH, 10 min), ao resíduo da fotólise (iluminação da solução por 10 min) e ao resíduo da fotocatalise (iluminação do eletrodo por 10 min), respectivamente.

Semelhantemente ao comportamento verificado em meio alcalino, a fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido também resultou na formação de diferentes compostos parcialmente oxidados, sendo, dentre os compostos identificados, três ácidos orgânicos (ácido láctico, ácido fórmico e ácido acético), dois aldeídos (acetaldeído e crotonaldeído), e um composto glicólico, o propano-1,2-diol (propilenoglicol), além do pico ainda não identificado. A formação dessa grande quantidade de compostos indica que a fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido é menos seletiva do que a realizada em meio

alcalino, o que ressalta o papel importante que o eletrólito desempenha durante a fotoeletrocatalise do etanol sobre os eletrodos de SD-NT-TiO₂(70V).

Diferentemente do comportamento verificado em meio alcalino, os subprodutos da oxidação do etanol em meio ácido só são gerados nos experimentos de fotoeletrocatalise, o que é um indicativo da estabilidade do etanol em meio ácido. Além disso, as diferenças na quantidade, nos tipos de compostos e na intensidade dos picos cromatográficos são indicativas da mudança de mecanismo de reação por conta da alteração do pH da solução eletrolítica, o que também tem sido observado na eletrooxidação convencional do etanol (LAI et al., 2010). A Figura 45 ilustra esquematicamente uma possível rota de reação que expressa essa mudança no mecanismo de fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido em relação ao meio alcalino.

Figura 45 – Representação esquemática da possível sequência do processo de geração dos subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino.



Fonte: autoria própria.

Ao contrário do comportamento observado em meio alcalino, a geração dos principais subprodutos da fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido aparentemente não ocorrem preferencialmente através da geração de acetaldeído, uma vez que a intensidade do pico cromatográfico referente a esse composto permanece relativamente alto. Dessa forma, a geração de propano-1,2-diol, por exemplo, decorreria diretamente da reação do etanol na superfície do eletrodo, onde a subsequente oxidação do propano-1,2-diol levaria a formação de ácido láctico, conforme ilustrado na Figura 45.

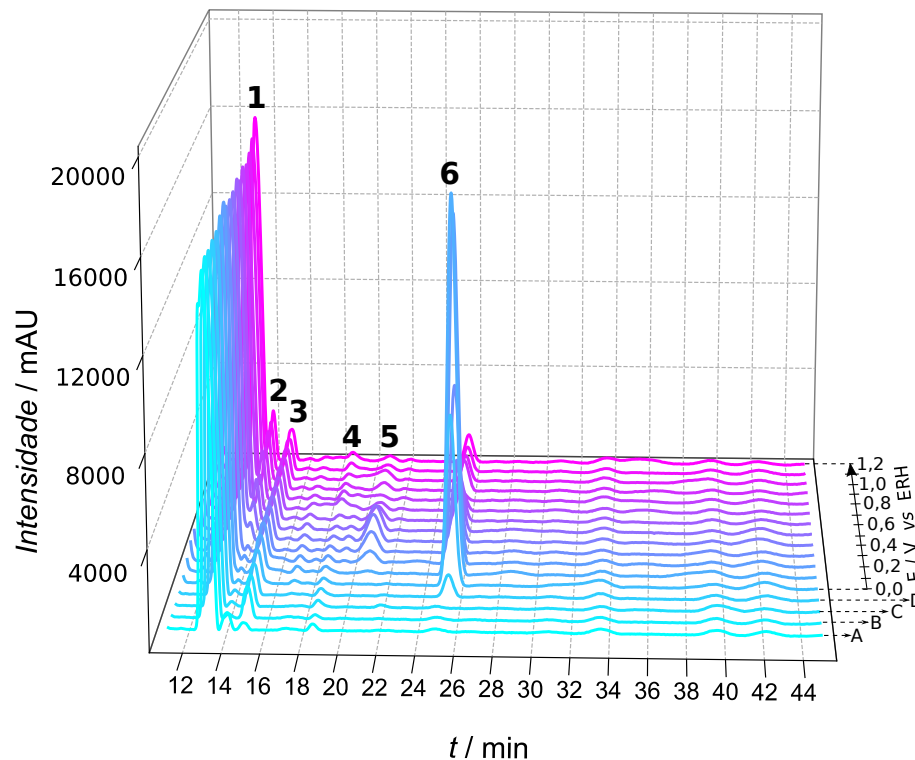
Considerando o conjunto de compostos identificados a partir dos resíduos da fotoeletrooxidação do etanol, fica evidente que, diferentemente do comportamento normalmente verificado para a eletrooxidação tradicional do etanol (FLÓREZ-MONTAÑO et al., 2016; MONYONCHO; WOO; BARANOVA, 2019), o processo de fotoeletrooxidação

sobre os eletrodos de SD–NT–TiO₂(70V) promoveu mudanças significativas no mecanismo reacional, resultando na formação do crotonaldeído em meio alcalino, e do propano-1,2-diol em meio ácido. Além disso, não foram encontrados trabalhos na literatura relatando a geração do propano-1,2-diol como subproduto da fotoeletrooxidação do etanol.

A formação desses compostos durante a fotoeletrooxidação do etanol sobre o SD–NT–TiO₂ pode estar relacionada à geração de radicais •OH na superfície do eletrodo durante o processo de fotoeletrocatalise, uma vez que a geração de radicais •OH na superfície do TiO₂ em processos fotocatalíticos constitui um importante mecanismo de oxidação de moléculas orgânicas em sistemas onde o TiO₂ atua como fotocatalisador (CAI et al., 2019; HWANG et al., 2021; YANG; HOFFMANN, 2016), sendo esse um mecanismo de oxidação indireta. Isso significa que a geração de crotonaldeído e de propano-1,2-diol pode ter acontecido via oxidação indireta do etanol nas proximidades da superfície do eletrodo, uma vez que espécies radicalares geradas na superfície do SD–NT–TiO₂ poderiam difundir para a solução adjacente ao eletrodo, onde atuariam em processos oxidativos.

A fotoeletrocatalise do glicerol também levou à formação de diferentes subprodutos, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. A Figura 46 ilustra os cromatogramas dos resíduos da fotoeletrooxidação do glicerol obtidos em meio ácido.

Figura 46 – Perfis cromatográficos da solução inicial e dos resíduos da fotoeletrooxidação do glicerol em meio ácido, obtidos após a separação dos resíduos gerados em experimentos de cronoamperometria (10 min) utilizando o eletrodo SD–NT–TiO₂(70V), onde estão assinalados os principais picos cromatográficos.



Fonte: autoria própria.

Na Figura 46 os cromatogramas assinalados em A, B, C e D correspondem, respectivamente, à solução G2M-H0.5M inicial, ao resíduo do experimento de eletrocatalise (0,9 V vs ERH, 10 min), ao resíduo da fotólise (iluminação da solução por 10 min) e ao resíduo da fotocatalise (iluminação do eletrodo por 10 min). O pico 1 (13,1 min) é atribuído ao glicerol ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$), o pico 2 (14,0 min) ao ácido fórmico (HCOOH), o pico 3 (15,0 min) ao ácido acético (CH_3COOH) e o pico 4 (18,7 min) por conta da presença do CO_2 , enquanto que os picos 5 e 6 ainda não foram identificados.

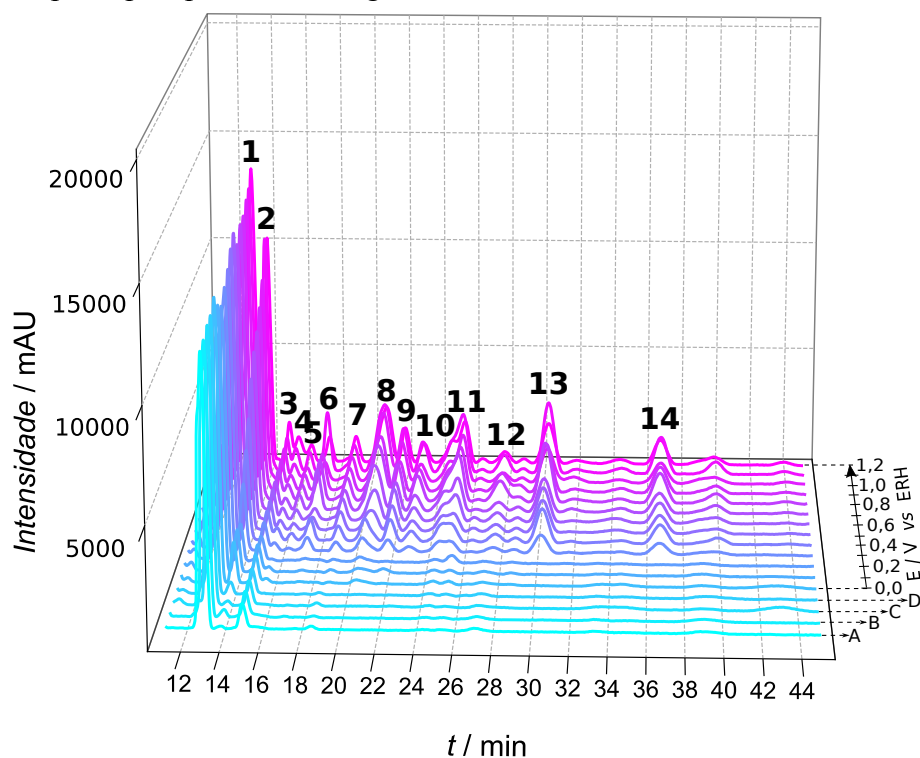
Conforme pode ser verificado a partir do cromatograma A da Figura 46, mesmo nas condições de eletrocatalise, fotólise e fotocatalise já ocorrem processos de oxidação significativos do glicerol, de modo que o pico correspondente ao ácido acético se torna mais intenso se comparado com o da solução inicial. Além disso, ainda na fotocatalise ocorre a formação do composto referente ao pico 6, o que é um indicativo da atividade fotocatalítica do SD–NT–TiO₂ frente ao glicerol. Esta atividade fotocatalítica se intensifica com a aplicação de potencial, o que pode ser verificado pelo aumento da intensidade do pico 6. Entretanto, após um significativo aumento na intensidade com a aplicação de 0 V vs ERH, o pico 6

diminui para potenciais aplicados mais positivos, o que pode ser um indicativo de mudança de mecanismo devido à variação do potencial do eletrodo.

Uma outra característica importante que aparenta estar relacionada ao potencial de eletrodo é a formação de ácido fórmico, uma vez que a partir de 0,4 V vs ERH o pico correspondente a esse ácido carboxílico se torna mais intenso em relação aos potenciais abaixo de 0,4 V vs ERH. A presença do ácido fórmico é um indicativo direto da quebra das ligações C–C do glicerol, o que é algo desejável do ponto de vista do funcionamento de uma DGFC, uma vez que significa aumento da eficiência no processo de conversão da energia química do glicerol em energia elétrica.

Assim como em meio ácido, a fotoeletrooxidação do glicerol em meio alcalino também resultou na formação de diferentes subprodutos, conforme pode ser verificado nos cromatogramas ilustrados na Figura 47.

Figura 47 – Perfis cromatográficos da solução inicial e dos resíduos da fotoeletrooxidação do glicerol em meio alcalino, obtidos após a separação dos resíduos gerados em experimentos de cronoamperometria (10 min) utilizando o eletrodo SD–NT–TiO₂(70V), onde estão assinalados os principais picos cromatográficos.



Fonte: autoria própria.

Nos cromatogramas ilustrados na Figura 47 as curvas A, B, C e D correspondem, respectivamente, à solução G1M-K0.5M inicial, ao resíduo do experimento de eletrocatalise (0,9 V vs ERH, 10 min), ao resíduo da fotólise (iluminação da solução por 10 min) e ao resíduo da fotocatalise (iluminação do eletrodo por 10 min).

Com base na quantidade de picos assinalados no gráfico ilustrado na Figura 47 é possível inferir que a fotoeletrooxidação do glicerol em meio alcalino levou à formação de uma grande quantidade de subprodutos. O pico 1 (13,1 min) corresponde ao glicerol ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$), o pico 2 (13,8 min) ao ácido fórmico (HCOOH), o pico 3 (15,0 min) ao ácido acético (CH_3COOH), o pico 5 (16,3 min) ao propano-1,2-diol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$), o pico 6 (17,3 min) à hidroxiacetona ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$), o pico 7 (18,9 min) por conta da presença do CO_2 , e o pico 14 (36,7 min) ao crotonaldeído ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$), sendo que os demais picos assinalados ainda não foram identificados.

Com relação aos perfis ilustrados na Figura 47, é possível ressaltar dois aspectos importantes relacionados à quantidade e intensidade dos picos cromatográficos. O primeiro comportamento facilmente verificado é o aparecimento de múltiplos picos cromatográficos a partir do potencial de 0,3 V vs ERH, o que indica que a partir desse potencial a fotoeletrocatalise do glicerol se intensifica e gera diferentes subprodutos de reação. O segundo comportamento interessante está relacionado ao aumento da intensidade do pico correspondente ao ácido fórmico a partir do processo de fotocatalise, tornado-se ainda mais intenso durante a fotoeletrocatalise, onde ocorre o aumento contínuo da intensidade do pico com o aumento do potencial aplicado ao eletrodo.

Ambos comportamentos podem estar relacionados ao mecanismo de oxidação de moléculas orgânicas na superfície do TiO_2 via radicais $\bullet\text{OH}$. No caso do glicerol, a partir da iluminação do eletrodo a quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ gerados na superfície do SD-NT- $\text{TiO}_2(70\text{V})$ seriam suficientes para oxidar o glicerol até o ácido fórmico, o que se reflete no aumento da intensidade do pico referente a esse ácido carboxílico. Já a aplicação do potencial simultaneamente com a iluminação, aumentaria a quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ na superfície do eletrodo, o que se refletiria no aumento da oxidação do glicerol, resultando no aumento da formação de ácido fórmico. A formação do ácido fórmico, e dos demais subprodutos de oxidação do glicerol assinalados nos cromatogramas da Figura 47 não é desejável do ponto de vista da aplicação em DGFC, uma vez que significa perda no aproveitamento da energia química em relação ao desempenho teórico máximo que seria a oxidação do glicerol até o CO_2 .

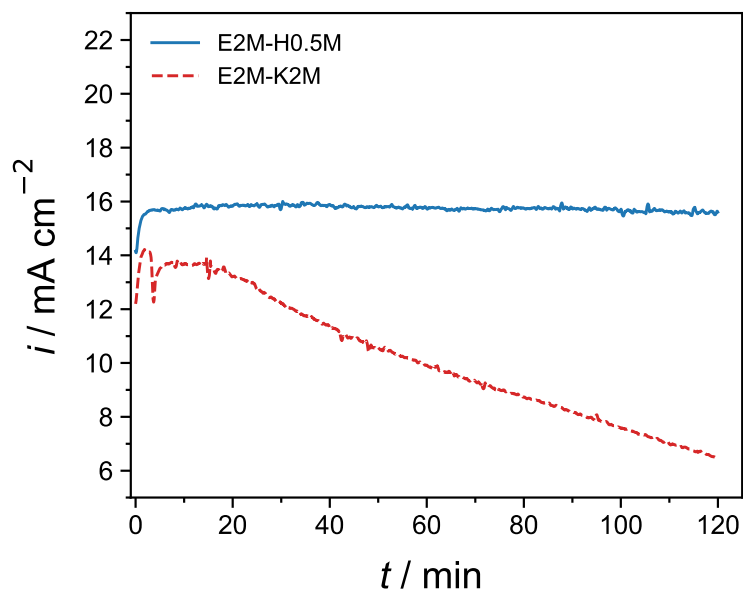
Para avaliar o efeito da presença dos diferentes subprodutos de reação da fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol sobre a atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos SD–NT–TiO₂(70V), foram realizados testes cronoamperométricos de estabilidade cujos resultados serão discutidos na próxima seção.

4.8 Testes de estabilidade para a fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol

Os testes de estabilidade durante a fotoeletrooxidação do etanol e do glicerol foram realizados utilizando-se as soluções otimizadas, conforme descrito nas seções 4.5 e 4.7, respectivamente.

No caso do etanol, a fotoeletrooxidação em meio ácido (solução E2M-H0.5M), além de possibilitar a obtenção dos maiores valores de fotocorrente, também se mostrou a melhor opção considerando experimentos prolongados, uma vez que os valores de fotocorrente nessa solução se mantiveram estáveis ao longo de todo o experimento de cronoamperometria, conforme pode ser verificado na Figura 48.

Figura 48 – Testes de estabilidade para a fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido e em meio alcalino aplicando-se 0,9 V vs ERH aos eletrodos de SD–NT–TiO₂(70V) durante 2 h.

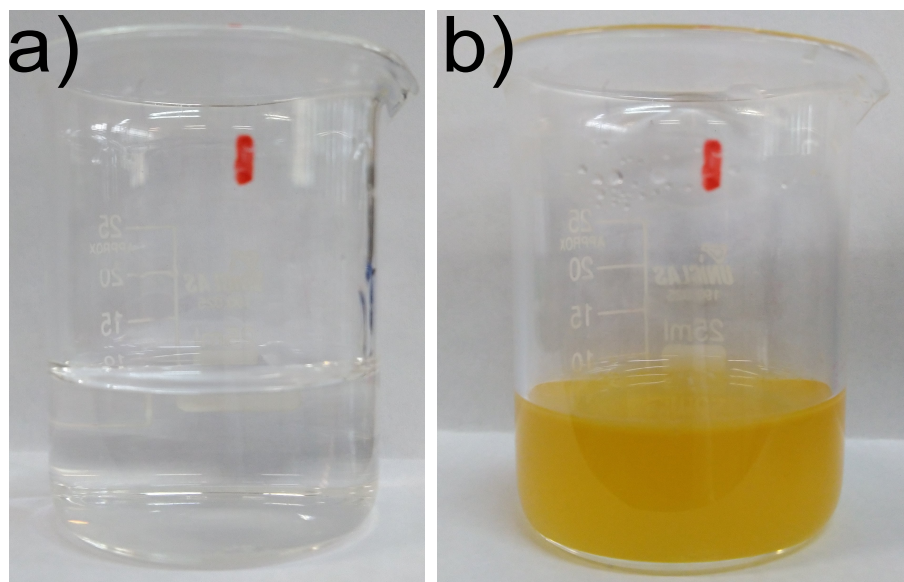


Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 48, a fotocorrente se manteve estável ao longo das 2 h de experimento para o caso da solução E2M-H0.5M, o que é um indicativo da boa

estabilidade dos eletrodos de SD-NT-TiO₂(70V) e, além disso, é possível inferir que os subprodutos gerados durante a fotoeletrooxidação neste meio reacional não prejudicaram a atividade fotoeletrocatalítica do eletrodo. Por outro lado, os valores de fotocorrente obtidos durante a fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino (solução E2M-K2M) diminuíram drasticamente ao longo do experimento de cronoamperometria, o que pode estar relacionado a diferentes fatores, como a formação de quantidades significativas de crotonaldeído, a presença de radicais no meio reacional e também a formação de um material insolúvel ao longo do experimento. A presença do crotonaldeído pode tornar a solução amarelada (PANAGIOTOPOULOU et al., 2010), o que foi verificado ao final do experimento de estabilidade com a solução E2M-K2M, conforme ilustrado na Figura 49.

Figura 49 – Aspecto visual da solução E2M-K2M a) antes e b) depois dos experimentos de estabilidade dos eletrodos SD-NT-TiO₂(70V).



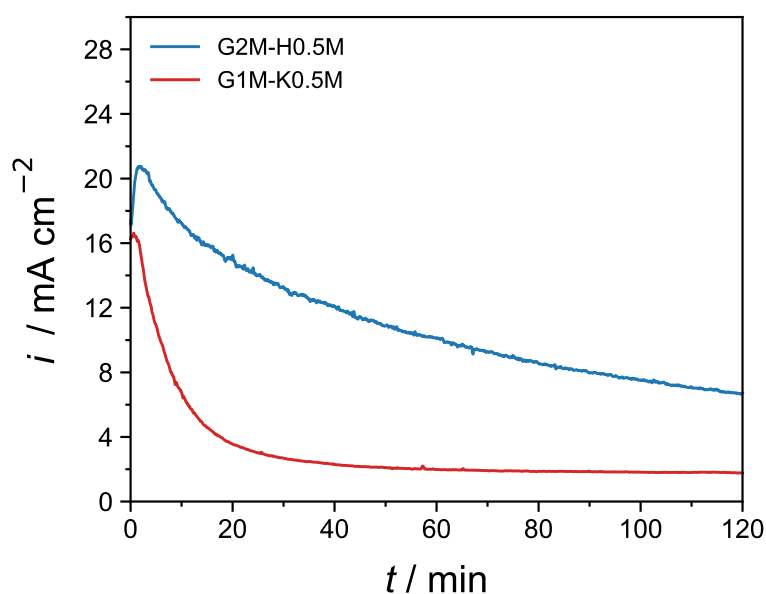
Fonte: autoria própria.

Além do efeito da presença do crotonaldeído, a coloração amarelada e o aspecto turvo da solução E2M-K2M ao final do experimento também pode ser atribuídos à presença de espécies radiculares no meio reacional, sendo essa mudança de coloração e turbidez um comportamento comum para o caso de soluções alcalinas contendo álcoois, onde a interação de íons alcóxidos com os radicais livres pode resultar na mudança de coloração da solução para amarelo (TUROVA, 2005, p. 165). Dessa forma, por conta da mudança de coloração e o aumento da turbidez da solução E2M-K2M ao longo do experimento de fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino, houve o aumento da dispersão da luz antes que esta pudesse alcançar a superfície do eletrodo, o que provocou a diminuição nos valores de fotocorrente obtidos.

Esse comportamento não foi observado durante os experimentos em meio ácido, de modo que os valores de fotocorrente se mantiveram praticamente constantes ao longo de toda a medida de cronoamperometria na solução E2M-H0.5M.

No caso da fotoeletrooxidação do glicerol, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino a fotocorrente diminuiu ao longo do experimento cronoamperométrico, conforme pode ser verificado na Figura 50.

Figura 50 – Testes de estabilidade para a fotoeletrooxidação do glicerol em meio ácido e em meio alcalino aplicando-se 0,9 V vs ERH aos eletrodos de SD–NT–TiO₂(70V) durante 2 h.

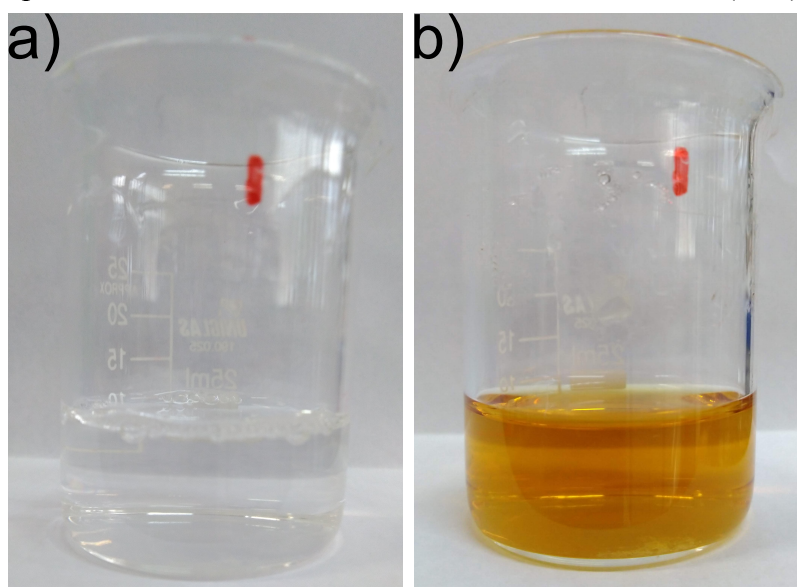


Fonte: autoria própria.

O comportamento da fotocorrente para a fotoeletrooxidação do glicerol em meio ácido assemelha-se àquele observado para o caso da fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino, embora no caso do glicerol a solução tenha permanecido límpida ao longo de todo o experimento de estabilidade. Essa diminuição exponencial da fotocorrente pode ser o resultado da combinação de dois fenômenos diferentes, que seriam a alta viscosidade da solução G2M-H0.5M aliada à formação de algum subproduto mais difícil de oxidar do que o glicerol. Nesse caso a alta viscosidade da solução dificultaria o transporte de massa na superfície do eletrodo, de modo que o subproduto parcialmente oxidado se concentraria na superfície do SD–NT–TiO₂(70V), e por ser mais difícil de oxidá-lo novamente, a fotocorrente diminuiria ao longo do tempo.

Já no caso da fotoeletrooxidação do glicerol em meio alcalino, a fotocorrente obtida apresenta uma diminuição ainda mais acentuada do que aquela observada para a solução G2M-H0.5M. Essa queda drástica nos valores de fotocorrente ao longo do experimento de estabilidade pode estar relacionado tanto com a alta viscosidade e subprodutos de reação, como também com a mudança de coloração da solução ao longo do experimento de cronoamperometria. O aspecto visual da solução G1M-K0.5M após o teste de estabilidade pode ser verificado na Figura 51.

Figura 51 – Aspecto visual da solução G1M-K0.5M a) antes e b) depois dos experimentos de estabilidade dos eletrodos SD-NT-TiO₂(70V).



Fonte: autoria própria.

Conforme ilustrado na Figura 51, após o teste de estabilidade a solução G1M-K0.5M adquiriu uma coloração alaranjada, o que também pode ter sido causado pela presença de radicais livres na solução, em um processo semelhante ao ocorrido durante a fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino. Por conta dessa mudança de coloração, e considerando ainda a grande quantidade de subprodutos gerados durante a fotoeletrooxidação do glicerol nessa solução (vide Figura 47), a atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos SD-NT-TiO₂(70V) diminuiu drasticamente, fazendo que os valores de fotocorrente obtidos ao final do experimento de cronoamperometria ficassem bem abaixo daqueles verificados para o caso do etanol e para o caso do glicerol em meio ácido.

Com base nos resultados de estabilidade é possível inferir que em situações prolongadas de fotoeletrooxidação do etanol ou do glicerol é preciso adotar estratégias que possibilitem a eliminação dos resíduos de fotoeletrooxidação para que os eletrodos

mantenham seu desempenho inicial. Além disso, no caso dos experimentos realizados em meio alcalino é preciso levar em consideração a mudança de coloração da solução eletrolítica, que também afeta diretamente o desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho a utilização do método de anodização eletroquímica mostrou-se uma estratégia eficiente na obtenção de nanotubos de TiO_2 , sendo verificado que o comprimento dos nanotubos aumentou de forma proporcional ao potencial de anodização aplicado, porém, o diâmetro e a espessura da parede dos nanotubos apresentaram pouca variação com a mudança de potencial.

A modificação dos NT- TiO_2 através da aplicação do tratamento de auto-dopagem mostrou-se efetiva para a melhora nas propriedades ópticas e elétricas dos NT- TiO_2 , sendo verificado um aumento significativo na absorbância na região do visível e também um aumento de cinco ordens de grandeza na densidade de portadores de carga dos SD-NT- TiO_2 em relação aos eletrodos sem auto-dopagem. Devido a essas mudanças nas propriedades ópticas e elétricas, os nanotubos com auto-dopagem apresentaram desempenho fotoeletroquímico superior àqueles sem auto-dopagem. Além disso, verificou-se que os SD-NT- TiO_2 obtidos em maiores potenciais apresentaram os maiores valores de fotocorrente, o que foi atribuído principalmente ao aumento da absorbância na região do visível, devido ao aumento da área fotoativa do eletrodo. Assim, por questões de conveniência e devido a problemas de aderência dos nanotubos, escolheu-se o potencial de 70 V como o potencial ótimo para a obtenção dos NT- TiO_2 .

Com relação à auto-dopagem, a realização do tratamento eletroquímico controlando-se a corrente ao invés do potencial mostrou-se uma estratégia efetiva tanto para a melhora na reprodutibilidade quanto para a obtenção de maiores valores de fotocorrente, o que foi atribuído ao aumento da absorbância na região do visível devido ao aumento da quantidade de espécies Ti^{3+} , onde os resultados obtidos também apontam para a existência de uma quantidade ótima dos defeitos gerados durante o procedimento de auto-dopagem.

Quando os eletrodos auto-dopados foram utilizados no estudo da composição da solução eletrolítica usada na fotoeletrooxidação do etanol verificou-se a existência de valores ótimos de concentração tanto para o etanol quanto para o eletrólito, tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Os maiores valores de fotocorrente foram obtidos nas soluções E2M-K2M e E2M-H0.5M, para os testes em meio alcalino e em meio ácido, respectivamente, o que foi atribuído principalmente à mudança no ambiente químico na superfície dos SD-NT- $\text{TiO}_2(70\text{V})$.

A tentativa de modificação dos eletrodos através da eletrodeposição de Pt sobre os aparentemente não trouxe benefícios para o processo de fotoeletrooxidação do etanol, sendo

verificados, inclusive, valores de fotocorrente ligeiramente menores para os eletrodos Pt/SD–NT–TiO₂(70V) em comparação com os eletrodos sem Pt, o que pode estar relacionado ao aumento da recombinação dos portadores de carga foto-gerados devido à presença das nanopartículas de Pt.

No caso da fotoeletrooxidação do glicerol também verificou-se a existência de composições ótimas das soluções utilizadas, sendo que as que possibilitaram a obtenção dos maiores valores de fotocorrente foram a G2M-H0.5M e a G1M-K0.5M, para os experimentos em meio ácido e em meio alcalino, respectivamente. A existência dessas composições ótimas também foi relacionada à mudança no ambiente químico na superfície dos eletrodos SD–NT–TiO₂(70V), em um processo semelhante ao ocorrido na fotoeletrooxidação do etanol.

Com relação à análise dos subprodutos de reação através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, foi possível verificar que o pH do meio reacional influencia de forma significativa no mecanismo reacional, de modo que, tanto para o caso do etanol quanto para o caso do glicerol, alguns subprodutos obtidos em meio ácido não foram verificados em meio alcalino, e vice-versa. Em termos de mecanismo reacional, considerando a quantidade e os tipos de subprodutos gerados, provavelmente a fotoeletrooxidação tanto do etanol quanto do glicerol ocorreu via mecanismo radicalar, sendo o radical •OH um dos prováveis responsáveis pela oxidação desses álcoois no sistema estudado.

Nos testes de estabilidade foi possível verificar que a fotoeletrooxidação do etanol em meio ácido foi a que apresentou o comportamento mais estável ao longo de todo o experimento cronoamperométrico, enquanto que a fotoeletrooxidação do etanol em meio alcalino e a fotoeletrooxidação do glicerol em ambos meios apresentaram um desempenho inferior, devido provavelmente a problemas relacionados à viscosidade da solução, no caso do glicerol, e devido à formação de subprodutos que podem ter influenciado negativamente o desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos SD–NT–TiO₂(70V). Além disso, a presença de radicais livres nas soluções E2M-K2M e G1M-K0.5M pode ter provocado a alteração da coloração do meio reacional, dificultando a absorção de luz pelo eletrodo, o que levou à perda de desempenho ao longo dos experimentos de estabilidade.

Nos experimentos de CLAE verificou-se que, tanto no caso da fotoeletrooxidação do etanol quanto do glicerol, a geração de ácido fórmico, o que é um indicativo da quebra das ligações C–C desses álcoois. Esse resultado é interessante do ponto de vista energético, uma vez que o ácido fórmico é um intermediário final na oxidação das moléculas estudadas na direção do CO₂, o que torna o eletrodo de SD–NT–TiO₂(70V) um material interessante a ser explorado na fotoeletrooxidação de álcoois de cadeia curta no âmbito das DAFC.

REFERÊNCIAS

- ABAS, N.; KALAIR, A.; KHAN, N. Review of fossil fuels and future energy technologies. **Futures**, Oxford, v. 69, p. 31–49, 2015.
- ALIABADI, B. G.; GILANI, N.; PASIKHANI, J. V.; PIRBAZARI, A. E. Boosting the photoconversion efficiency of TiO₂ nanotubes using UV radiation-assisted anodization as a prospective method: an efficient photocatalyst for eliminating resistant organic pollutants. **Ceramics International**, Oxford, v. 46, n. 12, p. 19942–19951, 2020.
- ALKIMIM, A.; CLARKE, K. C. Land use change and the carbon debt for sugarcane ethanol production in Brazil. **Land Use Policy**, Oxford, v. 72, n. Dec. 2017, p. 65–73, 2018.
- ALLAM, N. K.; ALAMGIR, F.; EL-SAYED, M. A. Enhanced photoassisted water electrolysis using vertically oriented anodically fabricated Ti–Nb–Zr–O mixed oxide nanotube arrays. **ACS NANO**, Washington, v. 4, n. 10, p. 5819–5826, out. 2010.
- AN, L.; ZHAO, T. S.; LI, Y. S. Carbon-neutral sustainable energy technology: direct ethanol fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 50, p. 1462–1468, 2015.
- ANTOLINI, E. Photo-assisted methanol oxidation on Pt–TiO₂ catalysts for direct methanol fuel cells: a short review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 237, p. 491–503, 2018.
- ANTONIADOU, M.; KONDARIDES, D. I.; LIANOS, P. Photooxidation products of ethanol during photoelectrochemical operation using a nanocrystalline titania anode and a two compartment chemically biased cell. **Catalysis letters**, New York, v. 129, n. 3–4, p. 344–349, 2009.
- ANTONIADOU, M.; LIANOS, P. Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a photofuelcell. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 99, n. 1–2, p. 307–313, 2010.
- ASSAUD, L.; BRAZEAU, N.; BARR, M. K. S.; HANBÜCKEN, M.; NTAIS, S.; BARANOVA, E. A.; SANTINACCI, L. Atomic layer deposition of Pd nanoparticles on TiO₂ nanotubes for ethanol electrooxidation: synthesis and electrochemical properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 7, n. 44, p. 24533–24542, 2015.
- BADOVINAC, I. J.; PETER, R.; OMERZU, A.; SALAMON, K.; ŠARIĆ, I.; SAMARŽIJA, A.; PERČIĆ, M.; PILTAVER, I. K.; AMBROŽIĆ, G.; PETRAVIĆ, M. Grain size effect on photocatalytic activity of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 709, p. 138215, 2020.
- BAKER, D. R.; KAMAT, P. V. Photosensitization of TiO₂ nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures. **Advanced functional materials**, Weinheim, v. 19, n. 5, p. 805–811, 2009.
- BEHLING, N. H. **Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs**. Amsterdam: Elsevier, 2013. 685 p.

BENIPAL, N.; QI, J.; GENTILE, J. C.; LI, W. Direct glycerol fuel cell with polytetrafluoroethylene (PTFE) thin film separator. **Renewable Energy**, Oxford, v. 105, p. 647–655, 2017.

BENKSTEIN, K. D.; KOPIDAKIS, N.; VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, A. J. Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 107, n. 31, p. 7759–7767, 2003.

BESSEGATO, G. G.; CARDOSO, J. C.; SILVA, B. F. da; ZANONI, M. V. B. Enhanced, photoabsorption properties of composites of Ti/TiO₂ nanotubes decorated by Sb₂S₃ and improvement of degradation of hair dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 276, p. 96–103, 2014.

BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; DE BRITO, J. F.; BRUGNERA, M. F.; ZANONI, M. V. B. Achievements and trends in photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications. **Electrocatalysis**, New York, v. 6, n. 5, p. 415–441, 2015.

BONDARENKO, A. S.; RAGOISHA, G. A. Variable mott-schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 9, n. 12, p. 845–849, 2005.

BOWKER, M. Sustainable hydrogen production by the application of ambient temperature photocatalysis. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 13, n. 9, p. 2235, 2011.

BRITO, J. F.; IRIKURA, K.; TERZI, C. M.; NAKAGAKI, S.; ZANONI, M. V. B. The great performance of TiO₂ nanotubes electrodes modified by copper(ii)porphyrin in the reduction of carbon dioxide to alcohol. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxford, v. 41, p. 101261, 2020.

CAI, J.; HUANG, Z.; LV, K.; SUN, J.; DENG, K. Ti powder-assisted synthesis of Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanosheets with enhanced visible-light photoactivity. **RSC Advances**, Cambridge, v. 4, n. 38, p. 19588–19593, 2014.

CAI, J.; ZHOU, M.; PAN, Y.; DU, X.; LU, X. Extremely efficient electrochemical degradation of organic pollutants with co-generation of hydroxyl and sulfate radicals on blue-TiO₂ nanotubes anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 257, p. 117902, 2019.

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Interactive e-text**. New York: Wiley, 2001. 524 p.

CAO, C.; HU, C.; TIAN, J.; SHEN, W.; WANG, S.; LIU, H. Pt nanoparticles supported inside TiO₂ nanotubes for effective ethanol electrooxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 160, n. 11, p. H793–H799, 2013.

CAO, M.; WU, D.; CAO, R. Recent advances in the stabilization of platinum electrocatalysts for fuel-cell reactions. **ChemCatChem**, Weinheim, v. 6, n. 1, p. 26–45, 2014.

CARDOSO, J. C.; STULP, S.; DE BRITO, J. F.; FLOR, J. B. S.; FREM, R. C. G.; ZANONI, M. V. B. MOFs based on ZIF-8 deposited on TiO₂ nanotubes increase the surface adsorption of CO₂ and its photoelectrocatalytic reduction to alcohols in aqueous media. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 225, p. 563–573, jun. 2018.

- ÇETINKAYA, S.; KHAMIDOV, G.; ÖZCAN, L.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. Selective photoelectrocatalytic oxidation of glycerol by nanotube, nanobelt and nanosponge Structured TiO₂ on Ti plates. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 10, n. 2, p. 107210, 2022.
- CHEN, D.; TAO, Q.; LIAO, L. W.; LIU, S. X.; CHEN, Y. X.; YE, S. Determining the active surface area for various platinum electrodes. **Electrocatalysis**, New York, v. 2, n. 3, p. 207–219, 2011.
- CHEN, X.; LOU, Y.; DAYAL, S.; QIU, X.; KROLICKI, R.; BURDA, C.; ZHAO, C.; BECKER, J. Doped semiconductor nanomaterials. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 5, n. 9, p. 1408–1420, 2005.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.
- CHENG, S.; WU, Q.; DEWALD, H. D.; CHEN, H. Online monitoring of methanol electro-oxidation reactions by ambient mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, Washington, v. 28, n. 6, p. 1005–1012, 2017.
- CHOI, S. M.; KIM, J. H.; JUNG, J. Y.; YOON, E. Y.; KIM, W. B. Pt nanowires prepared via a polymer template method: Its promise toward high Pt-loaded electrocatalysts for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 19, p. 5804–5811, 2008.
- CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. O.; YEAGER, E.; KHAN, S. U. M.; WHITE, R. E. **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**. Boston: Springer, 1983.
- CRONEMEYER, D. C. Infrared absorption of reduced rutile TiO₂ single crystals. **Physical Review**, College Park, v. 113, n. 5, p. 1222–1226, 1959.
- DAI, C.; SUN, L.; LIAO, H.; KHEZRI, B.; WEBSTER, R. D.; FISHER, A. C.; XU, Z. J. Electrochemical production of lactic acid from glycerol oxidation catalyzed by AuPt nanoparticles. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 356, p. 14–21, 2017.
- DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 22, n. 3, p. 1173–1179, 2010.
- DAUDE, N.; GOUT, C.; JOUANIN, C. Electronic band structure of titanium dioxide. **Physical Review B**, College Park, v. 15, n. 6, p. 3229–3235, 1977.
- DE SOUZA, N. E.; GOMES, J. F.; TREMILIOSI FILHO, G. Reactivity of 3-carbon-atom chain alcohols on gold electrode: a comparison to understand the glycerol electro-oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 800, p. 106–113, 2017.
- DEMIRCI, U. B. Direct liquid-feed fuel cells: thermodynamic and environmental concerns. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 169, n. 2, p. 239–246, 2007.
- DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A. Reduced and N-type doped TiO₂: nature of Ti³⁺ species. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 113, n. 48, p. 20543–20552, 2009.

- DOU, J.; ZHANG, B.; LIU, H.; HONG, J.; YIN, S.; HUANG, Y.; XU, R. Carbon supported Pt₉Sn₁ nanoparticles as an efficient nanocatalyst for glycerol oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 180, p. 78–85, 2016.
- DU, K.; LIU, G.; LI, M.; WU, C.; CHEN, X.; WANG, K. Electrochemical reduction and capacitance of hybrid titanium dioxides—nanotube arrays and “nanoglass”. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 210, p. 367–374, 2016.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 88, n. 5, p. 513–522, 2007.
- FENG, Y.; RIJNAARTS, H. H. M.; YNTEMA, D.; GONG, Z.; DIONYSIOU, D. D.; CAO, Z.; MIAO, S.; CHEN, Y.; YE, Y.; WANG, Y. Applications of anodized TiO₂ nanotube arrays on the removal of aqueous contaminants of emerging concern: a review. **Water Research**, Oxford, v. 186, p. 116327, 2020.
- FERNÁNDEZ, P. S.; MARTINS, C. A.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. A. Electrooxidation of glycerol on platinum nanoparticles: deciphering how the position of each carbon affects the oxidation pathways. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 112, p. 686–691, 2013.
- FLÓREZ-MONTAÑO, J.; GARCÍA, G.; GUILLÉN-VILLAFUERTE, O.; RODRÍGUEZ, J. L.; PLANES, G. A.; PASTOR, E. Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 209, p. 121–131, 2016.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, Berlin, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.
- FUJIWARA, N.; SIROMA, Z.; YAMAZAKI, S.; IOROI, T.; SENOH, H.; YASUDA, K. Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 185, n. 2, p. 621–626, 2008.
- GARCÍA-OLIVARES, A.; SOLÉ, J.; OSYCHENKO, O. Transportation in a 100% renewable energy system. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 158, p. 266–285, 2018.
- GELDERMAN, K.; LEE, L.; DONNE, S. W. Flat-band potential of a semiconductor: using the mott–schottky equation. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 84, n. 4, p. 685, 2007.
- GHOSH, P. K.; AZIMI, M. E. Numerical calculation of effective permittivity of lossless dielectric mixtures using boundary integral method. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, Piscataway, v. 1, n. 6, p. 975–981, 1994.
- GONG, J.; LAI, Y.; LIN, C. Electrochemically multi-anodized TiO₂ nanotube arrays for enhancing hydrogen generation by photoelectrocatalytic water splitting. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 55, n. 16, p. 4776–4782, 2010.
- GÓRZNY, M.; WALTON, A. S.; EVANS, S. D. Synthesis of high-surface-area platinum nanotubes using a viral template. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 20, n. 8, p. 1295–1300, 2010.

GRIMES, C. A.; MOR, G. K. **TiO₂ Nanotube Arrays**. Boston: Springer, 2009.

HAILEGIORGIS, S. M.; MAHADZIR, S.; SUBBARAO, D. Enhanced in situ ethanolsis of *jatropha curcas* L. in the presence of cetyltrimethylammonium bromide as a phase transfer catalyst. **Renewable Energy**, Oxford, v. 36, n. 9, p. 2502–2507, 2011.

HAN, S. B.; SONG, Y. J.; LEE, J. M.; KIM, J. Y.; PARK, K. W. Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 10, n. 7, p. 1044–1047, 2008.

HANKIN, A.; BEDOYA-LORA, F. E.; ALEXANDER, J. C.; REGOUTZ, A.; KELSALL, G. H. Flat Band potential determination: avoiding the pitfalls. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 7, n. 45, p. 26162–26176, 2019.

HASA, B.; KALAMARAS, E.; PAPAIOANNOU, E. I.; VAKROS, J.; SYGELLOU, L.; KATSAOUNIS, A. Effect of TiO₂ loading on Pt-Ru catalysts during alcohol electrooxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 179, p. 578–587, 2015.

HE, H.; XIAO, P.; ZHOU, M.; LIU, F.; YU, S.; QIAO, L.; ZHANG, Y. PtNi alloy nanoparticles supported on carbon-doped TiO₂ nanotube arrays for photo-assisted methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 88, p. 782–789, 2013.

HE, H.; XIAO, P.; ZHOU, M.; ZHANG, Y.; JIA, Y.; YU, S. Preparation of well-distributed Pt–Ni nanoparticles on/into TiO₂NTs by pulse electrodeposition for methanol photoelectro-oxidation. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 16, n. 1, p. 140–143, 2011.

HE, Y.-B.; LI, G.-R.; WANG, Z.-L.; OU, Y.-N.; TONG, Y.-X. Pt nanorods aggregates with enhanced electrocatalytic activity toward methanol oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, n. 45, p. 19175–19181, 2010.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 66, n. 6–7, p. 185–297, 2011.

HEPEL, M.; DELA, I.; HEPEL, T.; LUO, J.; ZHONG, C. J. Novel dynamic effects in electrocatalysis of methanol oxidation on supported nanoporous TiO₂ bimetallic nanocatalysts. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 52, n. 18, p. 5529–5547, 2007.

HONG, S. P.; KIM, S.; KIM, N.; YOON, J.; KIM, C. A Short Review on Electrochemically Self-Doped TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis and Applications. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Seoul, v. 36, n. 11, p. 1753–1766, 2019.

HUANG, S. Y.; GANESAN, P.; PARK, S.; POPOV, B. N. Development of a titanium dioxide-supported platinum catalyst with ultrahigh stability for polymer electrolyte membrane fuel cell applications. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 131, n. 39, p. 13898, 2009.

HWANG, J. Y.; MOON, G.; KIM, B.; TACHIKAWA, T.; MAJIMA, T.; HONG, S.; CHO, K.; KIM, W.; CHOI, W. Crystal phase-dependent generation of mobile oh radicals on TiO₂: revisiting the photocatalytic oxidation mechanism of anatase and rutile. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 286, p. 119905, 2021.

IBRAHIM, N. S.; LEAW, W. L.; MOHAMAD, D.; ALIAS, S. H.; NUR, H. A critical review of metal-doped TiO₂ and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, p. S0360319920328883, 2020.

INDIRA, K.; MUDALI, U. K.; NISHIMURA, T.; RAJENDRAN, N. A Review on TiO₂ nanotubes: influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, Switzerland, v. 1, n. 4, p. 28, 2015.

JOGHEE, P.; MALIK, J. N.; PYLYPENKO, S.; O'HAYRE, R. A review on direct methanol fuel cells – in the perspective of energy and sustainability. **MRS Energy & Sustainability**, London, v. 2, p. 1–31, 2015.

KAKATI, N.; MAITI, J.; LEE, S. H.; JEE, S. H.; VISWANATHAN, B.; YOON, Y. S. Anode catalysts for direct methanol fuel cells in acidic media: Do we have any alternative for Pt or Pt-Ru? **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 24, p. 12397–12429, 2014.

KESSLER, V. G. The synthesis and solution stability of alkoxide precursors. *In*: KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. (ed.) **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. Cham: Springer, 2018. p. 31–80.

KHALIGH, A.; LI, Z. Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: state of the art. **IEEE Transactions on Vehicular Technology**, Piscataway, v. 59, n. 6, p. 2806–2814, 2010.

KHOMENKO, V. M.; LANGER, K.; RAGER, H.; FETT, A. Electronic absorption by Ti³⁺ ions and electron delocalization in synthetic blue rutile. **Physics and Chemistry of Minerals**, New York, v. 25, n. 5, p. 338–346, 1998.

KIM, E. Y.; PARK, J. H.; HAN, G. Y. Design of TiO₂ nanotube array-based water-splitting reactor for hydrogen generation. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 184, n. 1, p. 284–287, 2008.

KOLOBOV, N. S.; SVINTSITSKIY, D. A.; KOZLOVA, E. A.; SELISHCHEV, D. S.; KOZLOV, D. V. UV-LED photocatalytic oxidation of carbon monoxide over TiO₂ supported with noble metal nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 314, p. 600–611, 2017.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 49, n. 1, p. 1–14, abr. 2004.

KRISHNAN, R. **Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry**. New York: Wiley, 2007.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 98, n. 10, p. 2027–2033, 2007.

KUMAR, D. P.; KUMARI, V. D.; KARTHIK, M.; SATHISH, M.; SHANKAR, M. V. Shape dependence structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂ nanocrystals for enhanced hydrogen production via glycerol reforming. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 163, p. 113–119, 2017.

KUMARAVEL, V.; MATHEW, S.; BARTLETT, J.; PILLAI, S. C. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: a review of recent advances. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 244, p. 1021–1064, 2019.

KWON, Y.; BIRDJA, Y.; SPANOS, I.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Highly selective electro-oxidation of glycerol to dihydroxyacetone on platinum in the presence of bismuth. **ACS Catalysis**, Washington, v. 2, n. 5, p. 759–764, 2012.

LAI, S. C. S.; KLEIJN, S. E. F.; ÖZTÜRK, F. T. Z.; VAN REES VELLINGA, V. C.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 154, n. 1–2, p. 92–104, 2010.

LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 105, n. 2, p. 283–296, 2002.

LARCHER, D.; TARASCON, J.-M. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. **Nature Chemistry**, Berlin, v. 7, n. 1, p. 19–29, 17 . 2015.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications**. New York: Springer New York, 2014.

LEWERENZ, H. J.; HEINE, C.; SKORUPSKA, K.; SZABO, N.; HANNAPPEL, T.; VODINH, T.; CAMPBELL, S. A.; KLEMM, H. W.; MUÑOZ, A. G. Photoelectrocatalysis: principles, nanoemitter applications and routes to bio-inspired systems. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 3, n. 6, p. 748, 2010.

LI, Z.; CUI, X.; LIN, Y. Electrochemically synthesized ordered TiO₂ and platinum nanocomposite electrode: preparation, characterization, and application to photoelectrocatalytic methanol oxidation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 9, n. 4, p. 2297–2302, 2009.

LIANOS, P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 185, n. 2–3, p. 575–590, 2011.

LIAO, W.; YANG, J.; ZHOU, H.; MURUGANANTHAN, M.; ZHANG, Y. Electrochemically self-doped TiO₂ nanotube arrays for efficient visible light photoelectrocatalytic degradation of contaminants. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 136, p. 310–317, 2014.

LIAO, Y.; ZHANG, D.; WANG, Q.; WEN, T.; JIA, L.; ZHONG, Z.; BAI, F.; TANG, L.; QUE, W.; ZHANG, H. Open-top TiO₂ nanotube arrays with enhanced photovoltaic and photochemical performances via a micromechanical cleavage approach. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 3, n. 27, p. 14279–14283, 2015.

LIN, L.; MA, Y.; WU, J.; PANG, F.; GE, J.; SUI, S.; YAO, Y.; QI, R.; CHENG, Y.; DUAN, C.; CHU, J.; HUANG, R. Origin of photocatalytic activity in $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ core-shell titanium oxide nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 123, n. 34, p. 20949–20959, 29, 2019.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

LIU, F.; LEE, J. Y.; ZHOU, W. Multisegment PtRu nanorods: electrocatalysts with adjustable bimetallic pair sites. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 15, n. 9, p. 1459–1464, 2005.

LIU, N.; CHEN, X.; ZHANG, J.; SCHWANK, J. W. A review on TiO_2 -based nanotubes synthesized via hydrothermal method: formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 225, p. 34–51, 2014.

LV, Q.; YIN, M.; ZHAO, X.; LI, C.; LIU, C.; XING, W. Promotion effect of TiO_2 on catalytic activity and stability of Pt catalyst for electrooxidation of methanol. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 218, p. 93–99, 2012.

LYNCH, R. P.; GHICOV, A.; SCHMUKI, P. A Photo-electrochemical investigation of self-organized TiO_2 nanotubes. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 157, n. 3, p. G76, 2010.

MA, Y.; WANG, X.; JIA, Y.; CHEN, X.; HAN, H.; LI, C. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 19, p. 9987–10043, 2014.

MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO_2 nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Oxford, v. 11, n. 1–2, p. 3–18, 2007.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.

MARTÍN-PALMA, R. J.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. Review of semiconductor physics. *In*: ANDREWS, D. L.(ed.) **Nanotechnology for Microelectronics and Photonics**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 51–80.

MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. A. Ethanol vs. glycerol: understanding the lack of correlation between the oxidation currents and the production of CO_2 on Pt nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 717–718, p. 231–236, 2014.

MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. Generation of carbon dioxide from glycerol: evidences of massive production on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 12, p. 4549–4553, 2011.

- MATSUDA, A.; SREEKANTAN, S.; KRENGVIRAT, W. Well-aligned TiO₂ nanotube arrays for energy-related applications under solar irradiation. **Journal of Asian Ceramic Societies**, Oxford, v. 1, n. 3, p. 203–219, 2013.
- MO, L. B.; BAI, Y.; XIANG, Q. Y.; LI, Q.; WANG, J. O.; IBRAHIM, K.; CAO, J. L. Band gap engineering of TiO₂ through hydrogenation. **Applied physics letters**, Melville, v. 105, n. 20, p. 202114, 17, 2014.
- MONYONCHO, E. A.; WOO, T. K.; BARANOVA, E. A. Ethanol electrooxidation reaction in alkaline media for direct ethanol fuel cells. *In*: BANKS, C.; MCINTOSH, S. (ed.) **Electrochemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2018. p. 1–57.
- O'HAYRE, R.; CHA, S. W.; COLELLA, W.; PRINZ, F. B. **Fuel Cell Fundamentals**. Hoboken: John Wiley, 2016.
- OHTANI, B. Titania photocatalysis beyond recombination: a critical review. **Catalysts**, Basel, v. 3, n. 4, p. 942–953, 2013.
- OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C.; BOND, A. M. **Electrochemical Science And Technology: Fundamentals and Applications**. Chichester: John Wiley, 2011.
- ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, n. 15, p. 10142–10157, 2017.
- PALMAS, S.; DA POZZO, A.; MASCIA, M.; VACCA, A.; MATARRESE, R. Investigation on the adsorption and photooxidation of glycerol at TiO₂ nanotubular arrays. **International Journal of Photoenergy**, London, v. 2012, p. 1–7, 2012a.
- PALMAS, S.; DA POZZO, A.; MASCIA, M.; VACCA, A.; RICCI, P. C.; MATARRESE, R. On the redox behaviour of glycerol at TiO₂ electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 16, n. 7, p. 2493–2502, 2012b.
- PANAGIOTOPOULOU, P.; ANTONIADOU, M.; KONDARIDES, D. I.; LIANOS, P. Aldol condensation products during photocatalytic oxidation of ethanol in a photoelectrochemical cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 100, n. 1–2, p. 124–132, 2010.
- PANG, Y. L.; LIM, S.; ONG, H. C.; CHONG, W. T. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 481, p. 127–142, 2014.
- PASCUAL, J.; CAMASSEL, J.; MATHIEU, H. Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂. **Physical Review B**, College Park, v. 18, n. 10, p. 5606–5614, 1978.
- PATERMARAKIS, G.; PAPANDREADIS, N. Study on the kinetics of growth of porous anodic Al₂O₃ films on Al metal. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 38, n. 15, p. 2351–2361, 1993.
- PERINI, J. A. L.; CARDOSO, J. C.; BRITO, J. F. de; ZANONI, M. V. B. Contribution of thin films of ZrO₂ on TiO₂ nanotubes electrodes applied in the photoelectrocatalytic CO₂ conversion. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxford, v. 25, p. 254–263, 2018.

- QIN, H.-L.; GU, G.-B.; LIU, S. Preparation of nitrogen-doped titania with visible-light activity and its application. **Comptes Rendus Chimie**, Paris, v. 11, n. 1–2, p. 95–100, 2008.
- QIN, Y.; ZHANG, J.; WANG, Y.; SHU, X.; YU, C.; CUI, J.; ZHENG, H.; ZHANG, Y.; WU, Y. Supercapacitive performance of electrochemically doped TiO₂ nanotube arrays decorated with Cu₂O nanoparticles. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 53, p. 47669–47675, 2016.
- QIN, Y. H.; YANG, H. H.; LV, R. L.; WANG, W. G.; WANG, C.W. TiO₂ nanotube arrays supported pd nanoparticles for ethanol electrooxidation in alkaline media. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 106, p. 372–377, 2013.
- RAHIM, S. A. N. Md.; LEE, C. S.; ABNISA, F.; AROUA, M. K.; DAUD, W. A. W.; COGNET, P.; PÉRÈS, Y. A review of recent developments on kinetics parameters for glycerol electrochemical conversion – a by-product of biodiesel. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 705, p. 135137, 2020.
- RATH, R.; KUMAR, P.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Recent advances, unsolved deficiencies, and future perspectives of hydrogen fuel cells in transportation and portable sectors. **International Journal of Energy Research**, Hoboken, v. 43, n. 15, p. 8931–8955, 2019.
- REGONINI, D.; JAROENWORALUCK, A.; STEVENS, R.; BOWEN, C. R. Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO₂ nanotubes: phase composition and chemical composition: effect of heat treatment on TiO₂ Nanotubes. **Surface and Interface Analysis**, Hoboken, v. 42, n. 3, p. 139–144, 2010.
- REYES-CORONADO, D.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E.; CAB, C.; DE COSS, R.; OSKAM, G. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, Bristol, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008.
- ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 50, n. 13, p. 2904–2939, 2011.
- SANTOS, V. P.; DEL COLLE, V.; BATISTA DE LIMA, R.; TREMILIOSI FILHO, G. FTIR study of the ethanol electrooxidation on pt(100) modified by osmium nanodeposits. **Langmuir**, Washington, v. 20, n. 25, p. 11064–11072, 2004.
- SATO, N. **Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes**. Amsterdam: Elsevier, 1998.
- SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, Berlin, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.
- SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014a.
- SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014b.

SHANKAR, K.; MOR, G. K.; PRAKASAM, H. E.; YORIYA, S.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. **Nanotechnology**, Bristol, v. 18, n. 6, p. 065707, 2007.

SHEN, S.; CHEN, J.; WANG, M.; SHENG, X.; CHEN, X.; FENG, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications. **Progress in Materials Science**, Oxford, v. 98, p. 299–385, 2018.

SILVA, D. D.; SÁNCHEZ-MONTES, I.; HAMMER, P.; AQUINO, J. M. On the supercapacitor performance of microwave heat treated self organized TiO₂ nanotubes: influence of the cathodic pre-treatment, water aging, and thermal oxide. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 245, p. 165–172, 2017.

SIVULA, K.; VAN DE KROL, R. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. **Nature Reviews Materials**, Berlin, v. 1, n. 2, p. 15010, 2016.

SONG, J.; ZHENG, M.; YUAN, X.; LI, Q.; WANG, F.; MA, L.; YOU, Y.; LIU, S.; LIU, P.; JIANG, D.; MA, L.; SHEN, W. Electrochemically induced Ti³⁺ auto-dopagem of TiO₂ nanotube arrays for improved photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Science**, New York, v. 52, n. 12, p. 6976–6986, 2017.

SUN, Y.; WANG, G.; YAN, K. TiO₂ nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 36, n. 24, p. 15502–15508, 2011.

TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. M.; ANTUNES, O. A. C. Transesterification of jatropha curcas oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. **Fuel**, Oxford, v. 87, n. 10–11, p. 2286–2295, 2008.

TIE, S. F.; TAN, C. W. A review of energy sources and energy management system in electric vehicles. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 20, p. 82–102, 2013.

TIROSH, S.; DITTRICH, T.; OFIR, A.; GRINIS, L.; ZABAN, A. Influence of ordering in porous TiO₂ layers on electron diffusion. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 33, p. 16165–16168, 2006.

TUROVA, N. Y. **The Chemistry of Metal Alkoxides**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2005.

WANG, H.; RUS, E.; ABRUÑA, H. D. New double-band-electrode channel flow differential electrochemical mass spectrometry cell: application for detecting product formation during methanol electrooxidation. **Analytical chemistry**, Washington, v. 82, n. 11, p. 4319–4324, 2010.

XIONG, L.-B.; LI, J.-L.; YANG, B.; YU, Y. Ti³⁺ in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application. **Journal of Nanomaterials**, London, v. 2012, p. 1–13, 2012.

XIU, Z.; GUO, M.; ZHAO, T.; PAN, K.; XING, Z.; LI, Z.; ZHOU, W. Recent advances in Ti³⁺ self-doped nanostructured TiO₂ visible light photocatalysts for environmental and energy applications. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 382, p. 123011, 2020.

- XU, Z.; YU, J.; LIU, G. Enhancement of ethanol electrooxidation on plasmonic Au/TiO₂ nanotube arrays. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 13, n. 11, p. 1260–1263, 2011.
- YADAV, P.; ATHANASSIADIS, D.; YACOUT, D. M. M.; TYSKLIND, M.; UPADHYAYULA, V. K. K. Environmental impact and environmental cost assessment of methanol production from wood biomass. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 265, p. 114990, 2020.
- YANG, Y.; HOFFMANN, M. R. Synthesis and stabilization of blue-black TiO₂ nanotube arrays for electrochemical oxidant generation and wastewater treatment. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 50, n. 21, p. 11888–11894, 2016.
- YANG, Y.; LIAO, J.; LI, Y.; CAO, X.; LI, N.; WANG, C.; LIN, S. Electrochemically self-doped hierarchical TiO₂ nanotube arrays for enhanced visible-light photoelectrochemical performance: an experimental and computational study. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 52, p. 46871–46878, 2016.
- YOUNG, Z. D.; HANSPAL, S.; DAVIS, R. J. Aldol condensation of acetaldehyde over titania, hydroxyapatite, and magnesia. **ACS Catalysis**, Washington, v. 6, n. 5, p. 3193–3202, 2016.
- YU, D.; ZHU, X.; XU, Z.; ZHONG, X.; GUI, Q.; SONG, Y.; ZHANG, S.; CHEN, X.; LI, D. Facile method to enhance the adhesion of TiO₂ nanotube arrays to Ti substrate. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 6, n. 11, p. 8001–8005, 2014.
- ZAKARIA, K.; MCKAY, M.; THIMMAPPA, R.; HASAN, M.; MAMLOUK, M.; SCOTT, K. Direct glycerol fuel cells: comparison with direct methanol and ethanol fuel cells. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 6, n. 9, p. 2578–2585, 2019.
- ZHAI, C.; ZHU, M.; BIN, D.; WANG, H.; DU, Y.; WANG, C.; YANG, P. Visible-light-assisted electrocatalytic oxidation of methanol using reduced graphene oxide modified Pt nanoflowers-TiO₂ nanotube arrays. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 6, n. 20, p. 17753–17761, 2014.
- ZHANG, C.; WANG, T.; LIU, X.; DING, Y. Cu-promoted Pt/activated carbon catalyst for glycerol oxidation to lactic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 424, p. 91–97, 2016.
- ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 19, p. 9613–9644, 2014.
- ZHANG, Z.; HEDHILI, M. N.; ZHU, H.; WANG, P. Electrochemical reduction induced auto-doping of Ti³⁺ for efficient water splitting performance on TiO₂ based photoelectrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 15, n. 37, p. 15637, 2013.
- ZHAO, W.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Quantitative online analysis of liquid-phase products of methanol oxidation in aqueous sulfuric acid solutions using electrospray ionization mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 82, n. 6, p. 2472–2479, 2010.

ZHENG, Q.; LEE, H. J.; LEE, J.; CHOI, W.; PARK, N. B.; LEE, C. Electrochromic titania nanotube arrays for the enhanced photocatalytic degradation of phenol and pharmaceutical compounds. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 249, p. 285–292, 2014.

ZHOU, H.; ZHANG, Y. Electrochemically self-doped TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, n. 11, p. 5626–5636, 2014.

ZHOU, X.; NGUYEN, N. T.; ÖZKAN, S.; SCHMUKI, P. Anodic TiO₂ nanotube layers: why does self-organized growth occur—a mini review. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 46, p. 157–162, 2014.