

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese e caracterização de materiais à base de titânia e titânia/sílica para  
aplicação em células solares e sensores eletroquímicos**

**TESE DE DOUTORADO**

**Marina Teixeira Laranjo**

Orientadora: Tania Maria Haas Costa

Co-Orientadora: Leliz Ticoná Arenas

Porto Alegre, Novembro de 2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Marina Teixeira Laranjo

**Síntese caracterização de materiais à base de titânia e titânia/sílica para  
aplicação em células solares e sensores eletroquímicos**

**TESE DE DOUTORADO**

Tese de doutorado elaborada sob a orientação da Profa. Dra. Tania Maria Haas Costa e co-orientação da Profa. Dra. Leliz Ticonas Arenas, apresentada no Instituto de Química como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Química.


Porto Alegre, Novembro de 2016

## DECLARAÇÃO

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre junho de 2011 e novembro de 2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Tania Maria Haas Costa e Co-orientação da Professora Doutora Leliz Ticonas Arenas. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

### Comissão Examinadora:


  
Prof. Dr. Silvio Buchner

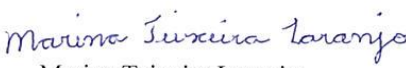
  
Prof. Dr. Michael Ramos Nunes

  
Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

  
Profa. Dra. Maria do Carmo Alves

  
Profa. Dra. Tania Maria Haas Costa

  
Profa. Dra. Leliz Ticonas Arenas

  
Marina Teixeira Laranjo

## Dedicatória

Ao meu maior amor Lara Laranjo Gomes! Por você tudo,  
sempre!

## **Agradecimentos**

Não posso deixar passar o meu eterno agradecimento a minha querida Orientadora Tania Maria Haas Costa e Co-orientadora Leliz Ticonas Arenas. Vocês foram muito mais que professoras, foram amigas e companheira da minha jornada acadêmica.

Ao Instituto de Química da UFRGS e ao Departamento de Química Inorgânica, essa grande Instituição que estudo e trabalho. Obrigada pelo apoio de todos os professores e colegas. Sem vocês não poderia completar essa etapa da minha jornada. Tenho muito orgulho de fazer parte dessa equipe. As colegas do setor onde trabalho Jéssica Pletsch e Graziela Martins da Silva.

Aos colegas e professores do Laboratório de Sólidos e Superfícies de todas as gerações, desde 2002, ano que ingressei no Laboratório. Em especial a Natália Ricardi, Franciele Morawski e Billy Nunes que me auxiliaram nos trabalhos desenvolvidos na Tese.

Aos professores Marcos Leite e Edilson Benvenuti pela grande contribuição para o desenvolvimento dessa Tese.

Aos meus familiares queridos pelo apoio e incentivo, em especial ao meu pai Mario e minha mãe Teresinha. Foram meu primeiro exemplo de vida e de conduta moral e que me fizeram a profissional de hoje. Meus irmãos Mario Júnior e Carolina que juntos crescemos e que a vida nos separou por caminhos e objetivos diferentes, mas que o coração e o amor fraternal nos mantem unidos. Minha querida vó Eva por me acompanhar na jornada da vida.

As queridas amigas Sandra e Débora que me acompanham desde o início nessa jornada.

E por fim o mais importante agradecimento, a família que escolhi ter. Ao meu marido Ricardo Gomes e a minha amada filha Lara.

## Trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na Tese

### Artigos Publicados

J Solid State Electrochem (2016) 20:1731–1741  
DOI 10.1007/s10008-016-3180-0



ORIGINAL PAPER

### **Influence of ball milling on textural and morphological properties of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> xerogel powders applied in photoanodes for solar cells**

Marina T. Laranjo<sup>1</sup> · Natália C. Ricardi<sup>1</sup> · Leliz T. Arenas<sup>1</sup> · Edilson V. Benvenutti<sup>1</sup> ·  
Matheus C. de Oliveira<sup>2</sup> · Silvio Buchner<sup>3,4</sup> · Marcos J. L. Santos<sup>2</sup> ·  
Tania Maria Haas Costa<sup>1,3</sup>

Received: 28 January 2016 / Revised: 8 March 2016 / Accepted: 13 March 2016 / Published online: 28 March 2016  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

J Sol-Gel Sci Technol (2014) 72:273–281  
DOI 10.1007/s10971-014-3341-5

ORIGINAL PAPER

### **TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained by sol–gel method and applied on dye sensitized solar cells**

Marina Teixeira Laranjo · Natalia Carminati Ricardi · Leliz Ticona Arenas ·  
Edilson Valmir Benvenutti · Matheus Costa de Oliveira · Marcos José Leite Santos ·  
Tania Maria Haas Costa

Received: 15 November 2013 / Accepted: 25 March 2014 / Published online: 2 April 2014  
© Springer Science+Business Media New York 2014

## Trabalhos publicados em eventos científicos

- 1) Laranjo, M. T.; Ricardi, N. C.; Buchner, S.; Santos, M. J. L.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H. Effect of Ball Milling on the Textural Properties of Nanostructured TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. In XIII Brazilian MRS Meeting, 2014, João Pessoa/PB, anais do XIII SBPMat. Pôster.
  
- 2) Ricardi N. C.; Laranjo M. T.; Oliveira, M. C.; Arenas, L. T.; Costa, T. M. H.; Santos, M. J. L.; Benvenuti, E. V. Obtaining mesoporous TiO<sub>2</sub> using chitosan as template. In: XII Brazilian MRS Meeting, 2013, Campos do Jordão/SP, A-P22. Pôster.
  
- 3) Laranjo, M. T.; Ricardi, N. C.; Oliveira, M. C.; Arenas, L. T.; Costa, T. M. H.; Santos, M. J. L.; Benvenuti, E. V. Effects of the catalyst HF on the properties of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> applied to Solar Cells. In: XII Brazilian MRS Meeting, 2013, Campos do Jordão/SP, A-P20. Pôster.
  
- 4) Laranjo, M. T.; Ricardi, N. C.; Benvenuti, E. V.; Santos, M. J. L.; Arenas, L. T.; Costa, T. M. H. Síntese de materiais híbridos porosos de titânia/quitosana visando aplicação em células solares. I Workshop em Materiais Híbridos Multifuncionais, 2013, Porto Alegre/RS. Pôster

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	01
2. OBJETIVOS .....	04
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	05
3.1 Materiais a base de titânia .....	05
3.2 Materiais de óxidos mistos titânia/sílica .....	08
3.3 Processo sol-gel .....	09
3.4 Células solares .....	11
3.4.1 Células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) .....	12
3.4.2 Parâmetros de cálculo das células solares sensibilizadas por corantes .....	13
3.5 Moagem em alta energia .....	16
3.6 Sensores eletroquímicos .....	18
3.7 Técnicas eletroquímicas .....	21
3.7.1 Voltametria cíclica .....	21
3.7.2 Cronoamperometria .....	22
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	23
4.1 Reagentes .....	23
4.2 Sínteses dos materiais de titânia e titânia/sílica .....	23
4.2.1 Síntese de xerogéis de titânia .....	24
4.2.2 Síntese de xerogéis de titânia/sílica .....	25
4.2.3 Síntese do material sílica/titânia-grafite .....	25
4.2.4 Imobilização de quitosana no material sílica/titânia-grafite .....	26
4.2.5 Imobilização de glutaraldeído no material QT5% .....	26
4.2.6 Imobilização da enzima tirosinase no material QT5%-Glut .....	27
4.3 Processamento dos materiais de titânia e titânia/sílica .....	27
4.3.1 Moagem em alta energia .....	27
4.3.2 Tratamentos térmicos dos materiais de titânia e titânia/sílica .....	28
4.4 Técnicas de caracterizações dos materiais .....	28



4.4.1	Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio .....	28
4.4.2	Absorção no ultravioleta e visível .....	28
4.4.3	Difração de Raios X .....	28
4.4.4	Análises de microscopia eletrônica de transmissão e varredura ..	29
4.4.5	Análise termogravimétrica .....	29
4.5	Aplicações dos materiais .....	30
4.5.1	Células solares sensibilizadas por corante .....	30
4.5.1.1	Montagem do dispositivo .....	30
4.5.1.2	Caracterização do dispositivo .....	31
4.5.2	Biossensor eletroquímico .....	32
4.5.2.1	Preparação do eletrodo de trabalho carbono cerâmico ....	32
4.5.2.2	Medidas eletroquímicas .....	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
5.1	Materiais de titânia/sílica obtidos pelo método sol-gel e aplicados em células solares sensibilizadas por corante .....	33
5.2	Influência da moagem de alta energia nas propriedades morfológicas e texturais de xerogéis de titânia e titânia/sílica aplicados para melhorar a eficiência de células solares tipo DSSC .....	46
5.3	Compósito carbono cerâmico sílica/titânia-grafite (Si/Ti-G), modificado com o biopolímero quitosana e enzima tirosinase e aplicado como biossensor eletroquímico para compostos fenólicos .....	65
6.	CONCLUSÕES .....	83
7.	TRABALHOS FUTUROS .....	85
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86

## ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS

LSS	Laboratório de Sólidos e Superfícies
TEOS	ortosilicato de tetraetila
TIPOT	isopropóxido de titânio
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ATG	Análise termogravimétrica
R	coeficiente de correlação linear
R <sup>a</sup>	coeficiente de correlação linear para a reta referente ao pico anódico
UV-Vis	Ultra-violeta e visível
v	velocidade de varredura
$\Delta E_p$	variação dos potenciais de pico
$\mu A$	microampère
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
ECS	eletrodo calomelano saturado
Glut	glutaraldeído
Ty	tirosinase
QT	quitosana
LD	limite de detecção
mV	milivolt
nm	nanômetro
Ton	tonelada
E <sub>p</sub>	potencial de pico
E <sub>pa</sub>	potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub>	potencial de pico catódico
i	intensidade de corrente
i <sub>pa</sub>	intensidade de corrente anódica
i <sub>pc</sub>	intensidade de corrente catódica
i <sub>pa</sub> /i <sub>pc</sub>	razão das correntes anódica e catódica
v <sup>1/2</sup>	raíz quadrada da velocidade de varredura

$\eta$	número de elétrons envolvidos no processo de oxirredução ou eficiência de conversão de elétrons
pH	potencial hidrogeniônico
DSSCs	células solares sensibilizadas por corante
Band gap	do inglês: intervalo de banda
IV	curva de potencial <i>versus</i> corrente
FF	fator de preenchimento
P <sub>máx</sub> ou P	potência máxima
IPCE	do inglês Incident photo conversion efficiency
V <sub>máx</sub> ou V	tensão máxima
I <sub>sc</sub>	curto circuito
A <sub>e</sub>	área eletroativa
JCPDS	Base de dados para padrões de difração de Raios X (Powder Diffraction Standards JCPDS 21-1272)

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura cristalina do dióxido de titânio: a) anatásio b) rutilo e c) brookita <sup>46</sup> .....	07
<b>Figura 2:</b> Esquema de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante <sup>60</sup> .....	12
<b>Figura 3:</b> Exemplo de curva IV e os parâmetros da cela <sup>61</sup> .....	14
<b>Figura 4:</b> Representação do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem <sup>21</sup> .....	17
<b>Figura 5:</b> Ilustração que representa o impacto entre as esferas e os pequenos compactos do pó <sup>20</sup> .....	17
<b>Figura 6:</b> Ilustração das moléculas de glutaraldeído, quitosana <sup>79</sup> e tirosinase <sup>80,81</sup> .....	20
<b>Figura 7:</b> Esquema das reações que ocorrem na superfície de um eletrodo eletrodo modificado com enzima Tirosinase. CF = compostos fenólicos e Ty= enzima tirosinase .....	21
<b>Figura 8:</b> Voltamograma cíclico obtido pela relação entre intensidade de corrente (i) e potencial (E) .....	22
<b>Figura 9:</b> Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos materiais (a) materiais não calcinados (b) materiais calcinados .....	34
<b>Figura 10:</b> Distribuição do diâmetro dos poros (a) materiais não calcinados (b) materiais calcinados, inserçãoTiO <sub>2</sub> A .....	36
<b>Figura 11:</b> Imagens de MEV para (a) Ti/Si, (b) Ti/Si-C, (c) Ti/Si-HCl e (d) Ti/Si-HCl-C. O valor da barra é 1 µm .....	38

<b>Figura 12:</b> Imagens de MET dos materiais (a) TiO <sub>2</sub> A-C (b) Ti/Si-C e (c) Ti/Si-HCl-C .....	39
<b>Figura 13:</b> Difractogramas de Raios X dos materiais (a) TiO <sub>2</sub> A-C, (b) Ti/Si-C e (c) Ti/Si-HCl-C .....	40
<b>Figura 14:</b> Espectros de absorção de refletância difusa de transição eletrônica indireta(a) e direta (b) (( $\alpha h\nu$ ) <sup>1/m</sup> vs. $h\nu$ ) estimativa de valores de energia dos materiais .....	42
<b>Figura 15:</b> Curva IV - corrente <i>versus</i> potencial dos materiais TiO <sub>2</sub> A-C, Ti/Si-HCl-C e Ti/Si-C .....	44
<b>Figura 16:</b> Espectros de eficiência na conversão dos fótons incidentes dos materiais TiO <sub>2</sub> A-C, Ti/Si-HCl-C e Ti/Si-C.....	45
<b>Figura 17:</b> Difractogramas de Raios X dos materiais TiO <sub>2</sub> -C, TiO <sub>2</sub> -C300, TiO <sub>2</sub> -C500. Inserção material TiO <sub>2</sub> , o valor da barra na inserção na Figura é 20 .....	47
<b>Figura 18:</b> Difractogramas de Raios X dos materiais Ti/Si-C, Ti/Si-C300 e Ti/Si-C500. Inserção material Ti/Si, o valor da barra na inserção na Figura é 50 .....	48
<b>Figura 19:</b> Difractogramas de Raios X do material de titânia em função da temperatura de calcinação, onde A representa os picos anatásio e R os picos rutilo....	50
<b>Figura 20:</b> Difractogramas de Raios X do material de titânia/sílica em função da temperatura de calcinação, onde A representa os picos anatásio e R os picos rutilo....	51
<b>Figura 21:</b> Espectros de Absorção no UV-Vis dos materiais de titânia e de titânia/sílica .....	52
<b>Figura 22:</b> Imagens de MET dos materiais de titânia, (a) TiO <sub>2</sub> -C, (b) TiO <sub>2</sub> -C300 e (c) TiO <sub>2</sub> -C500. O valor da barra na figura inserida em (b) é 5 nm .....	53

<b>Figura 23:</b> Imagens de MET dos materiais de titânia/sílica, (a) Ti/Si-C, (b) Ti/Si-C300 e (c) Ti/Si-C500. O valor da barra é 10 nm .....	54
<b>Figura 24:</b> Imagens de MEV dos materiais de titânia, (a) TiO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> -C, (c) TiO <sub>2</sub> -C300 e (d) TiO <sub>2</sub> -C500. O valor da barra é 10 µm. Magnificação de 5000x .	55
<b>Figura 25:</b> Imagens de MEV dos materiais de titânia/sílica, (a) Ti/Si, (b) Ti/Si-C, (c) Ti/Si-C300 e (d) Ti/Si-C500. O valor da barra é 2 µm. Magnificação de 5000x. ..	55
<b>Figura 26:</b> Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos materiais (a) titânia (b) titânia/sílica .....	58
<b>Figura 27:</b> Curva de distribuição de diâmetro dos poros dos materiais (a) titânia (b) titânia/sílica .....	60
<b>Figura 28:</b> Corrente <i>versus</i> curvas de potencial dos dispositivos dos materiais: TiO <sub>2</sub> -C, Ti/Si-C, TiO <sub>2</sub> -C300, Ti/Si-C300, TiO <sub>2</sub> -C500 e Ti/Si-C500 .....	61
<b>Figura 29:</b> Esquema mostrando a dispersão da luz através de camadas de TiO <sub>2</sub> e de Ti/Si-C .....	63
<b>Figura 30:</b> Espectros de eficiência na conversão dos fótons incidentes dos materiais de TiO <sub>2</sub> -C, Ti/Si-C, Ti/Si-C300, Ti/Si-C500, TiO <sub>2</sub> -C300 e TiO <sub>2</sub> -C500 .....	64
<b>Figura 31:</b> Isotermas de Adsorção e dessorção N <sub>2</sub> dos materiais Si/Ti-G, QT5%, QT10% e QT15% .....	65
<b>Figura 32:</b> Curva de distribuição do diâmetro de poros dos materiais Si/Ti-G e os materiais imobilizados com quitosana QT5%, QT10% e QT15% .....	67

<b>Figura 33:</b> Imagens de MEV dos materiais carbono cerâmicos (a) Si/Ti-G, (b) QT5%, (c) QT10% e (d) QT15%. A barra nas imagens corresponde a 1 $\mu\text{m}$ , foi aplicada uma magnificação de 4.000x .....	68
<b>Figura 34:</b> Curvas de análise termogravimétrica dos materiais Ti/Si-G, QT5%, QT10% e QT15% .....	69
<b>Figura 35:</b> Voltametria cíclica dos materiais antes e após a imobilização de QT realizada com velocidade de 20 $\text{mV s}^{-1}$ na presença de solução $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 $\text{mmol L}^{-1}$ .....	70
<b>Figura 36:</b> (a) Voltamograma cíclico para o eletrodo QT5% variando a velocidade de varredura de 10 a 100 $\text{mV s}^{-1}$ e (b) gráfico de $i_{\text{pa}}$ e $i_{\text{pc}}$ em função da raiz quadrada da velocidade de varredura .....	73
<b>Figura 37:</b> Isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ dos materiais QT5%, QT5%-Glut e QT5%-Ty .....	74
<b>Figura 38:</b> Curva de distribuição do diâmetro de poros dos materiais QT5%, QT5%-Glut e QT5%-Ty .....	76
<b>Figura 39:</b> Imagens de MEV dos materiais carbono cerâmicos (a) QT5%-Glut e (b) QT5%-Ty. A barra nas imagens corresponde a 1 $\mu\text{m}$ , foi aplicada uma magnificação de 4.000x .....	76
<b>Figura 40:</b> (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo QT5%-Ty na presença de diferentes concentrações de catecol e (b) Relação entre a concentração de catecol com a intensidade de corrente de pico anódico .....	77
<b>Figura 41:</b> (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo QT5%-Ty na presença de diferentes concentrações de pirogalol e (b) Relação entre a concentração de pirogalol com a intensidade de corrente de pico anódico .....	78

<b>Figura 42:</b> (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo QT5%-Ty na presença de diferentes concentrações de dopamina e (b) Relação entre a concentração de dopamina com a intensidade de corrente de pico anódico .....	79
<b>Figura 43:</b> Resposta cronoamperométrica ( $i$ vs $t$ ) para o eletrodo QT5%-Ty para adições sucessivas de 0,1 $\mu\text{mol.L}$ dos compostos fenólicos .....	80
<b>Figura 44:</b> Relação entre intensidade de corrente e concentração de catecol, pirogalol e dopamina .....	81



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela I:</b> Resumo dos parâmetros de síntese para os materiais de titânia e titânia/sílica .....	24
<b>Tabela II:</b> Área específica e volume dos poros dos materiais de titânia e titânia/sílica .....	37
<b>Tabela III:</b> Parâmetros elétricos obtidos dos materiais de titânia e titânia/sílica aplicados nas células solares sensibilizadas por corantes .....	44
<b>Tabela IV:</b> FWHM e tamanho de cristalito calculado a partir do pico (101) de difração de Raios X dos materiais de titânia e titânia/sílica .....	49
<b>Tabela V:</b> Área específica e volume de poros dos materiais de titânia e titânia/sílica .....	57
<b>Tabela VI:</b> Parâmetros elétricos dos dispositivos montados .....	62
<b>Tabela VII:</b> Área específica e volume de poros dos materiais Si/Ti-G, QT5%, QT10% e QT15% .....	66
<b>Tabela VIII:</b> Dados retirados das curvas termogravimétricas dos materiais Ti/Si-G, QT5%, QT10% e QT15%.....	69
<b>Tabela IX:</b> Parâmetros obtidos a partir da voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	72
<b>Tabela X:</b> Área específica e volume de poros dos materiais imobilizados no Si/Ti-G .....	75
<b>Tabela XI:</b> Dados de limite de detecção e sensibilidade do eletrodo QT5%-Ty para os analitos em estudo por cronoamperometria .....	82

## RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados pelo método sol-gel, usando HF e HCl como catalisadores, materiais de titânia e titânia/sílica planejados para se obter as porcentagens molares de 90% de titânia e 10% de sílica. Foram obtidos materiais homogeneamente policondensados titânia/sílica, mesoporosos, contendo a fase anatásio nanocristalina com *band gap* similar ao óxido de titânio. A fase anatásio mostrou-se estável até 1000°C no material titânia/sílica diferente da titânia onde a transformação para a fase rutilo ocorre a 700°C, possivelmente devido à presença da sílica dispersa na interface dos cristalitos. A utilização de moinho de bolas de alta energia nos materiais obtidos pelo método sol-gel foi uma excelente alternativa para melhorar a morfologia dos materiais titânia e titânia/sílica obtidos. Esses materiais sintetizados e processados apresentaram propriedades estruturais, texturais e morfológicas adequadas para a montagem de fotoanodos de células solares sensibilizadas por corante alcançando eficiência de até 5,5%.

Materiais compósitos a base de sílica/titânia (30/70%) e carbono grafite contendo diferentes quantidades de quitosana (5, 10 e 15 %) foram desenvolvidos. O material contendo 5% de quitosana apresentou melhor resposta eletroquímica e foi selecionado como matriz para a imobilização da enzima tirosinase. Esse material foi utilizado para preparar um eletrodo carbono cerâmico que foi aplicado como biossensor eletroquímico para determinação de espécies fenólicas como, dopamina, catecol e pirogácol, apresentando valores de limite de detecção e sensibilidade comparáveis ao da Literatura. Os materiais foram caracterizados por isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia ultravioleta e visível, análise termogravimétrica e difração de Raios X.

## ABSTRACT

In this work were synthesized by sol-gel method using HF and HCl as catalysts, titania and titania/silica materials planned to obtain the molar percentages of 90% titania and 10% silica. Polycondensed, homogeneous and mesoporous titania/silica materials were obtained, containing the nanocrystalline anatase phase with *band gap* similar to titania. The anatase phase was stable up to 1000 °C in the titania/silica material unlikely of titania that transforms to anatase at 700°C, possibly, due to the presence of silica dispersed at the interface of crystallites. The use of high energy ball milling in the materials obtained by sol-gel method was an excellent alternative to improve the morphology of the materials. Titania and titania / silica obtained.

The synthesized material showed suitable structural, textural and morphological properties for assembling of dye-sensitized solar cell photoanodes, achieving efficiency up to 5.5%. Composite materials based on silica/titania (30/70%) and carbon graphite containing different amounts of chitosan (5, 10 e 15%) were developed. The material containing 5% chitosan showed better electrochemical and was selected as a matrix for immobilization of the enzyme tyrosinase. This material was used to prepare a carbon ceramic electrode, which was applied as an electrochemical biosensor for the determination of phenolic species such as dopamine, catechol and pyrogallol, with detection threshold values and sensitivity comparable to the Literature. The materials were characterized by N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, ultraviolet and visible spectroscopy, thermal analysis and X-ray diffraction.

# 1. INTRODUÇÃO

Materiais mesoporosos de óxido de titânio com estrutura cristalina e alta área específica têm recebido atenção significativa na comunidade científica, devido a suas propriedades ópticas e eletrônicas. Estes materiais vêm sendo aplicados eficientemente em células fotovoltaicas<sup>1-3</sup>, fotocatalise<sup>4</sup>, sensores de gás<sup>5</sup>, construção de células solares sensibilizadas com corante (DSSCs)<sup>6</sup> e também na preparação de sensores eletroquímicos<sup>7</sup>. O sucesso nas aplicações do óxido de titânio poroso está fortemente relacionada com a fase do cristal, se anatásio ou rutilo, com o tamanho das partículas cristalinas, a área superficial específica e tamanho e distribuição de poros<sup>8,9</sup>. Existe uma dificuldade na preparação desses materiais porosos de titânia, pois a cristalização acarreta uma redução acentuada na porosidade e na área superficial, sendo um desafio a ser vencido.

Os materiais mesoporosos de titânia na forma de anatásio tem despertado considerável interesse na montagem de células solares DSSCs, pois têm demonstrado desempenho superior na conversão de energia que o dióxido de titânio comercial P25 da Degussa<sup>2</sup>. As vantagens principais dos materiais mesoporos de titânia são primeiramente que possuem maior capacidade de adsorção do corante sensibilizador e, portanto a coleta de luz é incrementada, e também por que facilita a difusão nos poros do eletrólito suporte<sup>10,11</sup>.

Outra maneira de aumentar a eficiência de conversão de luz em células DSSCs é a incorporação de outros óxidos como a sílica ao fotoanodo de óxido de titânio. Trabalhos recentes descrevem sistemas que utilizam partículas de sílica para melhorar a eficiência das células solares. A inserção de sílica na rede da titânia tem propiciado um aumento de área específica<sup>12</sup> e um maior espalhamento de luz na superfície, o que permite uma maior coleta de luz<sup>13</sup>. Embora, a maioria dos trabalhos usem nanopartículas de sílica comercial amorfa, recobertas com TiO<sub>2</sub><sup>14</sup>, o método sol-gel torna-se uma alternativa interessante para preparar óxidos mistos de titânia/sílica<sup>15</sup>. Através do método sol-gel é possível controlar as condições de síntese o que permite controlar as propriedades texturais e morfológicas de uma maneira simples e de baixo custo<sup>16</sup>. Um dos parâmetros mais importantes durante a síntese é a utilização de um catalisador, uma vez que afeta as propriedades morfológicas e texturais do xerogel, principalmente, do tamanho de poro e, conseqüentemente, área da superfície<sup>17</sup>. Entre todos os catalisadores ácidos o ácido clorídrico (HCl) e o ácido fluorídrico (HF) têm sido amplamente utilizados para se obter materiais micro e mesoporosos a base de sílica<sup>17,18</sup>,

respectivamente. Embora HF tenha sido usado previamente para a preparação de xerogéis de sílica, há poucos relatos na literatura que mostram a sua aplicação na síntese de sol-gel de titânia<sup>14,19</sup> e na sua influência nas propriedades texturais, sendo uma possibilidade a ser explorada.

Outra forma de controlar a morfologia e textura desses materiais é a moagem em alta energia. Esse é um método simples e eficaz para misturar óxidos<sup>20</sup> para se produzir nanocompósitos e para moer pós<sup>21</sup>. No caso de materiais a base de titânia essa técnica é utilizada para se obter materiais com partículas ultrafinas<sup>21</sup>. A aplicação de moagem de alta energia para a titânia obtida pelo método sol-gel e aplicada em DSSCs tem sido pouco explorada.

Os óxidos mistos titânia/sílica apresentam baixa condutividade elétrica, mas com a adição de pó de carbono (grafite)<sup>22</sup> é possível obter um material condutor, uma matriz de carbono cerâmico<sup>23</sup>. O eletrodo de carbono cerâmico (ECC) com a titânia incorporada em sua matriz, além de possuir as propriedades químicas desejáveis da titânia, que são importantes para modificação da superfície com grupos orgânicos, também possui a condutividade eletrônica que permite sua aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos autossuportados. Tais características tornam esses materiais atraentes para serem utilizados na imobilização de espécies mediadoras do processo de transferência de elétrons<sup>23</sup> e também se mostra promissor para a imobilização de enzimas<sup>24</sup>. O método sol-gel é uma excelente alternativa para sintetizar esses compósitos, pois possibilita um alto grau de dispersão dos componentes, permitindo obter materiais com propriedades físicas e texturais desejáveis para o desenvolvimento dos sensores eletroquímicos<sup>25,26</sup>. A presença da sílica na matriz do material carbono cerâmico confere rigidez ao biossensor e o componente de carbono contribui para a condutividade elétrica<sup>24</sup>. Existem poucos relatos na Literatura de eletrodos de carbono cerâmico com titânia<sup>27,28</sup>. Esse sistema é então uma alternativa interessante para preparar biossensores já que não encontramos na Literatura trabalhos de ECC com titânia aplicado como um biossensor.

Dentro desse contexto este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfície (LSS) e teve como proposta principal desenvolver materiais de titânia e de óxidos mistos titânia/sílica na proporção molar de 90% de titânia e 10% de sílica através do método sol-gel. Considerando as propriedades interessantes, e as várias possibilidades de aplicação

desses materiais e as colaborações do grupo de pesquisa (LSS) no Instituto de Química e Instituto de Física, surgiu a possibilidade de otimizar as propriedades estruturais, texturais e morfológicas para se aplicar esses materiais como fotoânodo em células solares. Para ampliar as possibilidades de aplicações dos óxidos mistos titânia/sílica um novo material foi sintetizado incorporando titânia 30 % em uma matriz de sílica para preparar um material carbono cerâmico. A inserção da titânia na matriz carbono cerâmica teve como objetivo principal facilitar a imobilização da enzima tirosinase, sendo possível assim obter-se um biossensor para determinação de compostos fenólicos. Assim, os objetivos são elencados.

## 2 OBJETIVOS

O Objetivo geral deste trabalho está inserido na proposta do Grupo de Química do Estado Sólido e Superfícies da UFRGS, estando centrado na síntese, caracterização, planejamento das propriedades de materiais porosos de titânia e titânia/sílica e exploração de aplicações específicas como em células solares sensibilizadas por corante e em biossensores eletroquímicos.

Os objetivos específicos incluem:

- Sintetizar óxido de titânio mesoporoso na forma de pós, usando o método sol-gel variando-se condições de síntese;
- Preparar materiais policondensados (óxidos mistos) mesoporosos a base de óxido de titânio e de silício;
- Caracterizar morfologicamente e estruturalmente os materiais sintetizados utilizando diferentes técnicas como análises térmicas, difração de Raios X, isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão;
- Relacionar as propriedades físico-químicas finais dos materiais sintetizados com as condições de síntese, visando controlar o processo para a obtenção de propriedades desejadas;
- Preparar, caracterizar e montar dispositivos com os materiais sintetizados, para serem aplicados em células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs);
- Preparar e caracterizar eletroquimicamente eletrodos carbono-cerâmicos para serem aplicados como sensores de substâncias de interesse.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Materiais a base de titânia

Em 1972, Fujishima e Honda descobriram o fenômeno da separação fotocatalítica da água usando um eletrodo de dióxido de titânio sob luz ultravioleta, desde então, numerosos estudos surgem para o desenvolvimento de materiais a base de titânia para aplicações em diversas áreas como dispositivos fotovoltaicos<sup>1-3</sup>, reações fotocatalíticas<sup>4</sup> e sensores de gás<sup>5,29</sup>. Recentemente materiais mesoporosos de óxido de titânio com estrutura cristalina e alta área específica têm recebido atenção significativa na comunidade científica, devido a suas propriedades ópticas e eletrônicas e aplicação em fotocatalise<sup>4</sup>. O sucesso nas aplicações do dióxido de titânio poroso está fortemente relacionado com a fase do cristal, com tamanho das partículas cristalinas, área superficial e tamanho e distribuição de poros<sup>7,8</sup>. O dióxido de titânio é um semicondutor com *band gap* entre 3 e 3,2 eV, que se situa na região do ultravioleta, permite que esses materiais apresentem propriedades ópticas interessantes. A inércia química confere fotoestabilidade e a baixa toxicidade possibilitam uma variedade de aplicações<sup>30,31</sup>. No conjunto dessas aplicações, destacam-se as células solares sensibilizadas por corante, pois são muito importantes como uma alternativa de baixo custo e baixo impacto ambiental durante a fabricação<sup>16,32</sup>.

Por outro lado, as propriedades químicas da superfície da titânia que contem sítios ácidos permitem a sua modificação com espécies eletroativas, possibilitando o desenvolvimento de sensores<sup>33</sup> e biossensores eletroquímico<sup>34</sup>. Devido a essa propriedade química esses materiais são muito explorados<sup>33</sup>.

A titânia pode ser preparada em forma de pó amorfo, cristais ou filmes. Os métodos de sínteses em fase líquida são mais vantajosos. As rotas de síntese mais comum para a titânia em fase líquida são: método de microemulsão<sup>35</sup>, método precipitação homogênea<sup>36,37</sup>, método hidrotérmico<sup>38</sup>, método solvotérmico<sup>39</sup>, processo eletroquímico<sup>40</sup> e método sol-gel<sup>41</sup>.

O método de microemulsão para obtenção de nanopartículas de titânia é um sistema termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis (água/óleo) estabilizados por um filme interfacial de tensoativos (surfactantes) que fornece um meio micro heterogêneo para a geração das nanopartículas<sup>35</sup>. O surfactante age como um controlador do tamanho da partícula



evitando a nucleação, crescimento e aglomeração. A estrutura formada é influenciada pelas propriedades físico-químicas dos componentes utilizados e da razão entre os componentes<sup>42</sup>.

O método de precipitação homogênea se baseia na formação de um precipitado a partir de uma solução homogênea onde ocorre uma transformação física (mudança pH ou temperatura, evaporação do solvente etc) ou um processo químico (adição de ácido, base ou um complexo). A formação do sólido em meio líquido se deve a dois processos: (1) nucleação e (2) crescimento e ou aglomeração das partículas<sup>36</sup>. No caso de materiais de titânia envolve a precipitação de hidróxidos de titânio pela adição de uma base (hidróxido de sódio ou amônio) na solução contendo titânio (tetracloreto de titânio, por exemplo)<sup>43</sup>.

O método hidrotérmico é utilizado para se obter óxidos nanoestruturados. No sistema hidrotérmico trabalha-se com altas pressões e altas temperaturas. Esse processo permite que o solvente permaneça no estado líquido em temperatura maior que a sua temperatura de ebulição, aumentando a solubilidade do precursor, mesmo que ainda amorfo<sup>38</sup>. Outra vantagem do método é que a temperatura de cristalização é mais baixa que a da cristalização por calcinação do material. Para obter-se a titânia parte-se do precursor isopropóxido de titânio (TIPO) ou tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) e soluções básicas de hidróxidos de sódio ou potássio ou soluções ácidas (ácido nítrico, ácido sulfúrico etc). Esse método é muito utilizado para a preparação de nanotubos e nanofibras de titânia<sup>31,44</sup>.

O método solvotérmico é uma variação do método hidrotérmico onde a síntese ocorre em meio não aquoso. A síntese de nanopartículas de óxido de metais em solvente orgânico (metanol, tolueno etc) possibilita o melhor entendimento e controle das etapas da síntese em nível molecular o que facilita a formação de nanomateriais com alta cristalinidade. O método baseia-se na dissolução de um precursor metálico em um solvente orgânico. Esse método é utilizado para se obter cristais de dióxido de titânio com morfologia de nanoesferas a nanofios<sup>31,45</sup>.

O método eletroquímico é utilizado para se obter filmes finos de titânia. Variando os parâmetros de eletrólise como potencial, densidade de corrente, temperatura, pH pode-se controlar as características desses filmes. Para se depositar titânia em forma de filme, utiliza-se tanto um potencial catódico ou anódico<sup>31</sup>.

O método sol-gel foi escolhido para o desenvolvimento dos trabalhos dessa Tese de Doutorado porque não utiliza temperatura elevada sendo mais adequado para evitar o crescimento das partículas e obter nanomateriais com morfologia adequada. A reação baseia-se em reações de polimerização inorgânica de um meio homogêneo (sol) formando partículas (gel) incluindo etapas de hidrólises de precursores de alcóxidos metálicos e possibilitando as policondensações, o que permite a preparação de óxidos mistos. O método é versátil, pois se podem controlar as condições de sínteses para conseguir o nanomaterial com características desejadas. Os materiais obtidos são homogêneos com fase metaestáveis, incluindo fases amorfas. Nesse caso, é necessário processo de calcinação ou processo hidrotérmico para se obter a cristalização dos óxidos formados<sup>17,31</sup>.

O dióxido de titânio apresenta três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita, representadas na Figura 1.

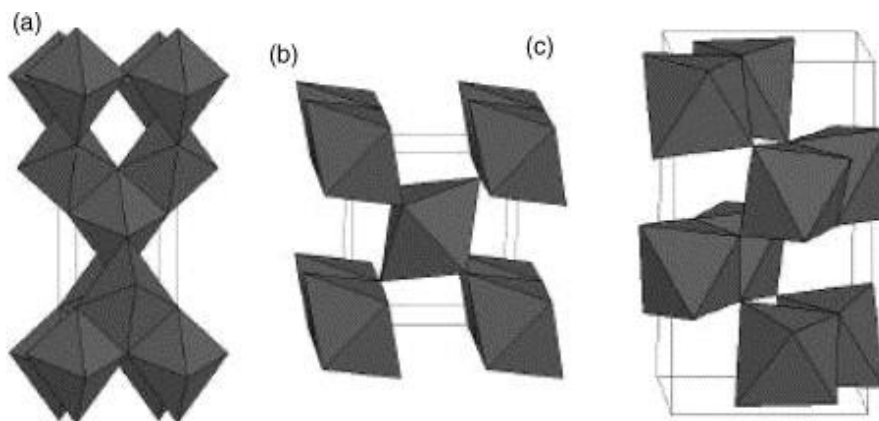


Figura 1: Estrutura cristalina do dióxido de titânio: a) anatásio b) rutilo e c) brookita<sup>46</sup>.

Entre as fases da titânia, a fase cristalina anatásio tem apresentado maior atividade fotocatalítica que a fase amorfa e a fase rutila<sup>47</sup> sendo essa fase cristalina empregada na construção de células solares sensibilizadas com corante. Nas formas rutilo e anatásio, os cristais são formados por cadeias de octaedros (TiO<sub>6</sub>) onde os átomos de titânio são coordenados a seis átomos de oxigênio e estes por sua vez ligam-se a três átomos de titânio. A outra forma polimorfa do dióxido de titânio é a brookita de mesma constituição química que o anatásio e rutilo, porém, cristaliza no sistema ortorrômbico<sup>48</sup>. Esses polimorfos se diferenciam

pelo comprimento e ângulos de suas ligações de Ti-O, assim como os diferentes arranjos dos octaedros de  $\text{TiO}_6$  na formação da rede cristalográfica.

### 3.2 Materiais de óxidos mistos titânia/sílica

Existem dois tipos de interação entre a titânia e a sílica: mistura física (com forças de interação fracas de Van der Waals) e quimicamente ligado (com formação de ligações Ti-O-Si)<sup>49</sup>. Quando a interação forte resulta em ligação química temos um novo material: óxido misto de titânia-sílica, com as propriedades físico-químicas e reatividade muito diferente de uma simples combinação individual das fases (mistura mecânica). Neste novo material temos a resistência mecânica e estabilidade térmica da sílica aliadas as propriedades químicas eletrônicas e ópticas da titânia. Para se formar esses óxidos mistos de titânia-sílica vários métodos são utilizados como reações de coprecipitação<sup>50,51</sup>, recobrimento de sílica na partícula cristalina de titânia<sup>30</sup> e recobrimento de titânia em uma camada de sílica<sup>14,52</sup>. O método sol-gel surge como uma alternativa interessante para preparar óxidos mistos homogêneos de titânia/sílica<sup>15</sup>, pois nesse método é possível controlar as condições de síntese o que permite controlar as propriedades texturais e morfológicas de uma maneira simples e de baixo custo<sup>16</sup>.

Existem várias aplicações para esses materiais como catalisadores em reações de fotocatalise<sup>49</sup>, como fotoânodo na conversão de luz em células DSSCs<sup>12</sup> ou como um dos componentes de um material condutor para ser aplicado como um compósito carbono cerâmico<sup>27</sup>. A inserção da sílica em materiais de titânia diminui o tamanho do cristalito da fase anatásio, aumenta a estabilidade térmica e as propriedades fotocatalíticas da fase anatase, aumenta a área específica, melhora as propriedades de adsorção e introduz a mesoporosidade ao novo material<sup>30</sup>. A inserção de sílica na fase da titânia tem propiciado um aumento de área específica<sup>12</sup> e um maior espalhamento de luz na superfície, o que permite uma maior coleta de luz<sup>13</sup> para as DSSC, quando aplicadas as DSSC. Os óxidos mistos titânia-sílica têm sido extensivamente usados como catalisadores e suporte de uma variedade de reações<sup>49</sup> devido as suas propriedades físico-química únicas em fotocatalise<sup>49</sup>. Os óxidos mistos titânia/sílica apresentam baixa condutividade elétrica, mas com a adição de um material condutor como pó de carbono (grafite)<sup>22</sup> pode-se atribuir propriedades de condutividade elétrica ampliando as aplicações do material. O compósito carbono cerâmico obtido apresenta além das

propriedades químicas desejáveis da titânia importantes para modificação da superfície com grupos orgânicos, também a condutividade eletrônica que permite sua aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos autossuportados.

### 3.3 Processo sol-gel

O processo sol-gel consiste em uma transição de sistema sol para um sistema gel, em que o sol é o termo utilizado para definir uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido e o termo gel define o sistema formado por uma estrutura rígida tridimensional de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeia polimérica (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios<sup>17,53</sup>.

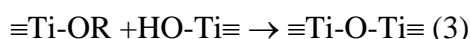
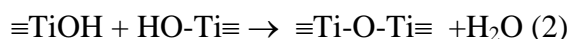
O método sol-gel, baseado em reações de hidrólise e condensação de sais inorgânicos ou precursores moleculares, como, por exemplo, os alcóxidos metálicos, é uma excelente estratégia para preparar óxidos metálicos, policondensados puros ou mistos de silício, titânio, alumínio etc<sup>17</sup>. Uma das vantagens desse método é a possibilidade de controlar as características físico-químicas dos materiais obtidos a partir das condições experimentais de síntese como área específica, volume de poros, tamanho e forma das partículas. O processo é dividido em duas etapas: hidrólise e condensação. Das duas etapas do processo a hidrólise é a mais conhecida<sup>17</sup>, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminar, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação simultâneas. Essas reações ocorrem na presença ou não de um catalisador<sup>53</sup>.

Para obtenção de materiais a base de titânia geralmente usa-se uma solução de tetra-alcóxido de titânio ( $Ti(OR)_4$ ), como exemplo isopropóxido de titânio (TIPO), em solvente orgânico como um álcool, e por reações de hidrólise (1) para a formação do sol,



seguido da condensação aquosa (2) dos grupos Ti-OH produzindo ligações Ti-O-Ti ou condensação alcoólica (3) onde R representa um grupo alquil. Essas reações de

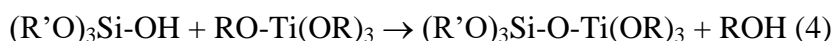
policondensação ocorrem simultaneamente levando a estruturação do sol formando um gel. Essa transformação é designada transição sol-gel<sup>54</sup>



Após secagem do gel, em condições brandas, um xerogel é formado. As reações químicas que ocorrem durante a formação sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final<sup>17</sup>. A cinética dessas reações é muito rápida, tornando-as de difícil compreensão. A base do conhecimento do método sol-gel se deve as reações envolvidas na produção de sílica, pois como essas reações tem a cinética mais lenta foram bastante estudadas. As reações para obter-se a titânia são parecidas com as reações para a produção de sílica, logo se pode deduzir que possuem mecanismo similar. Esse mecanismo baseia-se em substituições nucleofílicas que envolvem sucessivas adições nucleofílicas da molécula da água seguida por uma transferência de próton da molécula de água para o alcóxido (hidrólise) e remoção das espécies protonadas como álcool ou água<sup>17</sup>.

Ácidos ou bases podem ser usados como catalisadores para influenciar a cinética das reações de hidrólise e condensação e na estrutura do produto final. Ao adicionar ácidos ou bases na solução, ocorre a protonação dos grupos alcóxidos negativamente carregados, aumentando a polaridade da molécula. Desta maneira há produção de grupos mais fáceis de serem retirados e elimina-se a necessidade de ocorrer uma transferência de prótons da água para o alcóxido.

O método também é usado para obtenção de óxidos mistos de titânio, silício e/ou outros metais conforme exemplificado na reação abaixo<sup>17</sup>:



onde R pode ser H, Si ou um grupo alquil. Yoldas<sup>55</sup> argumenta que a reação (4) que é uma hetero condensação é mais rápida que a reação de homo condensação de silicatos logo

constituintes diferentes tendem a se tornar vizinhos como silício-oxigênio-titânio em vez de silício-oxigênio-silício nas reações de formação do xerogel.

### 3.4 Células solares

Nos dias de hoje, as células solares surgem como uma alternativa de fonte de energia renovável muito explorada. Essas células são dispositivos que convertem energia luminosa em energia elétrica através do efeito fotovoltaico, que consiste na geração de uma tensão ou corrente em um material sob exposição à luz. Esse efeito foi observado pela primeira vez em 1839, pelo cientista francês Alexandre-Edmond Becquerel<sup>56</sup>. Becquerel descobriu que placas de platinas cobertas com brometo de prata ou cloreto de prata e mergulhadas em um eletrólito, produziam uma foto-corrente quando expostas à luz. Em 1877 dois inventores americanos, W.G. Adams e R.E. Day desenvolveram o primeiro dispositivo sólido capaz de produzir eletricidade por exposição à luz usando as propriedades foto condutoras do selênio.

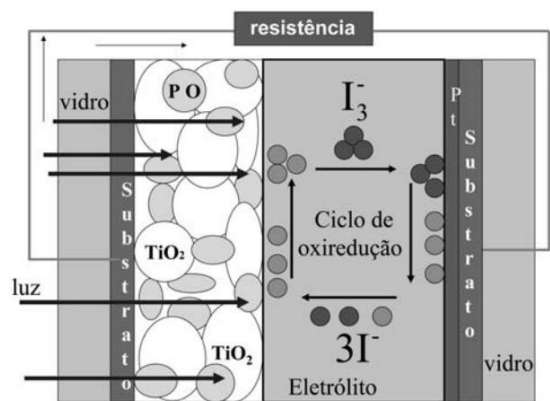
Os primeiros dispositivos fotovoltaicos foram estudados na década de 1950 e em 1954, os cientistas Darryl Chapin, Calvin Fuller e Gordon Pearson produziram a primeira célula solar de junção p-n de silício cristalino<sup>57</sup> com a evolução das pesquisas essas células chegaram a uma eficiência de 25% no final da década de 1990. Em 1991, o grupo de pesquisa do Prof. Michael Gratzel<sup>58</sup> iniciou o desenvolvimento de células sensibilizadas por corantes (CSSCs) ou como são mais conhecidas “Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs)”.

As células solares podem ser divididas em três gerações. A primeira geração é baseada em silício cristalino e têm um custo alto de produção e instalação, já as de segunda geração, têm um baixo custo, porém a eficiência dessas células ainda não tem um valor satisfatório que possa torná-las viáveis na substituição das células de silício cristalino. São feitas a partir de filmes finos de materiais amorfo, preparados por técnicas como deposição a vapor. Entre elas, destacam-se as de Si amorfo, CdTe e Cd-In-Ga-Se<sup>59</sup>. As células de terceira geração compreendem as tecnologias atuais, que estudam novos tipos de materiais para melhorar sua eficiência e diminuir o custo<sup>56</sup>. Essas células são conhecidas como células Tandem, células orgânicas, células solares sensibilizadas por corantes entre outras.

### 3.4.1 Células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs)

As células solares sensibilizadas por corantes também conhecidas como células solares de Gratzel foram primeiramente desenvolvida em 1991, por Michael Gratzel e O'Regan<sup>58</sup>. Essas células são compostas por dois eletrodos, um eletrodo simples que constitui de uma camada de um óxido transparente e semicondutor depositado sobre uma placa de vidro ou polímero condutor. Sobre o lado condutor dessa placa deposita-se uma camada fina de nanopartículas de titânia<sup>60</sup>. Esse vidro é então sinterizado para adquirir características de um semicondutor nanoporoso de elevada área de superfície. O dióxido de titânio depositado possui uma banda proibida grande (gap), sendo portanto, transparente a luz visível sendo necessário a utilização de um corante sensibilizador que é o elemento ativo da célula, ou seja, é o corante que irá absorver os fótons e gerar os elétrons através da sua oxidação, formando assim, o eletrodo negativo da célula. Os elétrons gerados no eletrodo negativo são injetados no óxido semicondutor e um par redox contido no eletrólito faz a redução do corante oxidado e é regenerado no contra eletrodo.

O outro eletrodo que é utilizado na montagem da célula é o contra eletrodo, que normalmente é formado por outra camada de um óxido transparente sobre um substrato de vidro e sobre esse substrato é depositado uma camada de catalisador, como a platina ou o grafite que será o eletrodo positivo da célula. Os dois eletrodos são colocados em contato por meio de um eletrólito líquido não aquoso ou polimérico, normalmente utiliza-se o iodeto/triiodeto ( $I^-/I_3^-$ ) em acetonitrila. A célula é selada para evitar vazamento do eletrólito, melhorar a sua estabilidade e para completar o circuito elétrico<sup>60</sup>.



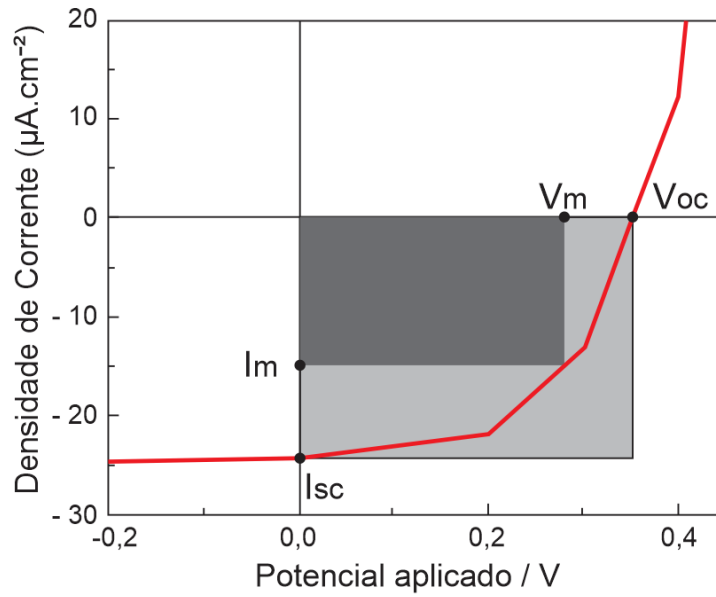
**Figura 2:** Esquema de funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante<sup>60</sup>.

O funcionamento da célula está exemplificado na Figura 2 onde a célula é exposta a luz solar, o corante absorve os fótons de luz gerados pelo sol, apresentando energia menor que 3,2 eV (~380nm). O dióxido de titânio por ser transparente e possuir uma banda proibida de 3,2 eV, necessita de luz ultravioleta para gerar pares de elétrons-buracos. Para facilitar o processo deposita-se corante que absorve a luz na sua cor específica (variando a cor de incolor até preto) sobre a superfície porosa de titânia. Assim o dióxido de titânio e o corante, possuem o mesmo nível de energia de Fermi<sup>60</sup>. Os elétrons que estão no corante ou pigmento orgânico (PO) podem ser excitados e injetados na banda de condução do titânio. Neste processo surgem buracos nas moléculas de corante que são rapidamente preenchidos por íons de iodo que estão no eletrólito. Os íons de iodos (I/iodeto) são convertidos a  $I_3^-$  (triiodeto) ao preencherem os buracos. O processo inverso ocorre no eletrodo positivo, quando recebem elétrons que completam o ciclo através do circuito externo.

### 3.4.2 Parâmetros de cálculo das células solares sensibilizadas por corantes

Os parâmetros elétricos de uma célula solar podem ser obtidos através de uma curva de corrente *versus* potencial (*IV*) conforme mostra a Figura 3. A curva *IV* mostra as combinações possíveis de corrente e voltagem obtidas em um circuito. Essa caracterização é importante para estudar e comparar os diferentes dispositivos. Os parâmetros obtidos que ajudam nos cálculos da eficiência das células são: potência máxima (em Watts) gerada pelo dispositivo ( $P_{m\acute{a}x}$  ou  $P_m$ ), fator de preenchimento (FF), eficiência de conversão de fótons em elétrons ( $\eta$ ) e IPCE (*Incident Photon Conversion Efficiency*). Uma célula solar produz o máximo de fotocorrente quando não houver diferença de potencial no circuito, ou seja em condições de curto circuito ( $I_{sc}$ ). A voltagem máxima é obtida quando a corrente é zero, sendo chamada de potencial de circuito aberto ( $V_{oc}$ ). Na curva *IV* da Figura 3 estão indicados a tensão máxima ( $V_{m\acute{a}x}$  ou  $V_m$ ), e a corrente máxima ( $I_{m\acute{a}x}$  ou  $I_m$ ) que a célula pode oferecer.





**Figura 3:** Exemplo de curva IV e os parâmetros da célula<sup>61</sup>.

Todos os parâmetros são calculados com auxílio de equações e gráfico da Figura 3. A potência máxima é obtida através da Equação 1.

$$P = V_{oc} \times I_{sc} \quad (\text{Equação 1})$$

a potência real  $P_{m\acute{a}x}$  produzida pela célula é facilmente obtida através da Equação 2

$$P_{m\acute{a}x} = V_m \times I_m \quad (\text{Equação 2})$$

Em condições de circuito aberto toda a corrente elétrica gerada pela luz passa através do diodo. O potencial de circuito aberto é definido pela Equação 3.

$$V_{oc} = \frac{K_B T}{e} \ln \left[ \left( \frac{I_L}{I_0} \right) + 1 \right] \quad (\text{Equação 3})$$

Ambas,  $I_L$  e  $I_0$  (intensidade de luz incidente) dependem da estrutura do dispositivo, entretanto é o valor de  $I_0$  que determina o potencial de circuito aberto em dispositivos práticos.<sup>62</sup>

A potência máxima,  $P_{m\acute{a}x}$ , produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala à resistência interna da célula solar, ou seja, o produto de corrente *versus* potencial é máximo, logo este ponto corresponde a corrente máxima ( $I_m$ ) e o potencial máximo ( $V_m$ ).

O fator de forma (FF) Equação 4 é a razão entre potência produzida pela célula solar e a potência teórica,  $P_{th}$  quanto mais à curva *IV* (Figura 3) se aproxima da forma retangular, maior é a potência máxima e eficiência<sup>62</sup>. Quanto mais essa razão se aproximar de 1 ( $FF < 1$ ) mais eficiente será o dispositivo fotovoltaico, pois o FF está relacionando à eficiência da célula de acordo com a Equação 6. Uma das principais causas da diminuição do FF é o aumento das resistências em série presentes em uma célula solar.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (\text{Equação 4})$$

$\eta$  é a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade para uma célula solar e é definida como potência gerada no ponto máximo,  $P_{m\acute{a}x}$ , em condições padrão definida, dividida pela potência da radiação incidente, Equação 5. À 25°C as condições mais frequentes são irradiação 100 mW cm<sup>-2</sup>, espectro de referência AM 1.5.

$$\eta = \left( \frac{P_{max}}{\text{Irradi\~{a}ncia} \times \text{\c{a}rea}} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 5})$$

ou

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{inc}} \quad (\text{Equação 6})$$

O IPCE (Equação 7) é a medida espectral da eficiência de conversão do dispositivo, ou seja, é a razão do número de cargas foto geradas pelo número de fótons incidentes. Através dessa medida, pode-se analisar em que região do espectro o dispositivo é mais eficiente e se a geração de fotocorrente ocorre na mesma região espectral do espectro de absorção da camada ativa.

$$IPCE = \frac{hc}{e} \frac{J_{SC}}{\lambda I_0(\lambda)} \quad (\text{Equação 7})$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $e$  é a carga elementar do elétron,  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente e  $I_0(\lambda)$  é a irradiância espectral.

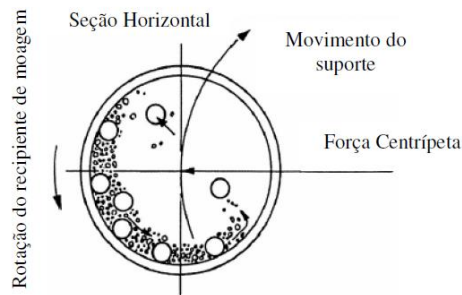
### 3.5 Moagem em Alta Energia

A moagem em alta energia é um método simples e eficaz para se produzir compósitos nanoestruturados a partir de misturas<sup>20</sup> e para a moagem de pós<sup>21</sup>. A técnica vem sendo estudada desde os anos 60<sup>21,63</sup>. Vários materiais podem ser moídos como exemplo, metais puros, ligas, materiais refratários, carbetos, nitretos e óxidos<sup>21</sup>. No caso de materiais a base de titânia e sílica, a técnica é muito utilizada para obter compósitos com partículas ultrafinas para diversas aplicações como em fotocatalise<sup>64</sup>, misturar óxidos para formar um óxido misto<sup>65</sup>, preparar pastas para a montagem de células solares sensibilizadas por corantes<sup>66</sup>, etc.

As superfícies das partículas cerâmicas possuem maior energia e, por isso, tendem a se aglomerar através de forças de Van der Waals no sentido de reduzir essa energia. Os aglomerados impedem a homogeneização do empacotamento dos materiais. Uma eficiente técnica para eliminar esses aglomerados e agregados é a técnica de moagem a alta energia usando moinhos. Essa técnica utiliza corpos moedores que podem ser de diversos tipos como, por exemplo, barras, bolas, cilindros curtos, etc. Os moedores dos moinhos podem se movimentar através da ação rotativa, vibratória ou planetária<sup>21</sup>.

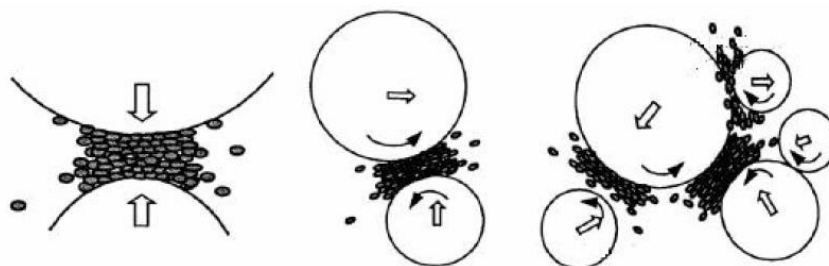
Neste trabalho foi utilizado o moinho de bola planetário com pote cilíndrico de alumina com esferas de alumina. No moinho planetário, o pote de moagem (cilindro) é preso

a um disco rotativo que se desloca em trajetória circular ao redor do eixo do disco. Simultaneamente, o pote de moagem gira em torno do próprio eixo, no sentido contrário ao da rotação do disco, como planetas ao redor do sol, como ilustra a Figura 4<sup>21</sup>. Esse modelo de moinho é muito utilizado, pois tem capacidade de moer pequenas quantidades de pó a cada moagem.



**Figura 4:** Representação do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem<sup>21</sup>.

As esferas durante o processo de moagem se movimentam de um lado para o outro conforme ilustrado na Figura 5<sup>20</sup>. Esse movimento leva a ocorrência de mecanismos de fricção e de impacto. O moinho pode suportar cilindros moedores, que podem ser de ágata, nitreto de silício, alumina, aço inoxidável, etc. As esferas também podem ser desses mesmos materiais<sup>21</sup>.



**Figura 5:** Ilustração que representa o impacto entre as esferas e os pequenos compactos do pó<sup>20</sup>.

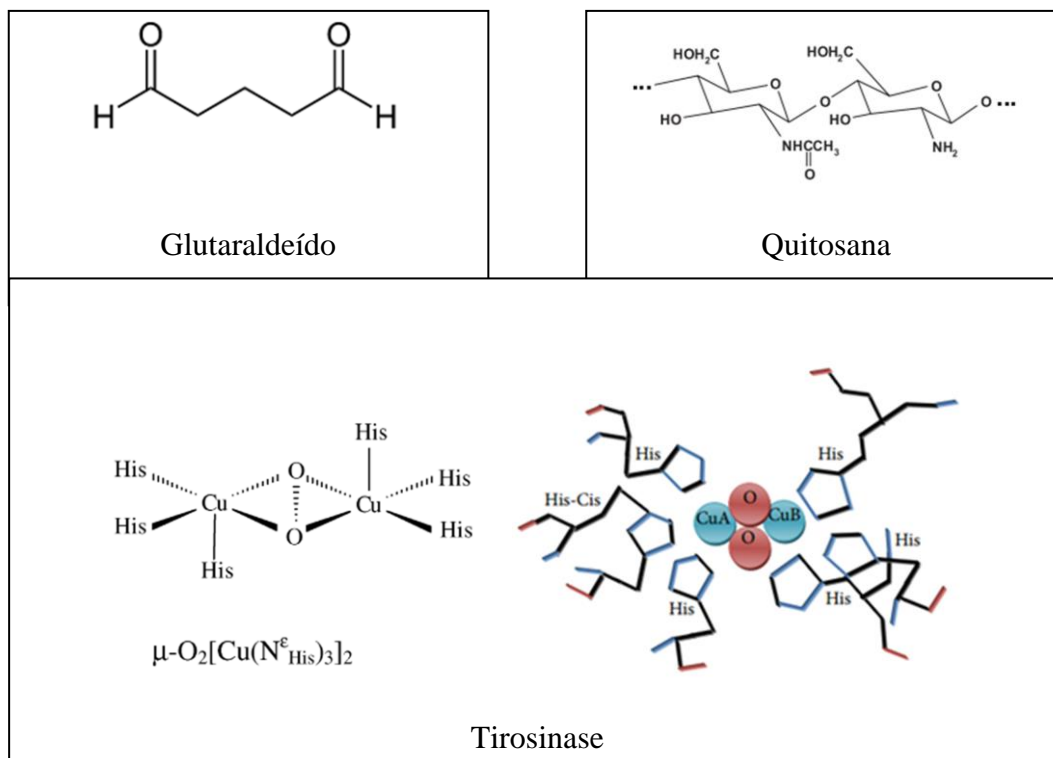
Durante o processo de moagem a alta energia alguns parâmetros são importantes para a obtenção do produto final como: tempo de moagem, temperatura, velocidade, relação massa da bola massa do pó, tamanho e distribuição das esferas de moagem e meio de moagem (moagem seca ou úmida). A obtenção de partículas ultrafinas é uma operação crítica, pois quanto menor as partículas se tornam, diminui a probabilidade de serem atingidas pelos corpos moedores e tendem a se aglomerar devido à energia livre das superfícies recém formadas<sup>21</sup>. Quanto maior for a velocidade maior será a energia aplicada na moagem do pó, com altas velocidades pode-se aumentar a temperatura do sistema. Em alguns casos, esse aumento de temperatura é benéfico quando se deseja promover difusão, homogeneização ou formação de ligas. Em outros casos, é indesejável, pois pode contaminar o pó, provocar o crescimento do tamanho médio dos cristais, formação de fases indesejáveis e até mesmo a amorfização de pós cristalinos<sup>21</sup>.

### **3.6 Sensores eletroquímicos**

Um sensor eletroquímico é definido como um dispositivo que permite o reconhecimento de um elemento usando um transdutor de sinal. No caso de um sensor eletroquímico, o eletrodo é utilizado como elemento transdutor<sup>67</sup>. A interação eletroquímica entre analito e eletrodo caracteriza os sensores eletroquímicos e esta pode ser eletricamente estimulada ou ocorrer espontaneamente<sup>67</sup>. Os sensores eletroquímicos destacam-se em relação aos métodos clássicos de análise por terem sensibilidade, permitindo a determinação de analitos em nível de  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , seletividade, uma vez que se pode modular as propriedades dos eletrodos e potenciais de trabalho, fácil manuseio e requer pouca infraestrutura para a realização das análises<sup>68</sup>. A construção de eletrodos de carbono cerâmico (ECC) teve um grande desenvolvimento na última década<sup>23,69,70</sup>. Para a construção desses materiais pode-se utilizar uma matriz de sílica obtida pelo método sol-gel misturada com o pó de carbono, grafite<sup>71</sup>. Materiais porosos como a sílica possuem alta área específica com uma grande superfície ativa o que possibilita um aumento na sensibilidade e velocidades das reações eletroquímicas, no entanto, esses materiais não são bons condutores de eletricidade. Para solucionar essa desvantagem do uso desses materiais mesoporosos, adiciona-se um material com alta condutividade como o carbono. Os primeiros eletrodos obtidos por essa técnica foram propostos por Lev e colaboradores<sup>72</sup> em 1994 e desde então esses novos eletrodos de

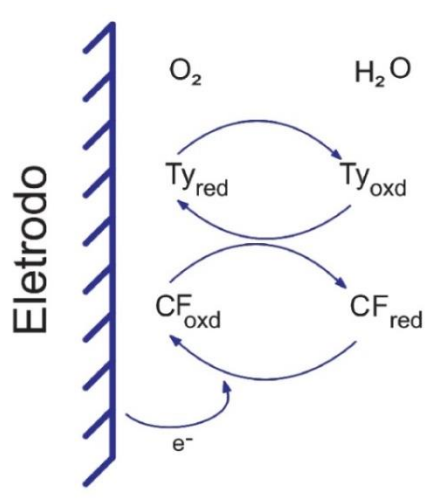
carbono cerâmicos têm sido muito utilizados<sup>72</sup>. Existe a possibilidade de aumentar as aplicações dos ECC como sensores eletroquímicos. Uma das maneiras é a modificação desses materiais usando-se espécies mediadoras de elétrons como enzimas<sup>7</sup>, complexos inorgânicos e orgânicos<sup>71</sup> e entre outros. Esses mediadores facilitam o processo de transferência de elétrons, diminuindo os potenciais de picos voltamétricos, favorecendo a sensibilidade e a seletividades desses eletrodos<sup>71</sup>. Destaca-se como alternativa de melhoramento desses eletrodos a incorporação de óxidos metálicos<sup>23</sup> (tal como óxido de titânio) no carbono cerâmico visando reduzir a resistência apresentada pela sílica<sup>28</sup> e facilitar a funcionalização devido à presença dos sítios ácidos<sup>27,28</sup>. Na Literatura existem poucos trabalhos sobre esses materiais.

Uma aplicação interessante para os compósitos de carbono cerâmico é sua utilização como um biossensor. Um biossensor eletroquímico é definido como um dispositivo que combina a especificidade de um elemento biológico ativo, como as enzimas para um determinado analito ou substrato, com a sensibilidade de um transdutor, que converte o sinal biológico produzido em um sinal elétrico<sup>73</sup>. A enzima tirosinase tem sido amplamente estudada na preparação de biossensores eletroquímicos para o uso na determinação de compostos fenólicos em amostras biológicas, alimentos e amostras ambientais<sup>7,74,75</sup>. Para a imobilização da tirosinase no biossensor eletroquímico é necessário ativar a superfície do suporte com glutaraldeído. Após a ativação, a imobilização da tirosinase pode ser obtida através de ligações covalentes dos grupos carbonilas do glutaraldeído com os grupos NH<sub>2</sub> da enzima<sup>76</sup>. Por outro lado, para facilitar ainda mais a imobilização e a estabilização da enzima, pode-se utilizar também o biopolímero quitosana (QT)<sup>77</sup>, que é biocompatível, como um componente do suporte. A QT possui hidroxilas e também grupos amino que em meio ácido são protonados com facilidade permitindo a ligação suporte/glutaraldeído/enzima. Atualmente, usa-se a QT para preparar materiais híbridos ou compósitos com propriedades texturais adequadas como área superficial e diâmetro de poros na faixa dos mesoporos para poder ampliar o uso desses materiais como sensores eletroquímicos<sup>78</sup>. A Figura 6 ilustra as moléculas de glutaraldeído e quitosana e utilizadas na imobilização de enzimas, como por exemplo, a tirosinase.



**Figura 6:** Ilustração das moléculas de glutaraldeído, quitosana<sup>79</sup> e tirosinase<sup>80,81</sup>.

Os biossensores eletroquímicos à base da enzima tirosinase são comumente utilizados para a determinação de compostos fenólicos<sup>82</sup>. Esta enzima contém cobre-oxidases que confere à proteína a capacidade de catalisar a oxidação de fenóis a o-quinonas consumindo oxigênio. Na Figura 7 é apresentado um esquema simplificado das reações que acontecem na superfície do eletrodo. Inicialmente, as moléculas da enzima na superfície do eletrodo são oxidadas pelo oxigênio, sendo em seguida reduzidas pelos compostos fenólicos. Durante esta última reação, os fenóis são convertidos por oxidação em quinonas e/ou radicais livres, e esses produtos, sequencialmente são novamente reduzidos eletroquimicamente a fenóis<sup>83</sup>.



**Figura 7:** Esquema das reações que ocorrem na superfície de um eletrodo modificado com enzima Tirosinase. CF = compostos fenólicos e Ty= enzima tirosinase.

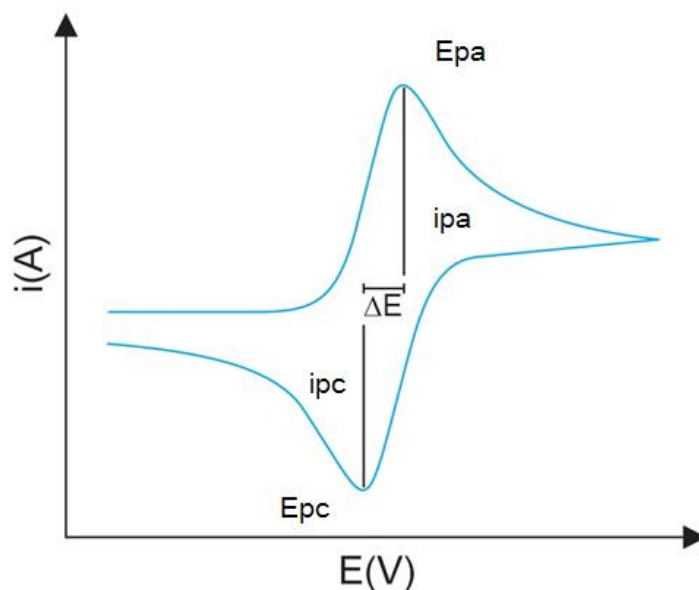
### 3.7 Técnicas eletroquímicas

#### 3.7.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica que envolve uma varredura onde o potencial varia linearmente com o tempo, em uma velocidade pré-determinada, enquanto a corrente é medida. Essa técnica tem caráter quantitativo e qualitativo do processo de oxirredução e é usada como importante fonte de informações sobre esse processo. Também se podem ter informações sobre os processos adsorção da superfície, mecanismo de transferência de elétrons nos eletrodos entre outros<sup>84</sup>.

Na Figura 8 pode-se observar uma ilustração que exemplifica a resposta obtida da análise por voltametria cíclica onde mostra um voltamograma típico obtido da relação de intensidade de corrente ( $i$ ) com o potencial ( $E$ ). Desse voltamograma, obtêm-se parâmetros importantes como a razão entre as correntes dos picos anódico e catódico ( $i_{pa}/i_{pc}$ ) e a separação dos potenciais de picos ( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ )<sup>85</sup>.





**Figura 8:** Voltamograma cíclico obtido pela relação entre intensidade de corrente ( $i$ ) e potencial ( $E$ ).

Em sistemas eletroquimicamente reversíveis, a relação  $i_{pa}/i_{pc}$  é igual a 1 e a separação entre os potenciais de pico ( $\Delta E_p$ ) é  $59/n$  mV, onde  $n$  é o número de elétrons envolvido na semi-reação. Essa separação de picos se mantém constante com o aumento da velocidade de varredura. Os voltamogramas cíclicos reversíveis são obtidos apenas quando as espécies oxidadas e reduzidas são estáveis e a cinética da reação é rápida. Para valores maiores que 1 de  $i_{pa}/i_{pc}$  e um aumento no  $\Delta E_p$  com a velocidade de varredura são indicativos que o processo de transferência de elétrons no eletrodo é lento<sup>67</sup>.

### 3.7.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é um método eletroanalítico onde a magnitude da corrente elétrica, é medida em função do tempo, no qual o processo começa com um pulso de corrente em um potencial determinado. A cronoamperometria a potencial constante mede a corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do tempo onde no potencial fixo ocorre a reação redox do substrato de interesse. Se a corrente observada apresentar uma correlação linear com a concentração do analito, tal eletrodo pode ser utilizado como um sensor amperométrico<sup>67</sup>.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes

Reagentes	Procedência	Pureza
Ortosilicato de tetraetila (TEOS)	Sigma-Aldrich	98%
Etanol	Merck	p.a.
Ácido Fluorídrico	Synth	40%
Ácido Clorídrico	Merck	37% (p.a.)
Isopropóxido de titânio (TIPO)	Across	98%
Hidróxido de sódio	F. Maia	p.a.
Quitosana	Sigma-Aldrich	Baixo peso molecular
Grafite em pó	Sigma-Aldrich	99,99%
Ácido hexacloroplatínico	Solaronix	
Acetona	Merck	p.a.
cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) -ruthenium (II)	Sigma-Aldrich	95%
Cloreto de Potássio	Vetec	p.a.
Tirosinase	Sigma Aldrich	31130 Umg <sup>-1</sup>
Glutaraldeído	Sigma Aldrich	Solução aquosa 25%

### 4.2 Sínteses dos materiais de titânia e titânia/sílica

Os xerogéis foram preparados pelo método sol-gel variando-se as quantidades dos reagentes conforme é descrito abaixo e resumido na Tabela I.

**Tabela I:** Resumo dos parâmetros de síntese para os materiais de titânia e titânia/sílica

Materiais	TIPOT (mL)	TEOS (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)	Catalisador (mL)		Etanol (mL)	Grafite (g)
				HF	HCl		
TiO <sub>2</sub> A	3,1	-	0,72	0,1	-	20	-
TiO <sub>2</sub>	13	-	-	0,1	-	12	-
Ti/Si	13	1,1	-	0,1	-	12	-
Ti/Si-HCl	13	1,1	-	-	0,1	12	-
Si/Ti-G	2	5	6	HF/HCl (2:1) 26 gotas		7	0,94

#### 4.2.1 Síntese de xerogéis de titânia

Um xerogel de titânia foi sintetizado de acordo com o seguinte procedimento: Dissolveu-se 10 mmol (3,1 mL) de isopropóxido de titânio (TIPOT) (Across, 98 %) em 20 mL de etanol (Merck, p.a.), sob agitação vigorosa durante uma hora à temperatura ambiente. Depois disso, foi adicionada uma solução contendo 40 mmol (0,72 mL) de água e 0,1 mL de ácido fluorídrico (HF) (Synth, 40%). A mistura foi agitada vigorosamente durante quinze minutos num béquer à temperatura ambiente e deixada para gelificar e secar por 20 dias. O xerogel resultante foi moído num almofariz de ágata e este material foi chamado de TiO<sub>2</sub>A. Com o intuito de obter o dióxido de titânio anatásio, parte do material foi calcinado a 550 °C durante 4 horas e este material foi chamado TiO<sub>2</sub>A-C. A síntese foi realizada em triplicata.

Um xerogel de titânia foi sintetizado de acordo com o seguinte procedimento: Dissolveu-se em 10 mL de etanol (Merck p.a.) em 43 mmol (13,0 mL) de TIPOT, sob agitação vigorosa durante 30 min à temperatura ambiente. Depois disso, adicionou-se uma solução contendo 2 mL de etanol e 0,1 mL de HF. A mistura foi agitada vigorosa durante 15 min, à temperatura ambiente e deixou-se para gelificação e secagem por 20 dias. O xerogel resultante foi moído num almofariz de ágata. A síntese foi realizada em triplicata em

temperatura ambiente. Este material foi chamado de  $\text{TiO}_2$ . Com o intuito de se obter titânia na fase anatásio, parte do material foi calcinado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas e nomeado  $\text{TiO}_2\text{-C}$ . A essa síntese de titânia não foi adicionada água.

#### **4.2.2 Síntese de xerogéis de titânia/sílica**

Dois materiais diferentes de titânia/sílica (90,10%) foram preparados pelo método sol-gel, em temperatura ambiente, variando-se apenas o catalisador, de acordo com o seguinte procedimento: Em primeiro, 5 mmol (1,1 mL) de ortossilicato de tetraetila (TEOS) (Sigma-Aldrich, 98%) foi dissolvido em 10 mL de etanol (Merck p.a.), a mistura foi agitada durante 30 min à temperatura ambiente, após foi adicionado 43 mmol (13,0 mL) de isopropóxido de titânio (TIPO) (Across, 98%) sob agitação. O primeiro material foi obtido por adição dos 0,1 mL de ácido fluorídrico (HF) (Synth, 40%) em 2 mL de solução de etanol (Merck p.a.) à primeira solução de TEOS. O segundo material foi obtido adicionando 0,1 mL de ácido clorídrico (HCl) (Merck, 37%) em 2 mL de solução de etanol na solução de TEOS. Os dois sólidos resultantes foram armazenados durante 15 dias, até a formação do xerogel. As sínteses foram realizadas em triplicata em pequenas quantidades, fazendo que o volume total de síntese não fosse superior a 26 mL para a manutenção de um volume constante para o processo de gelificação. Este cuidado garante que as propriedades texturais e morfológicas não se alterem e se obtenha uma quantidade apropriada do produto, suficiente para realizar todas as caracterizações. O xerogel titânia/sílica preparado usando HF como catalisador foi chamado Ti/Si e o xerogel preparado com HCl como catalisador foi chamado Ti/Si-HCl. Estes materiais foram moídos num almofariz de ágata e uma parte do material foi submetida a tratamento térmico a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas e foram chamados Ti/Si-C e Ti/Si-HCl-C, respectivamente.

#### **4.2.3 Síntese do material sílica/titânia-grafite**

O material carbono cerâmico sílica/titânia-grafite (Si/Ti-G) que será chamado a partir de agora Si/Ti-G foi sintetizado pelo método sol-gel, de acordo com o seguinte procedimento: primeiro foi realizada a hidrólise do TEOS. Dissolveu-se 5 mL de TEOS em 7 mL de etanol (Merck, p.a.) em seguida foram adicionados 6 mL de água destilada e 4 gotas de HCl

concentrado. A solução foi mantida sob agitação magnética durante 1 hora. Após a agitação, adicionou-se 2 mL de TIPOT nessa solução e foi levada a banho de ultrassom por 5 minutos. Após isso, e sob agitação magnética, adicionou-se 0,94g de grafite em pó (Sigma-Aldrich, 99,99 %) a essa solução e novamente foi submetida a banho de ultrassom por uma hora. Após foi adicionado o catalisador HF/HCl em uma relação (2:1) gota a gota até a gelificação do material. O material Si/Ti-G foi planejado para conter 30% em mol de titânia, 70% em mol de sílica. A esse material foi adicionado grafite de modo a apresentar 50% na composição final do sólido. O gel obtido permaneceu em repouso durante aproximadamente 15 dias até a completa secagem. Após esse período o material foi triturado e lavado com etanol e água, posteriormente o sólido resultante foi seco sob vácuo, a 80 °C por 2 horas.

#### **4.2.4 Imobilização de quitosana no material sílica/titânia-grafite**

A imobilização da quitosana (QT) no material Si/Ti-G foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, 50 mg de quitosana foi dissolvida em 10 mL de água destilada e 5 gotas de HF utilizando agitação magnética durante 10 minutos. Após esse tempo, a solução foi neutralizada com NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> até pH 6 com auxílio de um pHmetro (solução A). Na segunda etapa, 1,00 g do material Si/Ti-G foi adicionado à solução A, e o sistema foi submetido à agitação mecânica e refluxo por 24 horas. Após foi realizada a lavagem do material obtido com água e etanol, seguido de secagem a vácuo na temperatura de 80°C por 2 horas. Esse material foi planejado de modo a conter 5% de quitosana na superfície da Si/Ti-G. Este mesmo procedimento foi repetido de tal maneira que 10% e 15% de quitosana seja imobilizada na superfície desse material, utilizando-se 100 mg e 150 mg de quitosana. Os materiais obtidos foram nomeados respectivamente, como QT5%, QT10% e QT15%.

#### **4.2.5 Imobilização de glutaraldeído no material QT5%**

Para imobilização de glutaraldeído (Glut) no material QT5%, 1,00 g do material QT 5% foi submergida em 20 mL de uma solução tampão fosfato pH 7 contendo de 1% de glutaraldeído, o sistema resultante foi deixado sob agitação mecânica por um período de aproximadamente 5 horas. Após foi realizada a lavagem do material com tampão fosfato pH 7

e água. O material resultante foi seco à vácuo a temperatura de 60°C. Este material foi denominado QT5%-Glut.

#### **4.2.6 Imobilização da enzima tirosinase no material QT5%-Glut**

Inicialmente, foi preparada 10 mL de uma solução tampão fosfato contendo 11,6 mg da enzima tirosinase (Ty). Posteriormente, sob agitação mecânica e temperatura ambiente, colocou-se 5 mL da solução de tirosinase em contato com 250 mg do material QT5%-Glut por 12 horas. Após o material foi submetido a lavagens com tampão fosfato pH 7 e finalmente foi seco à vácuo a temperatura ambiente. Este material foi denominado QT5%-Ty.

Para determinar a quantidade total da enzima imobilizada no suporte QT5%-Ty foi utilizado o método espectrofotométrico Lowry<sup>86</sup>. O princípio do método baseia-se numa mistura contendo molibdato, tungstato e ácido fosfórico, (reagente Folin-Ciocalteu), que sofre uma redução quando reage com proteínas, na presença do catalisador cobre (II), e produz um composto com absorção máxima em 750 nm. O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro Amersham Bioscience Ultrospec 3100 pro. Foi feita uma curva de calibração usando-se padrão de uma solução de albumina 1mg/mL.

### **4.3 Processamento dos materiais de titânia e titânia/sílica**

#### **4.3.1 Moagem em alta energia**

Após a calcinação, todos os materiais (TiO<sub>2</sub>-C e Ti/Si-C) foram moídos de forma seca em um moinho de bolas de alta energia operado à temperatura ambiente. As condições aplicadas foram: peso da amostra perto de 1,500 g, quatro bolas de alumina com diâmetro de 10 mm foram colocadas num frasco cilíndrico de alumina. A relação massa bola/massa da amostra é 1/11. O processo de moagem foi operado durante 2 h, com paradas de dez minutos a cada 30 minutos, a 300 e 500 rpm. Os materiais foram chamados TiO<sub>2</sub>-C300, Ti/Si-C300, quando moídas a 300 rpm e TiO<sub>2</sub>-C500, Ti/Si-C500, quando moídas a 500 rpm, respectivamente.

### **4.3.2 Tratamentos térmicos dos materiais de titânia e titânia/sílica**

Com objetivo de estudar as temperaturas em que ocorreram as transformações de fase da titânia amorfa para anatásio e rutilo nos materiais de titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e titânia sílica (Ti/Si) estes materiais foram calcinados a temperaturas controladas. Para o processo de calcinação, os materiais foram aquecidos por 2 horas em forno tipo mufla numa taxa de  $6^\circ\text{C}/\text{min}$ , variando a temperatura em 100 graus centígrados de  $100^\circ\text{C}$  até  $1100^\circ\text{C}$ . Análises de fase por difração de Raios X foram feitas para cada temperatura analisada.

## **4.4 Técnicas de caracterizações dos Materiais**

### **4.4.1 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio**

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  foram determinadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, usando um equipamento Tristar Kr 3020 Micromeritics. As amostras foram previamente degaseificadas a  $120^\circ\text{C}$  sob vácuo, durante 10 h. As áreas específicas foram determinadas por BET (Brunauer, Emmett e Teller) técnica multiponto, e a distribuição do tamanho de poros foram obtidas usando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

### **4.4.2 Absorção no ultravioleta e visível**

Os espectros de absorção no ultravioleta visível foram obtidos no modo de reflexão difusa utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC com esfera de integração ISR-2200, à temperatura ambiente.

### **4.4.3 Difração de Raios X**

Os estudos de difração de Raios X foram realizados usando um difratômetro Siemens D-500 equipado com fenda Soller e um monocromador de grafite no feixe secundário. Os dados foram recolhidos com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , com um comprimento de onda de  $1,5418 \text{ \AA}$ , no intervalo angular de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  ( $2\theta$ ). Para a análise das fases utilizou-se também o programa

computacional Crystallographia Search-Match versão 3.0.1.1 para determinar o ângulo dos picos e as distâncias interplanares.

O tamanho de cristal foi determinado usando a Equação de Scherrer<sup>87</sup>. A análise foi feita através do ajuste do pico (101) usando uma função Lorenciana. Para obter informação adicional uma análise semiquantitativa dos padrões de difração foi feita usando o software PowderCell for Windows. A incerteza da determinação no tamanho do cristal foi de  $\pm 1$  nm.

#### **4.4.4 Análises de microscopia eletrônica de transmissão e varredura**

Os materiais foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento Zeiss EVO50 - 15kV e ampliação de 5.000 $\times$ . As amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono em um suporte de alumínio e metalizadas com ouro. As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM modelo 2010, operando a 200 keV. As suspensões de pós foram obtidas dispersando as amostras em álcool isopropílico e utilizando um banho de ultrassom, durante 5 min. As amostras foram depositadas sobre uma grade de cobre coberto com filme de carbono.

#### **4.4.5 Análise termogravimétrica**

As análises termogravimétricas (ATG) das amostras em pó foram analisadas em um aparelho Shimadzu modelo TA50 em atmosfera de argônio desde a temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.



## 4.5 Aplicações dos materiais

### 4.5.1 Células solares sensibilizadas por corante

#### 4.5.1.1 Montagem do dispositivo

##### *Eletrodo (ânodo)*

Devido a necessidade de uma superfície condutora e extremamente limpa para servir como base para a pasta de titânia, as placas de vidro com um filme fino de óxido de zinco dopado com flúor (FTO), foram cortadas nas dimensões de 1,5 cm x 1,6 cm e foram submetidas a um rigoroso processo de limpeza, onde os substratos foram imersos em uma solução de água e detergente por 1 hora em um banho de ultrassom de 135 W<sub>RMS</sub> USC-1600A da marca UNIQUE à 60°C, seguido por lavagens com água destilada, etanol e acetona, após o qual o substrato foi levado a uma estufa à 50°C para a evaporação dos solventes de limpeza. Depois de evaporada a acetona, o substrato foi exposto a uma lâmpada de luz ultravioleta de 200 W por 30 minutos.

Finalizada a etapa de limpeza, o substrato foi imerso em uma solução alcoólica de TiCl<sub>4</sub> 40 mM, à 70°C por 30 minutos para a formação de uma fina camada adesiva de titânia, que foi posteriormente lavada com etanol anidro visando retirar qualquer excesso de TiCl<sub>4</sub> que ainda estivesse na superfície do substrato. Esta camada foi então sinterizada à 400°C em um forno tubular por 30 minutos.

A pasta de nanopartículas de titânia (material sintetizado nesse trabalho de titânia ou titânia/sílica) foi depositada por serigrafia, sobre o substrato descrito anteriormente. Após a deposição, esperou-se 10 minutos para que houvesse o nivelamento do filme obtido e então o substrato foi depositado sobre uma chapa de aquecimento a temperatura de 125°C por 10 minutos para que houvesse a evaporação dos solventes contidos na pasta. Após este período, repetiu-se a deposição de uma segunda camada de titânia ou titânia/sílica e aquecimento a 125°C por 10 minutos. O substrato foi levado ao forno e aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 450°C, permanecendo 6 horas nessa temperatura e então resfriado, para haver a remoção dos compostos orgânicos, sinterização do filme e para promover a mudança da titânia da fase amorfa para a fase cristalina anatásio. Após a sinterização do filme de titânia ou titânia/sílica, foi realizada uma nova imersão do substrato na solução de 40 mM de TiCl<sub>4</sub> a 70° por 30 minutos, para que houvesse o aumento da rugosidade do filme. O eletrodo foi então lavado

novamente com etanol anidro, para a remoção de excesso de  $\text{TiCl}_4$ , e levado ao forno a  $400^\circ\text{C}$  por 30 minutos. O filme sinterizado foi então imerso na solução do sensibilizador (corantes) por 24 horas para a adsorção do corante na superfície do eletrodo.

#### *Contra eletrodo (cátodo)*

Lâminas de vidro recobertas por FTO foram cortadas nas dimensões 1,5 cm x 1,6 cm, e posteriormente foi feito um furo a uma distância aproximada de 0,6mm da borda, seguindo-se a etapa de limpeza descrita anteriormente. Após limpeza do eletrodo, como descrito anteriormente, foi depositado  $30\mu\text{L}$  de ácido cloroplatínico na superfície do FTO, e levado ao forno à  $400^\circ\text{C}$  por mais 30 minutos, para a formação da platina.

#### *Selagem*

O dispositivo pode ser fechado, utilizando-se um espaçador com espessura de 25  $\mu\text{m}$  (Meltonix). Este polímero quando aquecido a  $100^\circ\text{C}$  funciona como um adesivo que une os dois eletrodos. Após o fechamento,  $30\mu\text{L}$  da solução 40 mM de par redox  $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$  foi injetada na célula através do furo, previamente fabricado no contra-eletrodo.

#### **4.5.1.2 Caracterização do dispositivo**

O desempenho das células foi avaliado através de medidas de curvas de densidade de corrente *versus* potencial e eficiência de conversão de fóton incidente em corrente (IPCE – Incident Photon Current Efficiency). Os espectros de ação de fotocorrente foram obtidos em sistema da Oriel constituído por uma lâmpada de xenônio de 300 W, com uma intensidade de luz incidente de  $100\text{ mW/cm}^2$ , alimentada por uma fonte modelo 66485, com seleção do comprimento de onda feita por um monocromador. As medidas de intensidade luminosa foram obtidas através de um fotodiodo, modelo 71648-71608. O feixe colimado de luz policromática é decomposto em um monocromador do tipo Cornerstone, equipado com uma rede de difração de 1800 linhas  $\text{mm}^{-1}$  e focalizado sobre a amostra de maneira a irradiar uniformemente a superfície ativa das células solares. A intensidade da luz quase-monocromática foi determinada por um medidor de potência, modelo 71648-71608,

conectado a um sensor de intensidade luminosa, posicionado perpendicularmente à saída do feixe de luz. Os valores de corrente e tensão foram medidos por um pico amperímetro Keithley modelo 2410-c, capaz de medir potenciais de  $1\mu\text{V}$  a  $1100\text{ V}$  e correntes de  $10\text{ pA}$  a  $1\text{ A}$ .

## **4.5.2 Biossensor eletroquímico**

### **4.5.2.1 Preparação do eletrodo de trabalho carbono cerâmico**

Para preparar o eletrodo de trabalho, foi pesado aproximadamente  $0,03\text{ mg}$  do material carbono cerâmico e moído manualmente até a completa homogeneização do tamanho de partículas. Posteriormente, foi prensado a  $3\text{ toneladas}$  força durante  $3\text{ minutos}$ , utilizando-se uma prensa mecânica PIKE Technologies-Crush IR. O disco obtido da prensagem possui aproximadamente  $6\text{ mm}$  de diâmetro e foi colado em um tubo de vidro ( $10\text{ cm}$  de comprimento e  $6\text{ mm}$  de diâmetro) utilizando cola araldite. Finalmente, no tubo de vidro foi colocado um fio de cobre e preenchido com grafite para obter contato elétrico.

### **4.5.2.2 Medidas eletroquímicas**

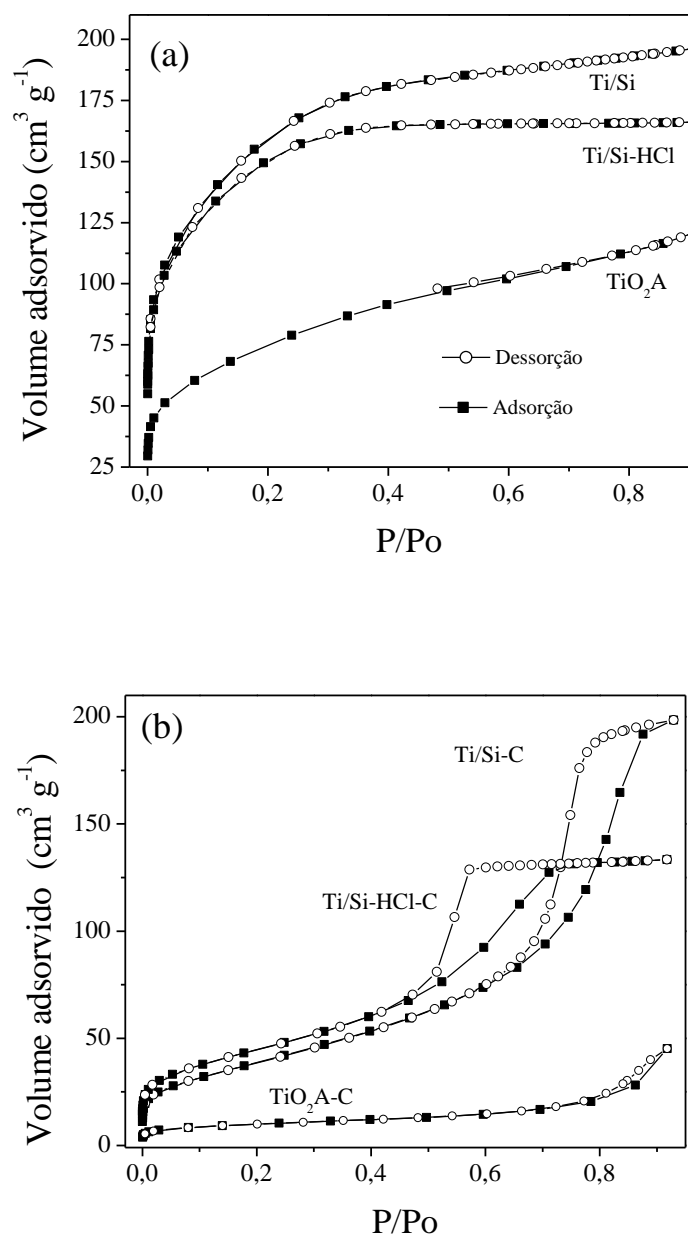
As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato IviumStat utilizando-se uma cela eletroquímica de três eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi utilizado o eletrodo carbono cerâmico; como eletrodo auxiliar foi usado um fio de platina, e como eletrodo de referência, o eletrodo calomelano saturado (ECS).

Na caracterização eletroquímica dos eletrodos carbono cerâmico obtidos, as medidas de voltametria cíclica foram realizadas na presença de  $25\text{ mL}$  de uma solução de ferricianeto de potássio e ferrocianeto de potássio  $1,0\text{ mmol L}^{-1}$ , e  $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$  em tampão fosfato. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na faixa de potencial  $-0,4$  a  $0,8\text{V vs ECS}$  e uma velocidade de varredura de  $20\text{ mV s}^{-1}$ . O estudo de variação da velocidade de varredura foi feito na faixa de  $10$  a  $100\text{ mV s}^{-1}$ . Para a determinação dos analitos fenólicos catecol, pirogalol e dopamina foram realizados estudos de voltametria cíclica e cronoamperometria, sendo que na cela eletroquímica foi utilizado  $25\text{ mL}$  de uma solução tampão fosfato  $\text{pH } 7$  e  $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Materiais de titânia e titânia/sílica obtidos pelo método sol-gel e aplicados em células solares sensibilizadas por corante

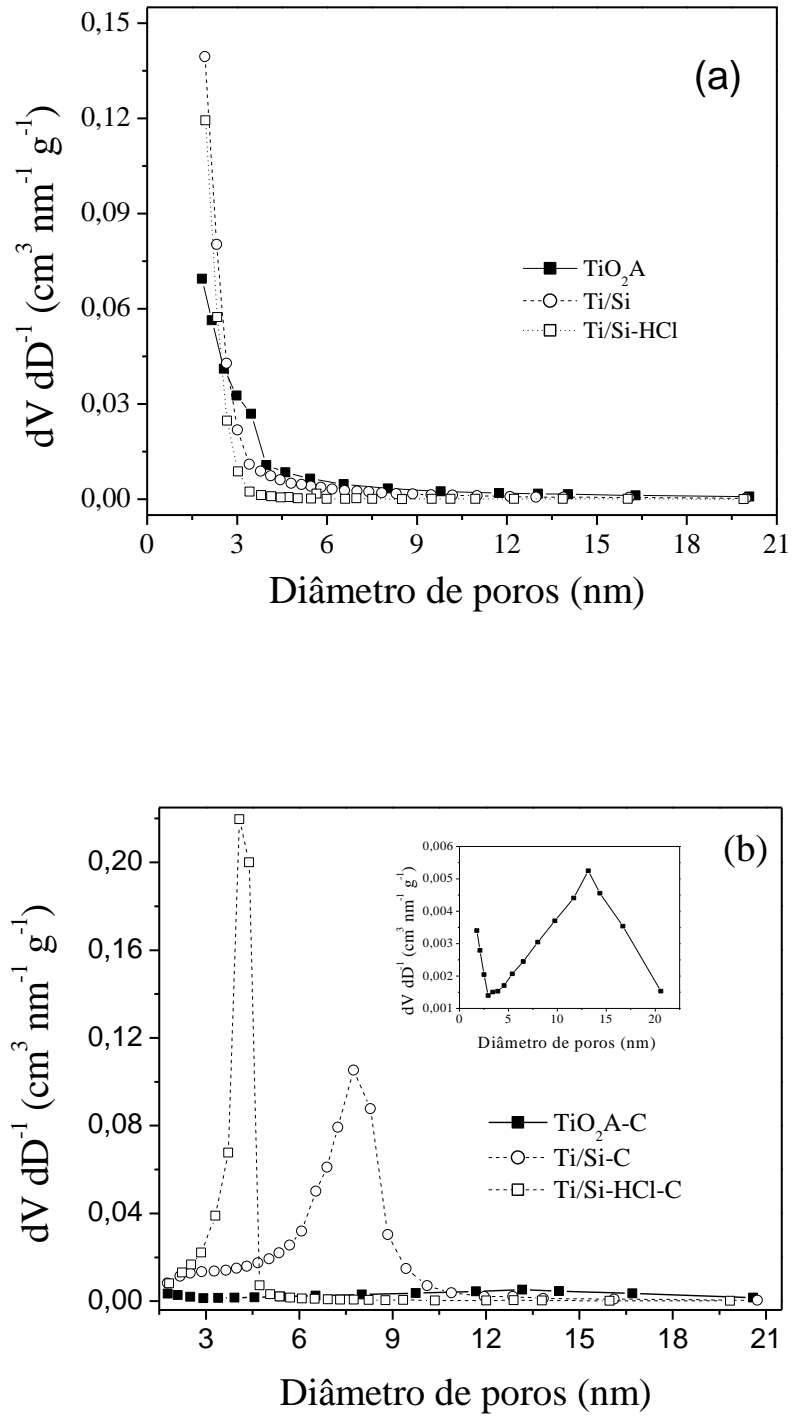
Os materiais de titânia sintetizados na presença de água ( $\text{TiO}_2\text{A}$ ,  $\text{TiO}_2\text{A-C}$ ) e titânia/sílica ( $\text{Ti/Si}$ ,  $\text{Ti/Si-C}$  e  $\text{Ti/Si-HCl}$ ,  $\text{Ti/Si-HCl-C}$ ) preparados pelo método sol-gel de síntese resultaram em materiais porosos. As Figuras 9(a) e 9(b) mostram as isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  para todos os materiais antes e depois da calcinação, respectivamente. De acordo com os resultados apresentados na Figura 9(a), todos os materiais apresentam isotermas típicas de materiais microporosos. Após a calcinação, Figura 9(b), observa-se uma diminuição marcante da quantidade adsorvida para o  $\text{TiO}_2\text{A-C}$ , indicando uma maior diminuição na porosidade do material. Os materiais  $\text{Ti/Si-C}$  e  $\text{Ti/Si-HCl-C}$  apresentam isotermas do tipo IV com histerese, característica de material mesoporoso<sup>88</sup>.



**Figura 9:** Isothermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos materiais (a) materiais não calcinados (b) materiais calcinados.

As curvas de distribuição de tamanho de poros obtidos pelo método BJH são apresentadas na Figura 10. Antes de calcinação, pode-se observar que todos os materiais apresentam poros com diâmetro inferior a 4 nm (Figura 10(a)). No entanto, depois de calcinação (Figura 10(b)), os resultados indicam claramente que o TiO<sub>2</sub>A teve a sua porosidade bastante diminuída e que sua curva de distribuição de tamanho de poros apresenta uma região de poros entre 5 e 20 nm com um máximo em 13 nm de diâmetro (inserção Figura 10(b)). Para o material de Ti/Si-C, foi observada uma distribuição de mesoporos com um máximo próximo de 7,5 nm, que é um diâmetro maior do que o observado para a de Ti/Si-HCl-C, como mostra a curva de distribuição com o máximo de cerca de 4 nm de diâmetro. Estes resultados corroboram com o maior volume de poro observado para os materiais de Ti/Si (Tabela II).

A diminuição na área específica e porosidade observada para o óxido de titânio depois da calcinação, podem ser atribuídas ao processo de cristalização da fase amorfa para a fase anatásio que ocorre em aproximadamente 500°C<sup>87</sup>. Por outro lado, a cristalização da sílica ocorre a uma temperatura mais elevada (cerca de 1000 °C) do que a utilizada para calcinar as amostras<sup>89</sup>. Portanto as diferenças observadas nas propriedades texturais, como a presença de mesoporos nos materiais de titânia/sílica pode ser atribuída à presença da fase de sílica amorfa, sendo o volume de poro e o tamanho médio de poro maior para os materiais de Ti/Si-C. Antes da calcinação os materiais apresentavam microporos e após a calcinação mesoporos. O processo de calcinação faz que a área específica dos materiais diminua e o volume dos poros aumente.



**Figura 10:** Distribuição do diâmetro dos poros (a) materiais não calcinados (b) materiais calcinados, inserção  $\text{TiO}_2\text{A}$ .

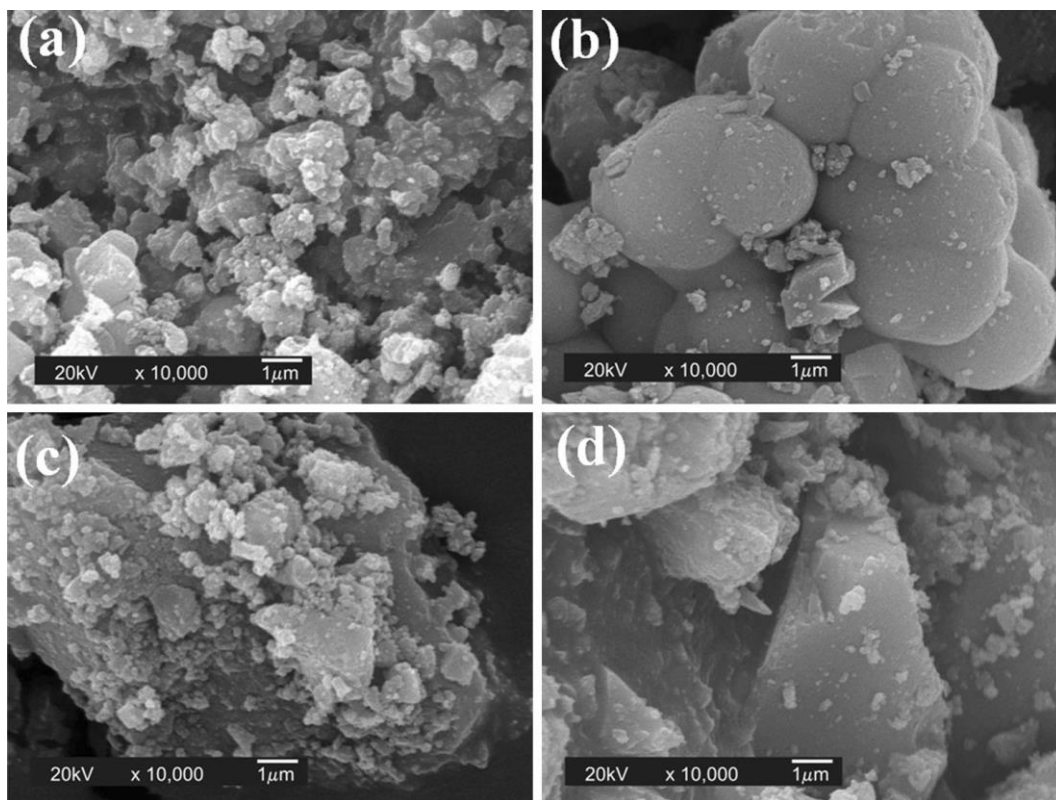
De acordo com os resultados de área específica e volume de poros para todos os materiais (Tabela II) pode-se observar que o TiO<sub>2</sub>A apresenta área específica menor do que todos os materiais de titânia/sílica. Além disso, entre esses o Ti/Si-HF apresenta maior área específica que Ti/Si-HCl. Após a calcinação uma diminuição significativa na área específica de todos os materiais foi observada, isto é de 87% para o material TiO<sub>2</sub>A, 73% Ti/Si e 67% para o Ti/Si-HCl, porém a área dos materiais titânia/sílica se manteve ainda acima valores maiores do que 100 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Entre esses o material Ti/Si-HCl-C apresenta a área específica ligeiramente maior do que o material Ti/Si-C, no entanto, o volume de poro de ambos os materiais aumentou significativamente.

**Tabela II:** Área específica e volume dos poros dos materiais de titânia e titânia/sílica.

Material	Área Específica (BET)	Volume de Poros
	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub> A	257 ± 6	0,14 ± 0,01
Ti/Si	532 ± 13	0,14 ± 0,01
Ti/Si-HCl	488 ± 12	0,08 ± 0,01
TiO <sub>2</sub> A-C	33 ± 2	0,07 ± 0,01
Ti/Si-C	143 ± 5	0,30 ± 0,01
Ti/Si-HCl-C	161 ± 5	0,20 ± 0,01

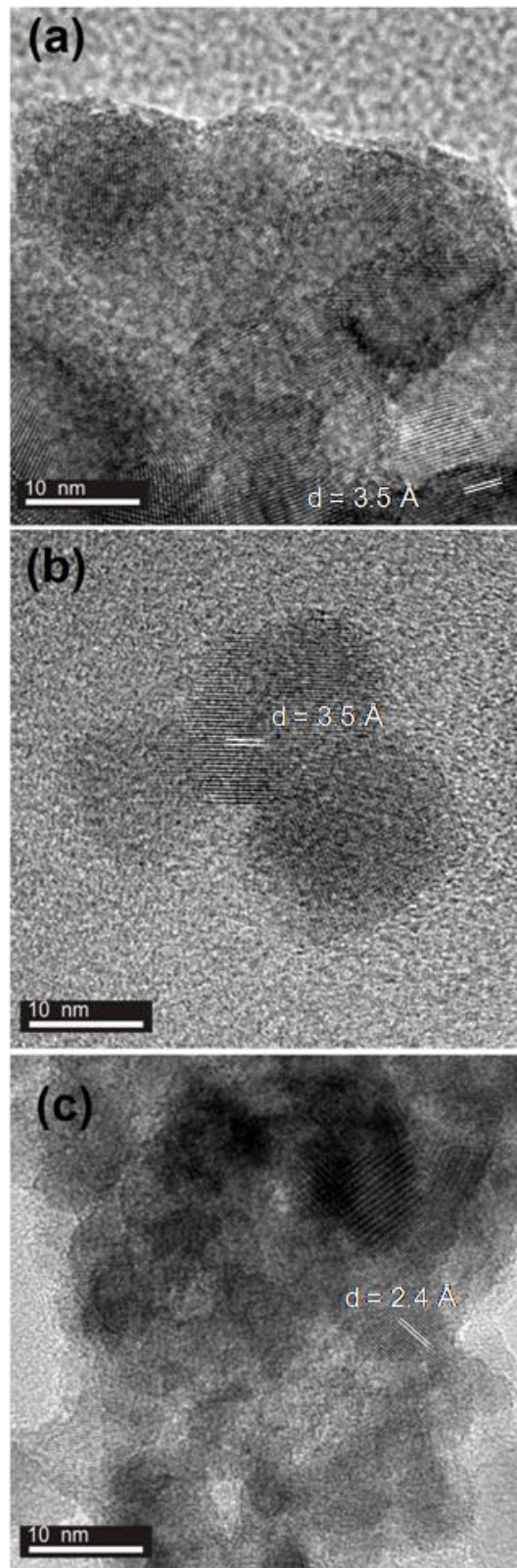
A Figura 11 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pode-se observar que as partículas são micrométricas e, após calcinação, as partículas de ambos materiais de Ti/Si foram sinterizadas, aumentando o tamanho da partícula e alterando a morfologia, principalmente para o Si/Ti-C, que apresentou partículas esféricas. Por conseguinte, a diminuição da área específica é o resultado de dois processos que ocorrem em níveis diferentes; o primeiro é o fechamento dos nanoporos da fase anatásio do óxido de titânio resultante da cristalização observada por difração de raios X, o segundo é o processo de sinterização, das partículas micrométricas conduzindo à formação de aglomerados grandes, como observado por MEV.





**Figura 11:** Imagens de MEV para (a) Ti/Si, (b) Ti/Si-C, (c) Ti/Si-HCl e (d) Ti/Si-HCl-C. O valor da barra é 1  $\mu\text{m}$ .

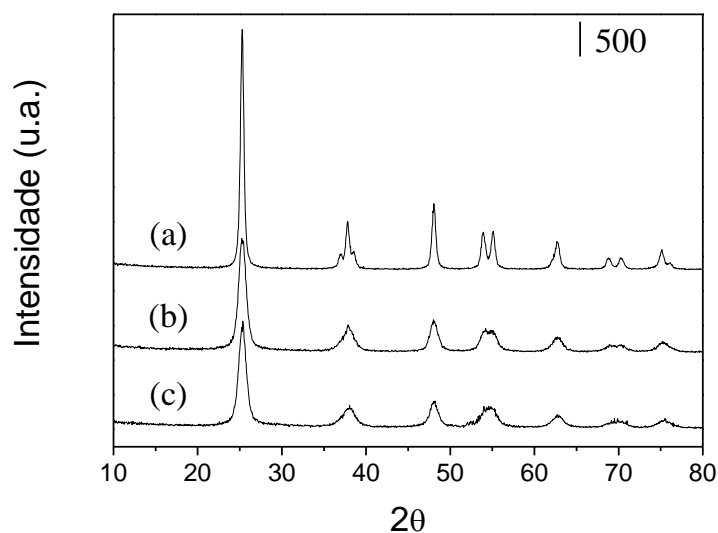
A Figura 12 mostra as imagens em MET de todos os materiais calcinados. A Figura 12(a) mostra que o  $\text{TiO}_2\text{-A-C}$  é cristalino, entretanto, os materiais de Ti/Si mostrados nas Figuras 12(b) e 12(c) apresentam parte cristalina e uma pequena quantidade de domínios amorfos com tamanhos menores do que 10 nm de acordo com a observação visual das imagens. Estas regiões são características do óxido de titânio anatásio e sílica amorfa, respectivamente. As medidas das distâncias interplanares (3,5 e 2,4 Å) observadas na fase de óxido de titânio da Figura 12 foram realizadas utilizando-se o software Quantikov<sup>90</sup>. Os valores encontrados foram compatíveis com os valores encontrados na análise por difração de Raios X para os picos mais intensos da fase anatásio de titânia na Figura 13.



**Figura 12:** Imagens de MET dos materiais (a)  $\text{TiO}_2\text{A-C}$  (b)  $\text{Ti/Si-C}$  e

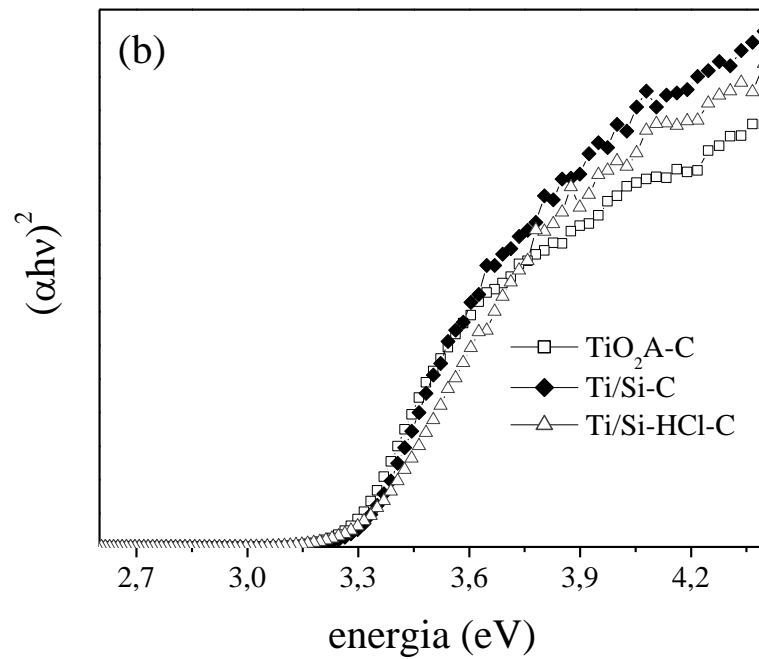
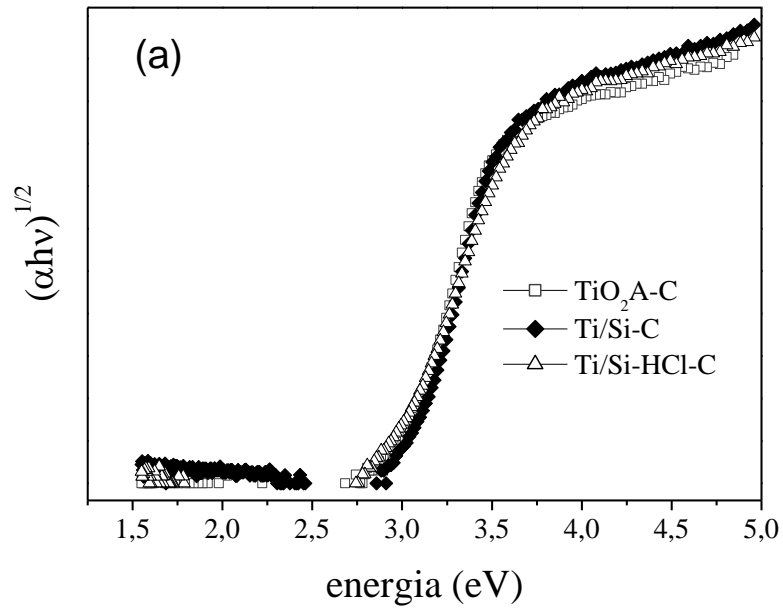
(c)  $\text{Ti/Si-HCl-C}$ .

A Figura 13 mostra os difratogramas de todos os materiais calcinados. Os picos característicos da fase anatásio que são encontrados nos ângulos ( $2\theta$ ):  $25,3^\circ$ ,  $37,9^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $53,9^\circ$  e  $54,7^\circ$  para (a)  $\text{TiO}_2\text{A-C}$ , (b) de  $\text{Ti/Si-C}$  e (c)  $\text{Ti/Si-HCl-C}$ . As distâncias interplanares foram calculadas usando a lei de Bragg, com  $3,5 \text{ \AA}$ ,  $2,4 \text{ \AA}$ ,  $1,9 \text{ \AA}$ ,  $1,7 \text{ \AA}$  e  $1,7 \text{ \AA}$ , respectivamente. Estes dados estão de acordo com o cartão JCPDS 21-1272. Para os materiais titânia/sílica é possível afirmar que os átomos de silício estão distribuídos homogeneamente na rede ou formando fases nanométricas bem dispersas, porque não foi observado o halo característico da sílica amorfa perto  $22^\circ$ . Além disso, o processo de cristalização do óxido de titânio foi perturbado possivelmente pela presença de átomos de silício dispersos, como se observa pela menor intensidade e picos de difração, que são também mais largos na fase de óxido de titânio. Pela Equação de Scherrer<sup>87</sup> foram calculados os tamanhos dos cristalitos de aproximadamente  $15 \text{ nm}$  para  $\text{TiO}_2\text{A-C}$  e para  $\text{Ti/Si-C}$  e  $\text{Ti/Si-HCl-C}$  de  $8 \text{ nm}$ . Este comportamento corrobora o estudo da literatura que mostra a diminuição do tamanho de cristalito com a presença da fase de sílica<sup>12</sup>. Também não se pode descartar a presença de pequena quantidade de nanodomínios de sílica amorfa mostrada nas imagens de MET (Figura 12). Quando os domínios são inferiores a  $10 \text{ nm}$ , e estão em concentração reduzida não são detectadas por difração de Raios X.



**Figura 13:** Difratogramas de Raios X dos materiais (a)  $\text{TiO}_2\text{A-C}$ , (b)  $\text{Ti/Si-C}$  e (c)  $\text{Ti/Si-HCl-C}$ .

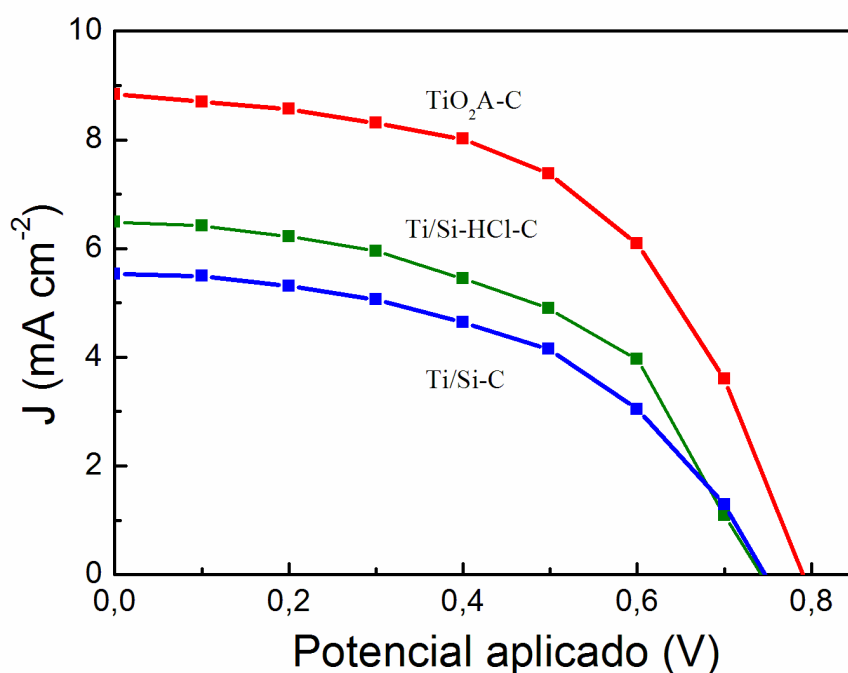
A Figura 14 mostra os espectros no UV-Vis de refletância difusa de todos os materiais calcinados. Podemos observar que são espectros de absorção típicos de óxido de titânio, que segundo a Literatura apresenta intervalo de energia de banda proibida (*band gap*) direto e indireto<sup>91-93</sup>. As energias de *band gap* foram calculadas representando graficamente  $(\alpha h\nu)^{1/m}$  como uma função da energia da radiação incidente ( $h\nu$ ) (Figura 14)<sup>91-93</sup>. Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $m$  é igual a  $1/2$  para um *band gap* direto e  $2$  para um *band gap* indireto. Os valores de energia para o *band gap* foram determinados por extrapolação dos valores de  $\alpha$  para zero. A transição *band gap* indireto de TiO<sub>2</sub>A foi encontrado em aproximadamente 3,00 eV e não é afetada pela presença de sílica nos materiais de Ti/Si-C, porém um pequeno deslocamento para o azul foi observado para o material Ti/Si-HCl-C que apresenta transição eletrônica indireta de aproximadamente 2,94 eV como mostrado na Figura 14(a). Os valores de energia para o *band gap* direto de todas os materiais foram encontrados em 3,30 eV como mostrado na Figura 14(b), portanto, a presença da sílica não afeta as propriedades de absorção ópticas de TiO<sub>2</sub>A no presente trabalho. Esse resultado já é esperado uma vez que a adição de silício na rede da titânia não deve afetar seus níveis eletrônicos nem criar novos níveis de energia intermediários, porque o *band gap* do silício é próximo de 9 eV, muito maior do que o *band gap* de titânia que fica perto de 3,2 eV. Estas observações são válidas para sistemas monocristalinos, no entanto, nos sistemas nanoestruturados outros fatores podem promover pequenas alterações no valor do *band gap*. Alterações nos valores de energia da banda proibida (*band gap*) dos materiais de titânia/sílica foram encontradas na literatura, nestes sistemas o grau de sílica é maior, em alguns casos atingindo 80%<sup>94</sup>. A alteração no valor de *band gap*, também foi observada por outros autores e pode ser atribuída a diferenças nos métodos de preparação, a existência de defeitos e impurezas, ao tamanho médio do cristal, por diferentes métodos de cálculo dos valores de *band gap*, bem como as diferenças morfológicas como espessura das fases em sistemas esféricos de nanopartículas em camadas revestidas (core shell)<sup>95,96</sup>. No presente trabalho o valor de energia do *band gap* não se alterou com a presença de sílica, porque os materiais apresentam baixo grau de sílica, menores do que 10%, o método utilizado na preparação dos três materiais foi muito semelhante. O método de sol-gel permite um elevado grau de dispersão de sílica na matriz de titânia e permite também a formação de pequenos domínios de sílica mantendo as propriedades ópticas.



**Figura 14:** Espectros de absorção de refletância difusa de transição eletrônica indireta(a) e direta (b)  $((\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$ ) estimativa de valores de energia dos materiais.

A Figura 15 apresenta os gráficos de corrente *versus* as curvas de potencial das células solares montados com TiO<sub>2</sub>A-C, Ti/Si-C e Ti/Si-HCl-C. A partir desta medida, obtiveram-se os seguintes parâmetros: corrente de curto-circuito (I<sub>sc</sub>), tensão de circuito aberto (V<sub>oc</sub>), fator de preenchimento (FF) e eficiência (η) que estão descritos na Tabela III. De acordo com os resultados, o FF do dispositivo montado com TiO<sub>2</sub>A-C é ligeiramente melhor do que para os materiais de Ti/Si. A presença de sílica na superfície das nanopartículas de titânia resulta em temperaturas de sinterização mais elevadas que 500°C<sup>2</sup>, nessa temperatura as partículas de sílica não são sinterizadas, elas são simplesmente encaixadas e presas por outras nanopartículas de titânia. Portanto, o FF observado para o TiO<sub>2</sub>A-C pode estar relacionado com uma melhor interface FTO/titânia quando comparado com a ligação entre o FTO e as camadas de titânia/sílica, além de uma ligação mais eficiente entre as nanopartículas de titânia, resultando em um melhor contato elétrico e de transporte de carga<sup>97,98</sup>.

Além disso, o V<sub>oc</sub> e o I<sub>sc</sub> para o TiO<sub>2</sub>A-C são mais elevados do que os materiais de Ti/Si. O I<sub>sc</sub> do Ti/Si-HCl-C é ligeiramente maior do que para o Ti/Si-C. Estes resultados são bastante interessantes, embora os materiais de titânia/sílica apresentem um aumento de 5 vezes na área específica quando comparada com TiO<sub>2</sub>A-C (Tabela II), este comportamento não resultou em maior fotocorrente ou eficiência. As eficiências de conversão de energia foram de 3,7, 2,4, e 2,1%, para os dispositivos TiO<sub>2</sub>A-C, Ti/Si-HCl-C e Ti/Si-C, respectivamente, que são comparáveis aos resultados anteriores descritos na Literatura<sup>98-100</sup>, embora nenhuma melhoria foi obtida a partir da adição da sílica. De acordo com a Literatura, as nanopartículas de titânia/sílica apresentam maior capacidade de dispersão da luz do que as partículas de titânia, a dispersão aumenta o comprimento do percurso dos fótons dentro do semicondutor sensibilizado por corante, resultando em maior fotocorrente<sup>2,99</sup>. No caso de estruturas núcleo-revestidas de titânia/sílica, o desempenho da DSSC é altamente dependente da espessura da camada de sílica e espera-se que uma camada ultrafina sobre titânia modifique a densidade e a atividade de estados de superfície<sup>101</sup>, resultando em sistemas mais eficientes. Considerando estudos anteriores e os resultados do presente trabalho, pode-se observar uma interessante relação entre a contribuição óptica e elétrica da sílica no filme mesoporoso. A sílica melhora a dispersão da luz, a área específica e ainda suprime a taxa de recombinação elétron-buraco impedindo a fuga de elétrons a partir do semicondutor para o eletrólito, diminuindo o transporte de carga através do filme mesoporoso<sup>101,102</sup>.



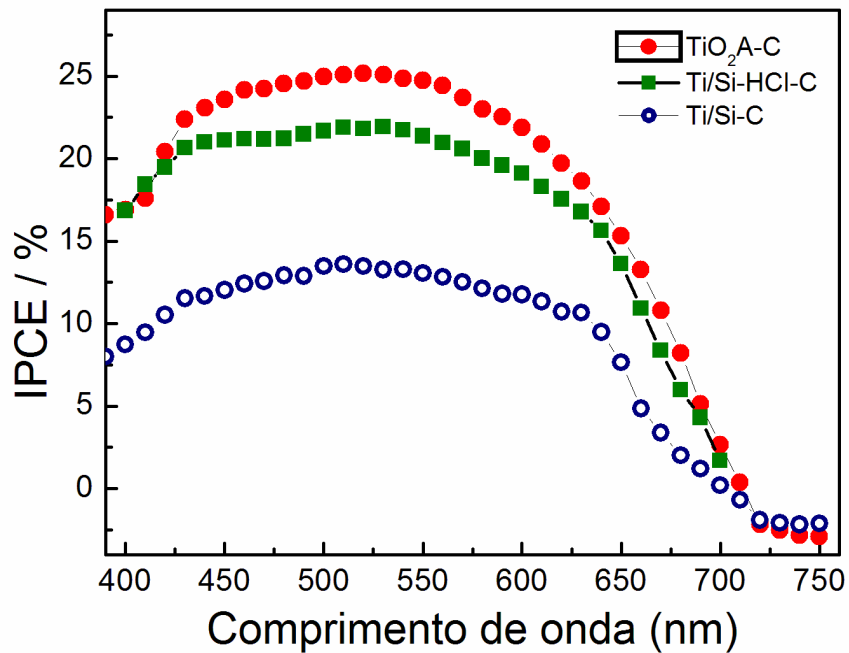
**Figura 15:** Curva IV - corrente *versus* potencial dos materiais TiO<sub>2</sub>A-C, Ti/Si-HCl-C e Ti/Si-C.

**Tabela III:** Parâmetros elétricos obtidos dos materiais de titânia e titânia/sílica aplicados nas células solares sensibilizadas por corantes.

Material	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	FF (%)	η (%)
TiO <sub>2</sub> A-C	8,8	0,79	54%	3,7%
Ti/Si-HCl-C	6,5	0,74	50%	2,4%
Ti/Si-C	5,5	0,74	51%	2,1%

Observam-se na Figura 16 os espectros de IPCE dos dispositivos montados. Estes apresentam aproximadamente o mesmo comportamento, gerando fotocorrente na mesma região espectral. O dispositivo montado com TiO<sub>2</sub>A-C apresenta maior eficiência de conversão mostrando 25% dos fótons convertidos. Ao comparar estes resultados com a Literatura que utiliza partículas de titânia/sílica, observa-se que o xerogel Ti/Si é de fato um

material muito interessante e promissor para obtenção de materiais para aplicação em células solares<sup>12,101,103</sup>. Na abordagem utilizada neste trabalho, a sílica não foi simplesmente depositada sobre a titânia mesoporosa, em vez disso, é incorporado na matriz de titânia, que resultou em áreas específicas elevadas (Tabela II), permitindo maiores quantidades de corante a ser adsorvido e, por conseguinte, em eficiências semelhantes ao obtido a partir de TiO<sub>2</sub>A-C.



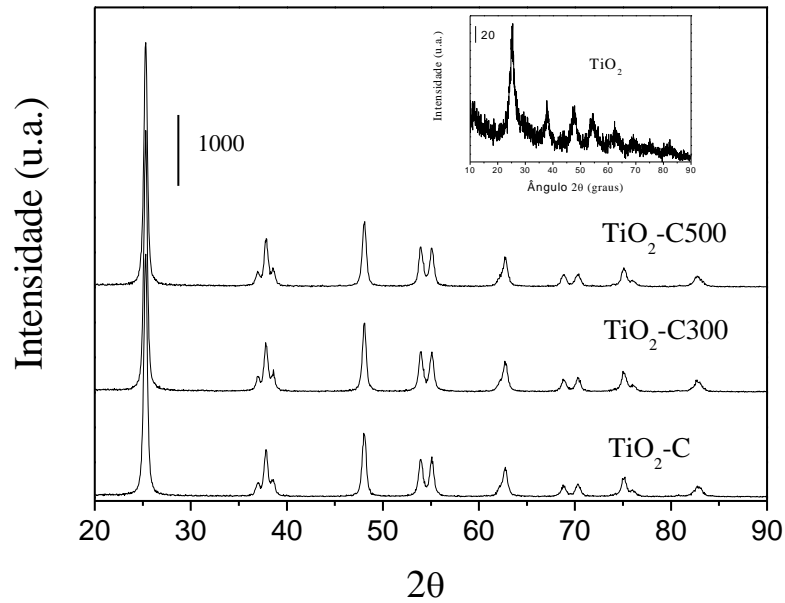
**Figura 16:** Espectros de eficiência na conversão dos fótons incidentes dos materiais TiO<sub>2</sub>A-C, Ti/Si-HCl-C e Ti/Si-C.



## 5.2 Influência da moagem de alta energia nas propriedades morfológicas e texturais de xerogéis de titânia e titânia/sílica aplicados para melhorar a eficiência de células solares do tipo DSSCs

Nessa etapa do trabalho materiais de titânia sintetizados sem a presença de água ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-C}$ ) e materiais de titânia/sílica ( $\text{Ti/Si}$ ,  $\text{Ti/Si-C}$ ) foram preparados também pelo método sol gel. Os resultados de eficiência das células solares, encontrados na primeira parte do trabalho, para os materiais de titânia/sílica não foram tão satisfatórios como o esperado. Esses materiais mostraram diminuir o transporte de carga através do filme mesoporoso, possivelmente por apresentar partículas muito grandes. Para tentar aperfeiçoar as propriedades morfológicas desses materiais foi decidido aplicar a moagem em moinho de bolas de alta energia a 300 rpm e 500 rpm nos materiais calcinados. Os materiais moídos foram chamados  $\text{TiO}_2\text{-C300}$ ,  $\text{Ti/Si-C300}$ , quando moídos a 300 rpm e  $\text{TiO}_2\text{-C500}$ ,  $\text{Ti/Si-C500}$ , quando moídos a 500 rpm, respectivamente.

O xerogel de titânia preparado apresentou cristalização incipiente na fase anatásio como mostrado no difratograma na Figura 17 com picos largos e de baixa intensidade como representado na inserção da Figura. Após calcinação a  $550^\circ\text{C}$  ocorreu o processo de cristalização completa da amostra de titânia mostrado no difratograma com alta intensidade e picos finos. Os picos característicos da fase anatásio são encontrados para  $\text{TiO}_2\text{-C}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-C300}$  e  $\text{TiO}_2\text{-C500}$ , com os ângulos ( $2\theta$ ):  $25,3^\circ$ ,  $37,9^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $53,9^\circ$  e  $55,1^\circ$ . As distâncias interplanares foram calculadas usando a lei de Bragg com  $3,5 \text{ \AA}$ ,  $2,4 \text{ \AA}$ ,  $1,9 \text{ \AA}$ ,  $1,7 \text{ \AA}$  e  $1,7 \text{ \AA}$ , respectivamente. Estes dados estão de acordo com o cartão JCPDS 21-1272 e 1272 e com o cartão número 010-70-7348 do programa computacional Crystallographia Search-Match versão 3.0.1.1.

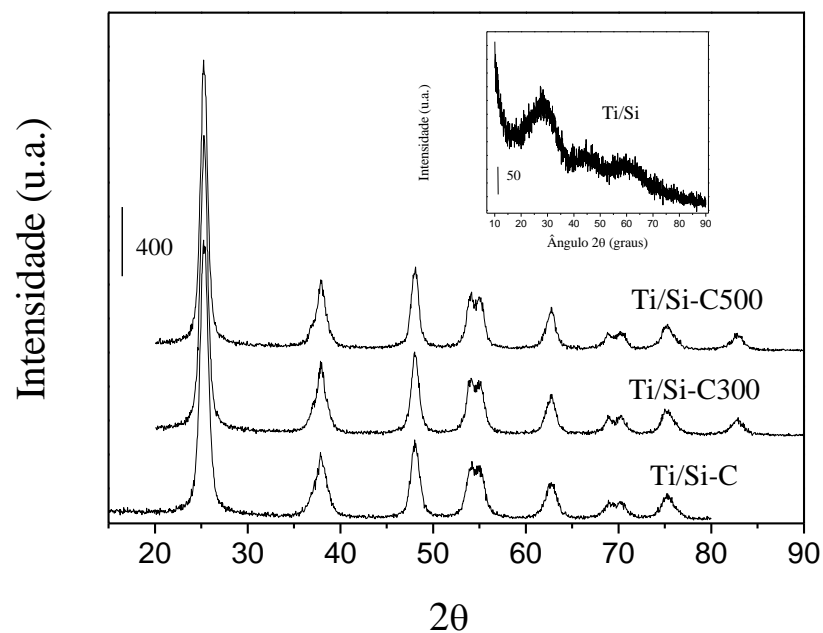


**Figura 17:** Difratomogramas de Raios X dos materiais  $\text{TiO}_2\text{-C}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-C300}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-C500}$ . Inserção material  $\text{TiO}_2$ , o valor da barra na inserção na Figura é 20.

A Figura 18 mostra os difratogramas de óxido de titânia/sílica (Ti/Si) (Figura inserida 18), óxido de titânia/sílica calcinado (Ti/Si-C) e os materiais moídos (Ti/Si-C300 e Ti/Si-C500). É importante observar que o xerogel de titânia/sílica é amorfo. A presença da fase de sílica impede a cristalização da fase anatásio em temperatura ambiente. A sílica obtida pelo método sol-gel é um material amorfo e mesmo após tratamento a 550 °C permanece amorfo, como já é bem conhecido<sup>89</sup>. É uma boa evidência da dispersão entre as duas fases. Os picos característicos da fase anatásio nos ângulos ( $2\theta$ ): 25,3 °, 37,9 °, 48,0 °, 53,9 ° e 54,7 ° foram observados em todas os materiais de Ti/Si-C, Ti/Si-C300 e Ti/Si-C500. As distâncias interplanares foram calculadas usando a Lei de Bragg, com 3,5 Å, 2,4 Å, 1,9 Å, 1,7 Å e 1,7 Å, respectivamente. Estes dados estão de acordo com o cartão JCPDS 21-1272 e com o cartão número 010-70-7348 do programa computacional Crystallographia Search-Match versão 3.0.1.1. Para estas amostras, não foi possível observar o halo da sílica amorfa perto de 22°, o que indica que não havia domínios de sílica amorfa que possam ser observados por difração de Raios X. A análise sugere que os átomos de silício estão distribuídos em pequenos

domínios dispersos homogeneamente na rede de óxido de titânio. Além disso, o processo de cristalização do óxido de titânio foi perturbado possivelmente pela presença dos átomos de silício dispersos, como se observa pela menor intensidade e picos de difração mais largos. Não se pode descartar a possibilidade de os átomos de silício substituírem o titânio na interface dos cristalitos de titânio.

A Tabela IV apresenta os valores da largura total a meia altura (FWHM) para o pico (101) que é de 0,43 graus para os materiais de titânia e 0,94 graus para os materiais de titânia/sílica. Este efeito já foi observado em um trabalho anterior<sup>15</sup>. Para todos os materiais de titânia e titânia/sílica foi observado que o processo de moagem não provoca grandes alterações nas posições dos picos, nas intensidades, logo não causou amorfização, mantendo a fase de anatásio.



**Figura 18:** Difratogramas de Raios X dos materiais Ti/Si-C, Ti/Si-C300 e Ti/Si-C500.

Inserção material Ti/Si, o valor da barra na inserção na Figura é 50.

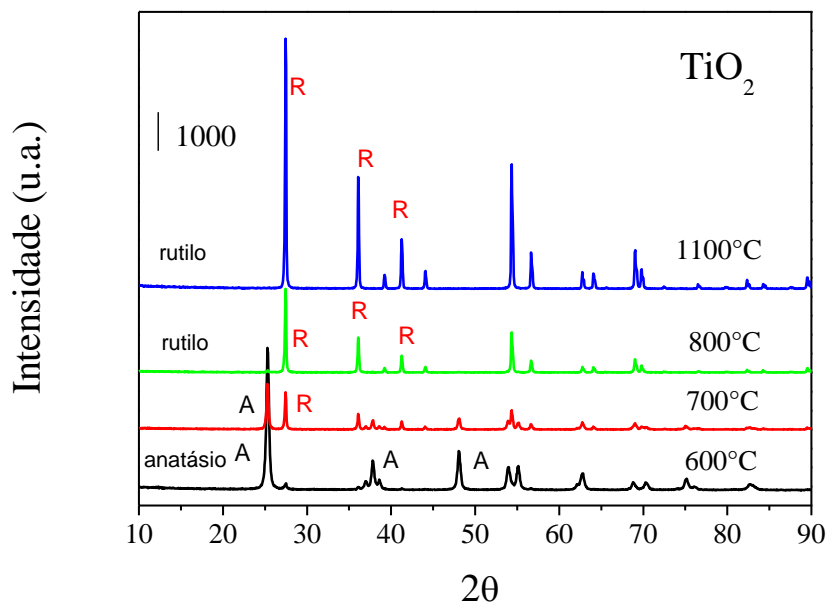
A Tabela IV mostra os cálculos de tamanho dos cristalitos que foram baseados na Equação de Scherrer<sup>87</sup>. Os valores encontrados foram de  $20 \pm 1$  nm para TiO<sub>2</sub>-C,  $19 \pm 1$  nm para TiO<sub>2</sub>-C300 e para TiO<sub>2</sub>-C500, indicando que o processo de moagem não causou diminuição do tamanho do cristalito. Para os materiais de titânia/sílica foram encontrados tamanhos de cristalitos de  $9 \pm 1$  nm para todos os materiais que mostram que, neste caso, a moagem também não altera o tamanho de cristalito<sup>104</sup>. Esse resultado indica que a sílica possa ter se situado na superfície dos grãos de titânia durante a síntese limitando seu crescimento na síntese e também na calcinação.

**Tabela IV:** FWHM e tamanho de cristalito calculado a partir do pico (101) de difração de Raios X dos materiais de titânia e titânia/sílica.

Material	FWHM / grau	Tamanho / nm ( $\pm 1$ nm)
TiO <sub>2</sub> -C	0,43	20
TiO <sub>2</sub> -C300	0,42	19
TiO <sub>2</sub> -C500	0,42	19
Ti/Si-C	0,94	9
Ti/Si-C300	0,91	8
Ti/Si-C500	0,91	9

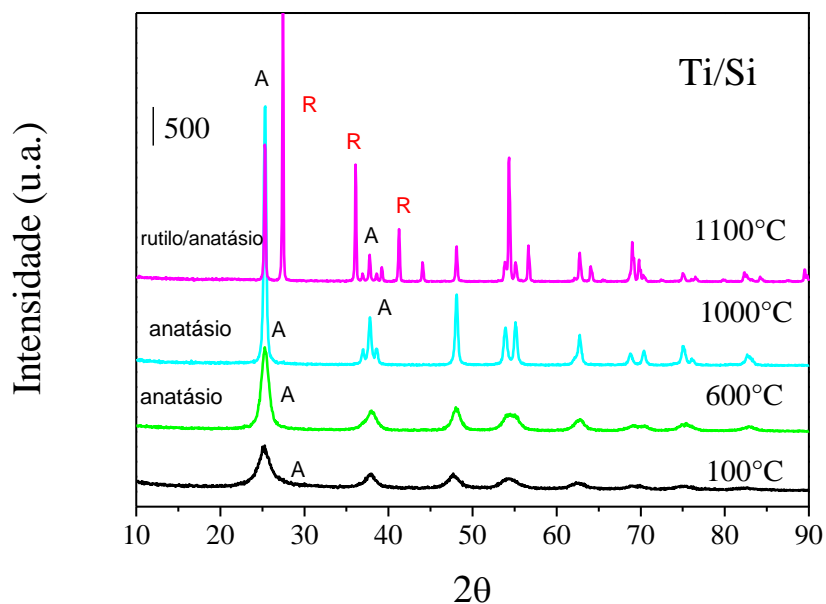
Foi realizado um estudo do efeito da temperatura sobre as transformações de fase dos materiais titânia e titânia/sílica. As Figuras 19 e 20 apresentam o estudo de difração de Raios X em diferentes temperaturas de calcinação do material TiO<sub>2</sub> e do material Ti/Si respectivamente. Os materiais foram aquecidos a diferentes temperaturas entre 100 até 1100 °C mantendo intervalos de 100°C e após foram analisados por difração de Raios X para obter-se as temperaturas em que ocorrem as transformações de fases desses materiais. A Figura 19

mostra as temperaturas de transformação de fase do material de  $\text{TiO}_2$ . Esse material apresenta cristalização incipiente da fase anatásio logo após a sua síntese como mostra a Figura inserida 17. O estudo mostrou que a cristalização completa da fase anatásio ocorre entre a temperatura de  $500^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$ . Aquecendo-se esse material a  $700^\circ\text{C}$  observa-se o aparecimento dos picos da fase rutilo e também que os picos característicos da fase anatásio ainda estão presentes. Aquecendo o material a  $800^\circ\text{C}$  os picos da fase anatásio não estão mais presentes no difratograma apenas os picos da fase rutilo podem-se ser observados mostrando que ocorreu a transformação de fase completa. Esses picos característicos continuam aparecendo quando se aquece o material até  $1100^\circ\text{C}$ . Para a fase anatásio, cartão número 010-70-7348, observou-se os ângulos dos picos característicos sendo ( $2\theta$ ):  $25,3^\circ$ ,  $37,9^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $53,9^\circ$  e  $55,1^\circ$  e suas respectivas distâncias interplanares de  $3,5 \text{ \AA}$ ,  $2,4 \text{ \AA}$ ,  $1,9 \text{ \AA}$ ,  $1,7 \text{ \AA}$  e  $1,6 \text{ \AA}$ . Para os picos característicos da fase rutilo, cartão número 010-73-2224, os ângulos ( $2\theta$ ):  $27,4^\circ$ ,  $36,1^\circ$ ,  $39,2^\circ$ ,  $41,2^\circ$ ,  $44,1^\circ$ ,  $54,3^\circ$ ,  $56,6^\circ$ ,  $62,7^\circ$ ,  $64,1^\circ$ ,  $69,1^\circ$  e  $69,8^\circ$  foram observados com as respectivas distâncias interplanares  $3,2 \text{ \AA}$ ,  $2,5 \text{ \AA}$ ,  $2,3 \text{ \AA}$ ,  $2,2 \text{ \AA}$ ,  $2,1 \text{ \AA}$ ,  $1,7 \text{ \AA}$ ,  $1,6 \text{ \AA}$ ,  $1,5 \text{ \AA}$ ,  $1,4 \text{ \AA}$  e  $1,3 \text{ \AA}$  e estão de acordo com o cartão do Crystallographia Search-Match 4.



**Figura 19:** Difratogramas de Raios X do material de titânia em função da temperatura de calcinação, onde A representa os picos anatásio e R os picos rutilo.

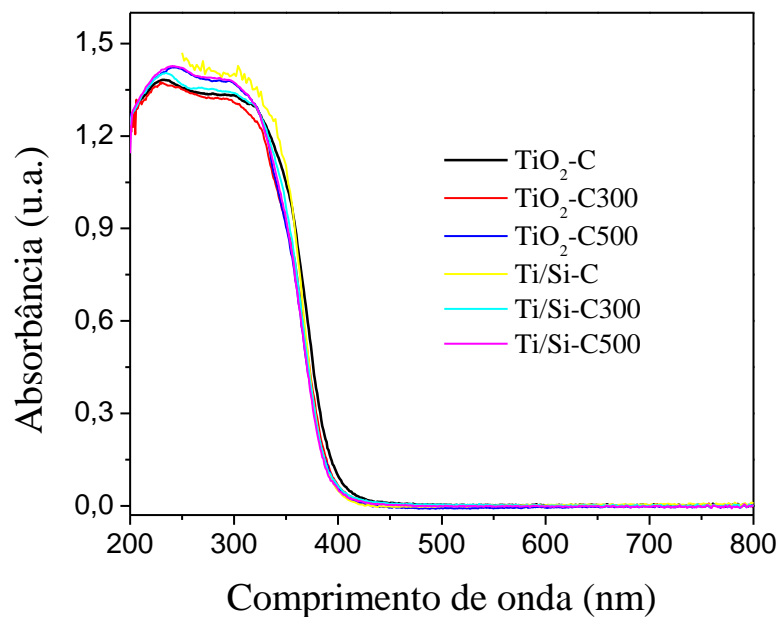
A Figura 20 apresenta o estudo de transformações de fase do material de Ti/Si. Pode-se observar na figura inserida na Figura 18 que o material de titânia/sílica é amorfo a temperatura ambiente e aquecendo-se a 100°C surgem os primeiros picos de anatásio. A transformação completa para a fase anatásio ocorre entre a temperatura de 500-600°C. Esse material se mantém na fase anatásio até a temperatura de 1000°C. Os picos característicos da fase rutilo começam a aparecer quando aquecemos o material Ti/Si a 1100°C. Nessa temperatura se podem observar tanto os picos característicos da fase anatásio como da fase rutilo. Outro ponto importante é que não foi observada a presença de fases cristalinas da sílica, cristobalita que se formaria nessas condições de temperatura e pressão ambiente, confirmando que a sílica está bastante dispersa possivelmente na superfície dos grãos de titânia. Esse é mais um aspecto importante do material titânia/sílica, a estabilização da fase anatásio mesmo em temperaturas elevadas.



**Figura 20:** Difratogramas de Raios X do material de titânia/sílica em função da temperatura de calcinação, onde A representa os picos anatásio e R os picos rutilo.

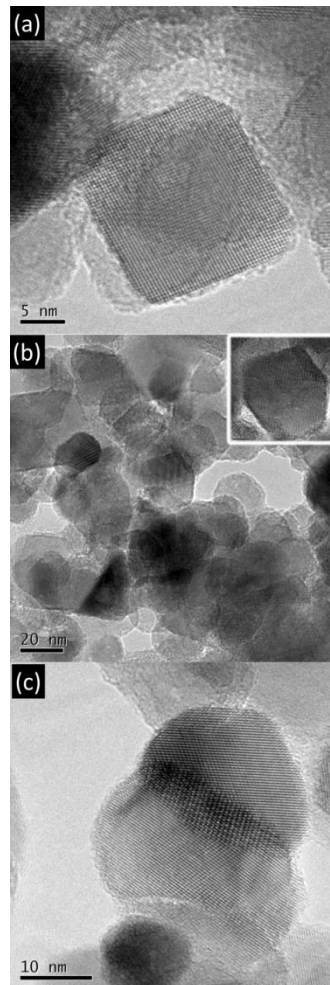
Observou-se então que as transformações da fase, tanto da fase amorfa para a fase anatásio como da fase anatásio para rutilo ocorreram em temperaturas mais elevadas para o material titânia/sílica. Considerando que a sílica está amorfa se formariam ligações Ti-O-Si em torno dos grãos de titânia estabilizando a fase anatásio do material<sup>105</sup>. Segundo a Literatura átomos de titânio substituem o silício nos sítios tetraédricos formando sítios tetraédricos de titânia. A presença desses sítios impedem a nucleação e o crescimento dos grãos de titânia e a transformação de fase para rutilo<sup>17,106</sup>. No presente trabalho os grãos de titânia são menores no material titânia/sílica, sendo esses domínios menores e estando impedidos de crescer com a temperatura pela presença da sílica, sendo necessária uma força motriz maior para a transformação das fases<sup>106</sup>.

A Figura 21 mostra o espectro de absorção de UV-Vis dos materiais calcinados. Pode-se observar que todos os materiais apresentam o mesmo comportamento óptico. Os materiais apresentam uma banda de absorção larga no ultravioleta, com início da absorção a cerca de 400 nm, o que está relacionado com a presença de titânia nos materiais.



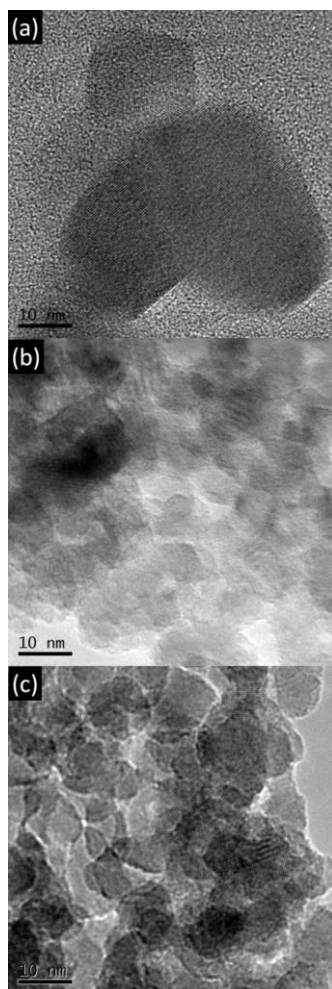
**Figura 21:** Espectros de Absorção no UV-Vis dos materiais de titânia e de titânia/sílica.

As Figuras 22 e 23 mostram as imagens de MET dos materiais de titânia e dos materiais de titânia/silica respectivamente. Nos materiais de titânia foram observados domínios cristalinos bem definidos com tamanho de aproximadamente 20 nm de acordo com resultados de difração de Raios X. Em geral, não foi observada mudança no tamanho dos cristalitos com o procedimento de moagem, pois na Figura 22(c) também são encontrados cristalitos de cerca de 20 nm . Nas estruturas cristalinas de titânia/silica foram observados domínios não tão bem definidos e com menor tamanho próximo de 10 nm.



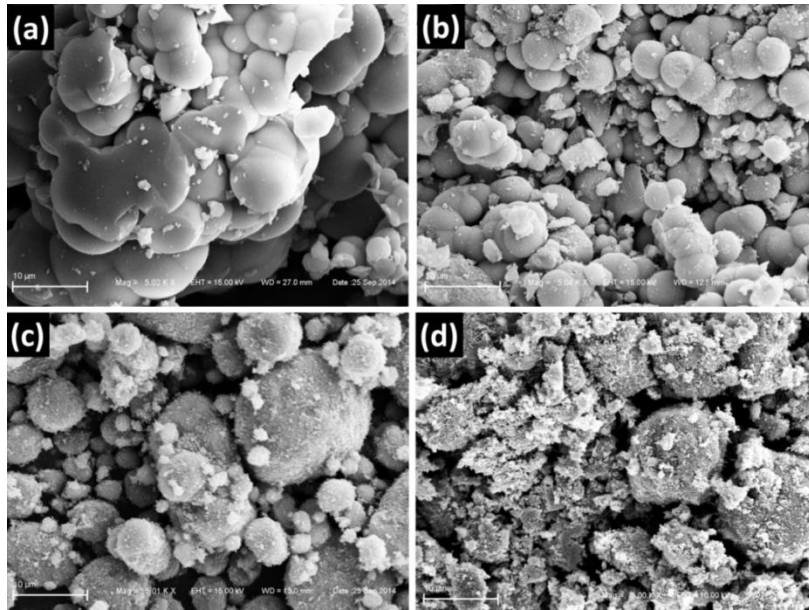
**Figura 22:** Imagens de MET dos materiais de titânia, (a)  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-C300}$  e (c)  $\text{TiO}_2\text{-C500}$ . O valor da barra na figura inserida em (b) é 5 nm.



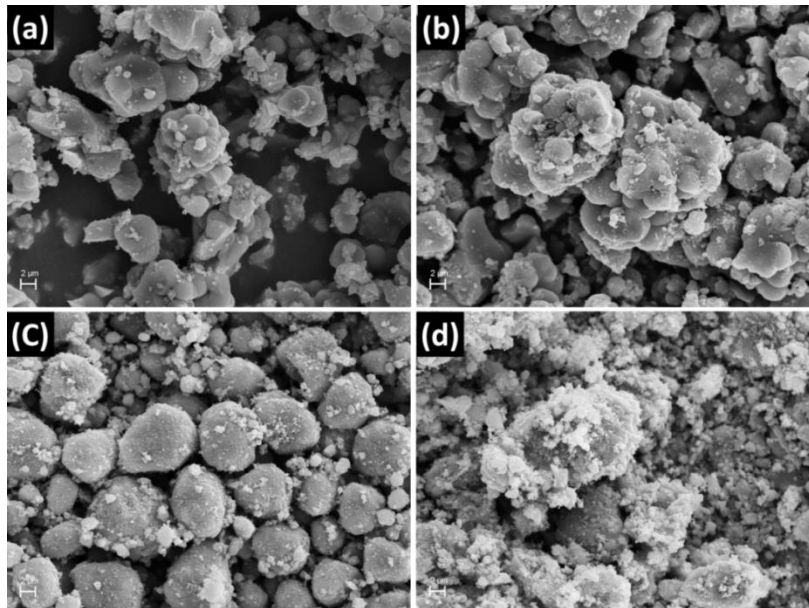


**Figura 23:** Imagens de MET dos materiais de titânia/sílica, (a) Ti/Si-C, (b) Ti/Si-C300 e (c) Ti/Si-C500. O valor da barra é 10 nm.

A Figura 24 e a Figura 25 mostram as imagens de MEV de todos os materiais de titânia e de titânia/sílica, respectivamente. Os materiais de  $\text{TiO}_2\text{-C}$  e  $\text{Ti/Si-C}$  apresentaram um comportamento muito semelhante, após a calcinação, a estrutura cristalina parece ser mais definida, tal como observado por medidas de difração de Raios X que mostrou picos mais intensos e mais definidos para esses materiais. Após o processo de moagem a 300 rpm, os materiais  $\text{TiO}_2\text{-C300}$  e  $\text{Ti/Si-C300}$  mantem a estrutura cristalina que pode ser observada com uma ampliação de 5000 x, no entanto, alguma fragmentação foi observada. Após o processo de moagem a 500 rpm, um elevado grau de fragmentação foi observado nos materiais  $\text{TiO}_2\text{-C500}$  e  $\text{Ti/Si-C500}$ . Estes materiais apresentam uma fração de pó muito fino em conjunto com as partículas maiores.



**Figura 24:** Imagens de MEV dos materiais de titânia, (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , (c)  $\text{TiO}_2\text{-C300}$  e (d)  $\text{TiO}_2\text{-C500}$ . O valor da barra é  $10\ \mu\text{m}$ . Magnificação de  $5000\times$ .

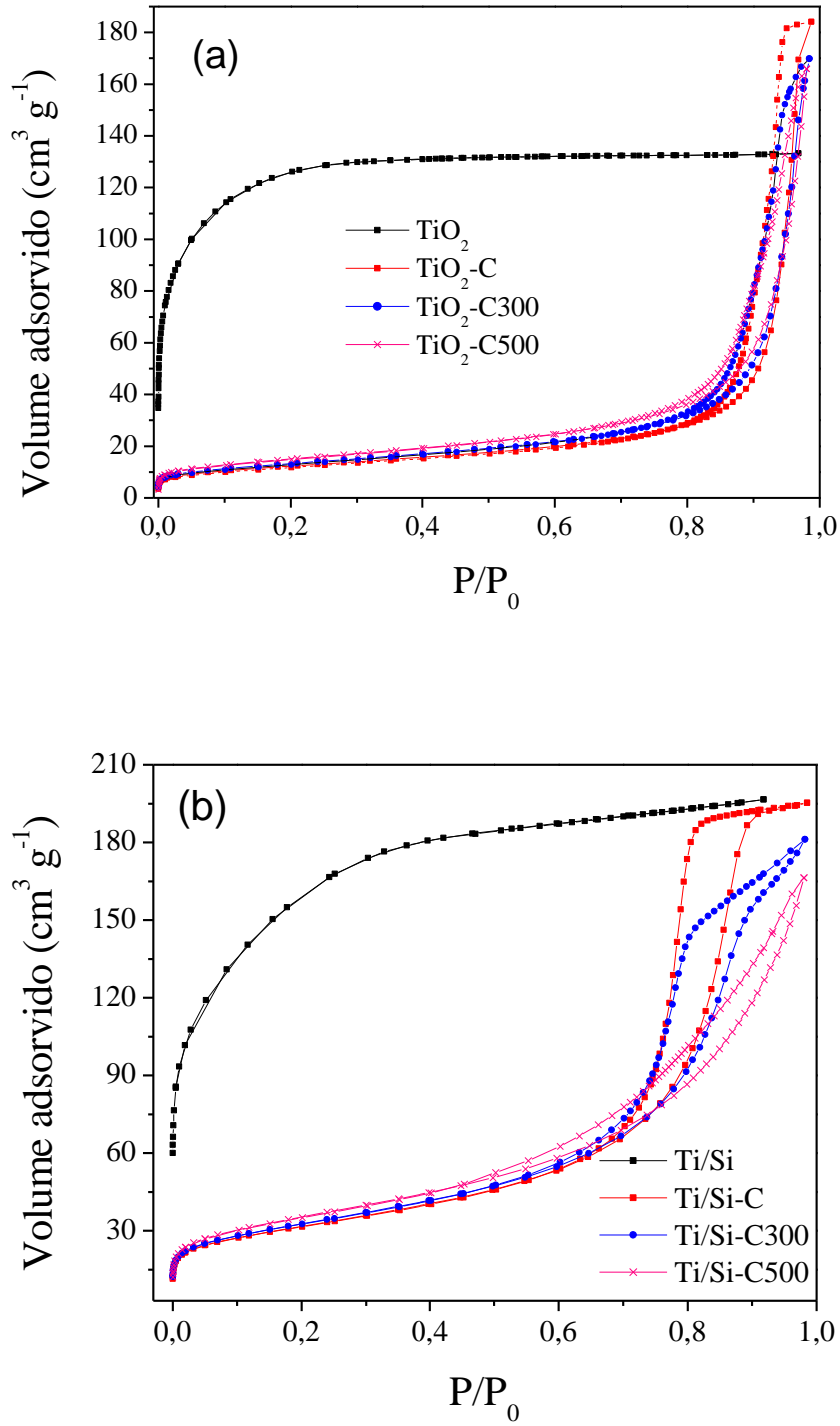


**Figura 25:** Imagens de MEV dos materiais de titânia/sílica, (a)  $\text{Ti/Si}$ , (b)  $\text{Ti/Si-C}$ , (c)  $\text{Ti/Si-C300}$  e (d)  $\text{Ti/Si-C500}$ . O valor da barra é  $2\ \mu\text{m}$ . Magnificação de  $5000\times$ .

Os valores de área específica para todos os materiais são mostradas na Tabela V. O  $\text{TiO}_2$  apresenta área específica de aproximadamente  $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e o  $\text{Ti/Si}$  apresenta área específica de  $530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Estes valores elevados para áreas específicas podem ser atribuídos ao catalisador HF usado na síntese dos materiais sol-gel como já observado em trabalho anterior<sup>15</sup>. Além disso, a presença da porção de sílica aumenta a área específica do  $\text{Ti/Si}$ . Depois da calcinação, os valores da área específica diminuem drasticamente a  $44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o  $\text{TiO}_2\text{-C}$  e  $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para o  $\text{Ti/Si-C}$ , este fato é devido à cristalização do óxido de titânio. É bem sabido que a cristalização do óxido de titânio provoca diminuição da área específica em materiais obtidos por sol-gel<sup>47</sup>. É importante salientar que a presença de sílica no material  $\text{Ti/Si-C}$ , proporciona uma área específica considerável, mesmo depois da calcinação, tal como planejado. Após o processo de moagem dos materiais  $\text{TiO}_2\text{-C}$  e  $\text{Ti/Si-C}$ , observou-se um pequeno aumento na área específica quando foi usada a velocidade de rotação de 300 rpm e o mesmo comportamento quando a velocidade de rotação foi aumentada para 500 rpm. Este fato pode ser devido ao processo de fragmentação de partículas sólidas, como visto a nível micrométrico nas imagens obtidas por MEV. Este efeito é mais acentuado para os materiais processados a 500 rpm. Esta fração de amostras em pó pode contribuir para aumentar a área da superfície. As isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  de todos os materiais são mostradas na Figura 25. É possível observar na Figura 26(a) e 26(b) que os materiais  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ti/Si}$  apresentam isotermas características de materiais microporosos, principalmente para o material de  $\text{TiO}_2$ . Após a calcinação dos materiais ocorreu uma mudança no perfil das isotermas. Agora, ambas as isotermas de adsorção apresentam um baixo valor de nitrogênio adsorvido para  $P/P_0$  menor do que 0,2, e elevado volume adsorvido de nitrogênio para  $P/P_0$ , acima de 0,8 para  $\text{TiO}_2\text{-C}$  e acima de 0,6 para o  $\text{Ti/Si-C}$ . Ambos materiais calcinados apresentam histerese na curva de adsorção/dessorção.

**Tabela V:** Área específica e volume de poros dos materiais de titânia e titânia/sílica.

<b>Materiais</b>	<b>ÁreaEspecífica (BET)</b>	<b>Volume de Poros</b>
	<b>m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></b>
TiO <sub>2</sub>	396 ± 6	0,04± 0,01
TiO <sub>2</sub> -C	44 ± 3	0,28 ± 0,01
TiO <sub>2</sub> -C300	47± 3	0,26± 0,01
TiO <sub>2</sub> -C500	53± 3	0,26 ± 0,01
Ti/Si	532± 13	0,14 ± 0,01
Ti/Si-C	111± 5	0,30 ± 0,01
Ti/Si-C300	115± 5	0,28 ± 0,01
Ti/Si-C500	124± 5	0,25 ± 0,01



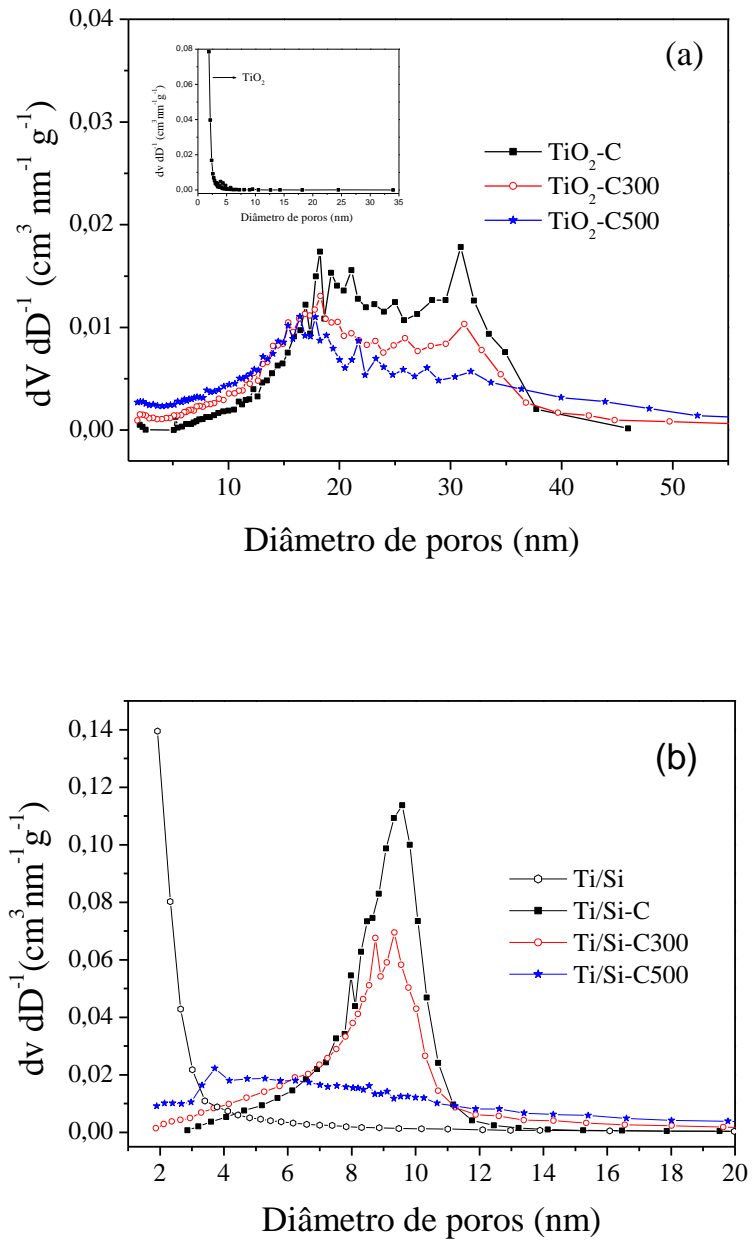
**Figura 26:** Isothermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos materiais (a) titânia (b) titânia/sílica.

Estes resultados podem ser confirmados pelas curvas de distribuição de tamanho de poros mostrada na Figura 27(a) e (b), que indicam, para ambos os materiais a eliminação da microporosidade e o aparecimento de uma estrutura de mesoporos com um diâmetro entre 10 e 40 nm para o TiO<sub>2</sub>-C e entre 4 e 12 nm para o material de Ti/Si-C. Essas alterações nas propriedades texturais, incluindo o decréscimo na área específica e o aumento do volume de poros são promovidas pelo processo de calcinação que provoca a cristalização de titânia como mostrado nos resultados de Raios X (Figura 17)<sup>47</sup>. É importante notar que o tamanho dos poros dos materiais de TiO<sub>2</sub>-C e Ti/Si-C é comparável com o tamanho médio do cristalito, encontrado usando a Equação de Scherrer<sup>87</sup> apresentados na Tabela IV e compatível com as imagens de MET, indicando que estes poros foram formados pelos espaços entre os cristalitos aglomerados. Para os materiais de titânia/sílica esses poros são menores devido à presença da sílica que impede o crescimento dos cristais de titânia.

Após o processo de moagem do TiO<sub>2</sub>-C, as isotermas dos materiais de TiO<sub>2</sub>-C300 e TiO<sub>2</sub>-C500 permanecem quase inalteradas, Figura 26(a). A curva de distribuição de tamanho de poros mostrou uma pequena diminuição na região de poros entre 10 e 40 nm, fazendo com que o volume de poros diminuísse de 0,28 para 0,26 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, como mostrado na Figura 27(a) e Tabela V. Estes resultados e o ligeiro aumento da área específica após a moagem podem ser explicados pela fragmentação das partículas maiores e à formação de uma fração de amostra em pó como mostrado nas imagens de MEV (Figura 24).

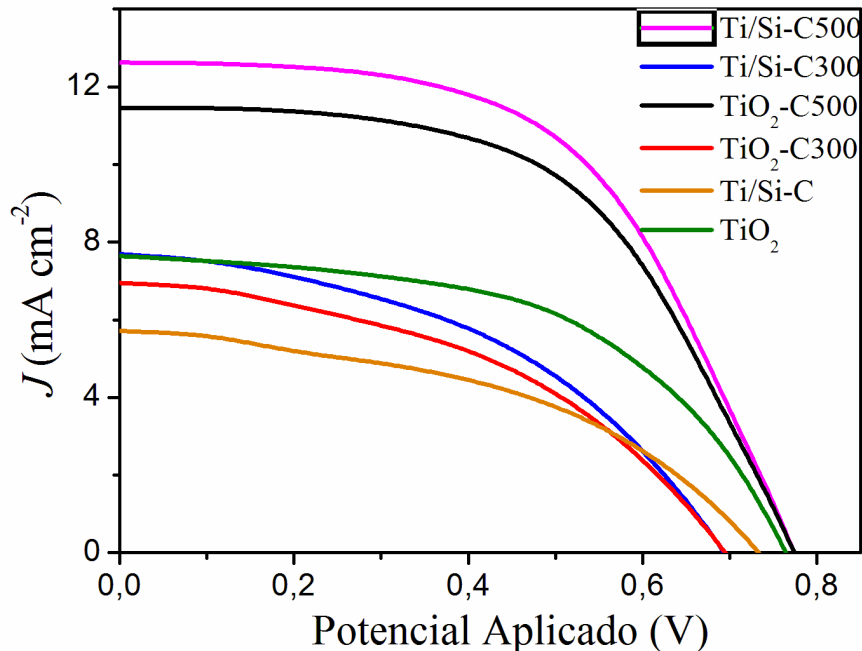
No entanto, para os materiais de Ti/Si-C, o processo de moagem afeta marcadamente as propriedades texturais. O perfil das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> altera consideravelmente (Figura 26(b)), bem como a curva de distribuição de tamanho de poros, como pode ser visto na Figura 27(b). Esta Figura mostra uma diminuição gradual da região de poros entre 4 e 12 nm, com o aumento da taxa de velocidade de 300 para 500 rpm. Este decréscimo pode ser interpretado considerando-se a desagregação dos nanocristais de titânia/sílica, que também ocorre no TiO<sub>2</sub>-C. Esta interpretação está de acordo com o pequeno aumento na área, bem como com a quebra das partículas maiores observadas ao nível micrométrico por MEV (Figura 25). Além disso, os resultados de difração de Raios X revelou que o tamanho médio dos cristalitos foi mantido, confirmando que os nanocristais são apenas submetidos à desagregação.

Estes resultados mostram que os materiais de titânia/sílica foram mais afetados pelo processo de moagem e a alteração das propriedades texturais, ocorreu possivelmente devido à diminuição da resistência mecânica provocada pela presença da porção de sílica amorfa no material.



**Figura 27:** Curva de distribuição de diâmetro dos poros dos materiais (a) titânia  
(b) titânia/sílica.

A Figura 28 mostra as curvas de corrente *versus* potencial obtidas a partir das células solares montadas com os materiais TiO<sub>2</sub>-C, TiO<sub>2</sub>-C300, TiO<sub>2</sub>-C500, Ti/Si-C, Ti/Si-C300 e Ti/Si-C500. Quando o material Ti/Si-C é comparado com o material TiO<sub>2</sub>-C, a presença de sílica embora resultando em uma área superficial duas vezes maior (Tabela V), também resulta numa redução da fotocorrente, que está associada a um aumento da resistência em série. Na verdade, tanto o Ti/Si-C e Ti/Si-C300 apresentam uma curva característica *FF* e *IV* de um dispositivo resistivo, além de menor  $V_{oc}$  em relação aos outros dispositivos. Deve-se considerar que o filme de TiO<sub>2</sub> obtido a 450 ° C é uma rede de nanopartículas parcialmente sinterizadas, o que permite um maior transporte de carga e dispersão de elétrons fotoexcitados<sup>107</sup>. A sílica apresenta maior temperatura de sinterização e as partículas não estão ligadas quimicamente o que deve contribuir para o aumento da resistência de transporte de carga<sup>108</sup>. Além disso, domínios de sílica se comportariam como isolantes (energia *band gap* de aproximadamente 9,0 eV) dispersos na rede da titânia<sup>109-111</sup>. Os resultados sugerem que nestes compósitos a estrutura mista aleatória impede o transporte de carga, resultando em baixas fotocorrentes e baixos fatores de preenchimento (Tabela VI).



**Figura 28:** Corrente *versus* curvas de potencial dos dispositivos dos materiais: TiO<sub>2</sub>-C, Ti/Si-C, TiO<sub>2</sub>-C300, Ti/Si-C300, TiO<sub>2</sub>-C500 e Ti/Si-C500.



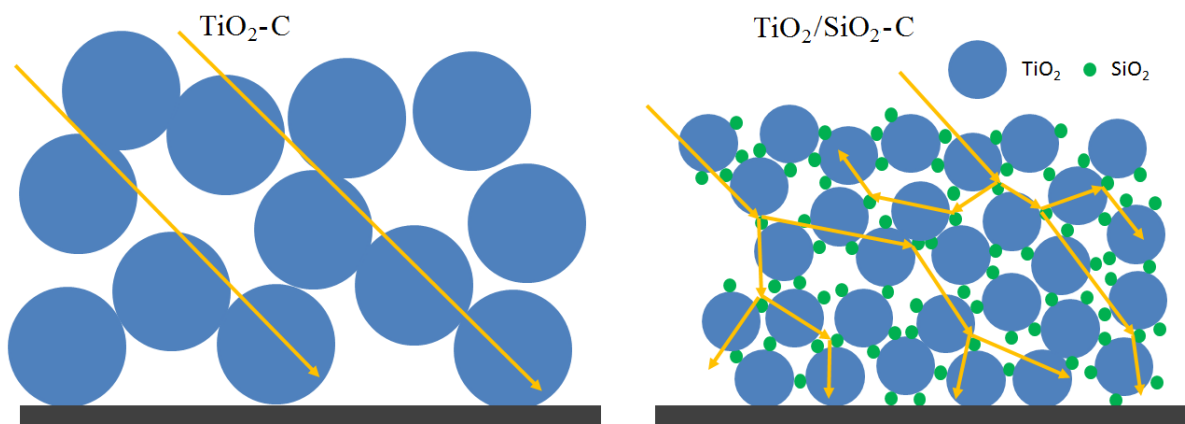
Na Tabela VI são apresentados os valores de corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ), a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), fator de preenchimento (FF) e eficiência ( $\eta$ ) obtidos a partir dos dispositivos montados. Pode-se observar uma forte dependência do FF na taxa de moagem. Independente da presença da sílica, os materiais moídos a 500 rpm apresentaram melhores FF e  $I_{sc}$ . As eficiências de conversão de energia (em Am 1.5G iluminação) dos materiais  $TiO_2$ -C500 e Ti/Si-C500 foram de 5,0 e 5,5%, respectivamente.

O aumento da área específica em aproximadamente em 15% após o processo de moagem a 500 rpm, levou a uma maior carga de corante adsorvido nos materiais  $TiO_2$ -C500 e Ti/Si-C500 produzindo um aumento marcante na fotocorrente de aproximadamente 50%. Também causou melhoria no transporte de carga dentro do foto ânodo, resultando em fator de preenchimento de 63 e 56%, respectivamente como observado na Tabela VI<sup>112</sup>. O transporte de elétrons fotoexcitados através do filme de nanopartículas de titânia em direção ao eletrodo coletor ocorre por difusão, dirigido pelo campo elétrico através do filme<sup>112</sup>. A 500 rpm, a redução no tamanho de partícula e a formação de uma fração da amostra na forma de um pó fino permite um empacotamento melhor das partículas, o que resulta em uma concentração mais baixa de áreas isoladas dentro do filme. Estas áreas isoladas agem como armadilhas de elétrons que dificultam o seu transporte<sup>113,114</sup>. Embora  $TiO_2$ -C500 apresenta um melhor FF, o Ti/Si-C500 apresentou maior fotocorrente e eficiência, portanto, para o material Ti/Si-C500, o aumento da resistência ao transporte de carga, devido à porção de sílica, foi superado pela contribuição de aprisionamento da luz.

**Tabela VI:** Parâmetros elétricos dos dispositivos montados.

<b>Dispositivos</b>	<b><math>J_{sc}</math> (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>V_{oc}</math></b>	<b>FF(%)</b>	<b><math>\eta</math>(%)</b>
TiO <sub>2</sub> -C	7,7	0,76	53	3,1
TiO <sub>2</sub> -C300	6,9	0,76	44	2,1
TiO <sub>2</sub> -C500	11,4	0,77	63	5,0
Ti/Si-C	5,7	0,69	47	1,9
Ti/Si-C300	7,7	0,70	43	2,3
Ti/Si-C500	12,6	0,77	56	5,5

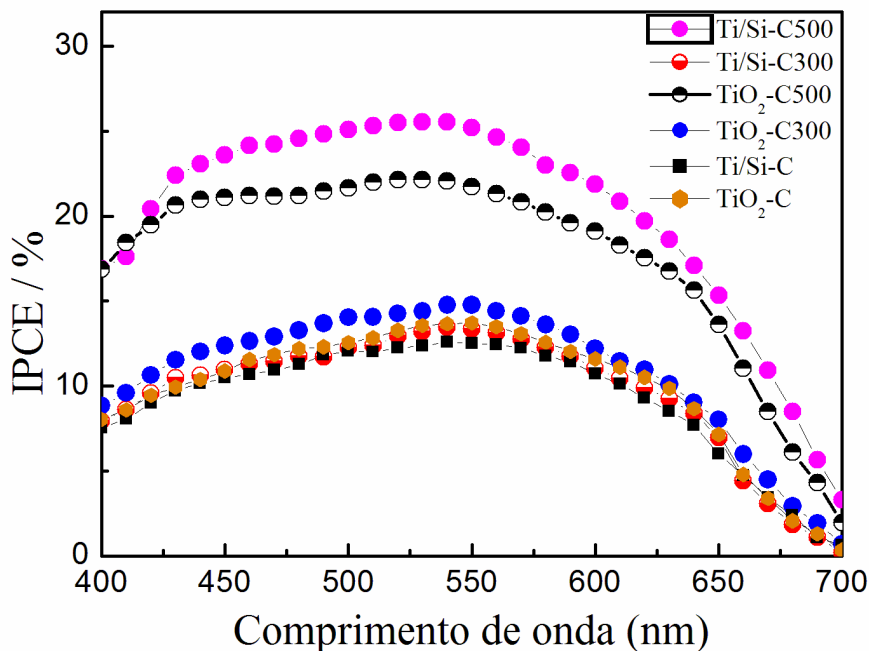
A Figura 29 apresenta uma proposta para a estrutura para os materiais de titânia e titânia/sílica, mostrando as diferenças morfológicas e de textura entre as mesmas, causadas pela presença da porção de sílica. É proposto que os cristalitos de titânia são maiores no material  $\text{TiO}_2\text{-C}$  do que no material  $\text{Ti/Si-C}$ . Esse fato é explicado pela presença da sílica dispersa na superfície dos cristalitos de titânia impedindo seu crescimento. Observa-se também que o tamanho dos poros de cada material está relacionado com o tamanho dos cristalitos. Este esquema também mostra o caminho de dispersão da luz através das amostras. A luz viaja a uma velocidade diferente em ambos os domínios devido a diferenças nos índices de refração. No material de  $\text{TiO}_2$  cujo índice de refração é  $n = 2,6$  em toda amostra o grau de dispersão da luz é menor. Já no material de  $\text{Ti/Si-C}$ , e devido à presença de porção de sílica dispersa na superfície das partículas de titânia, com um índice de refração diferente ( $n = 1,4$ ) resulta uma dispersão maior da luz, aumentando o comprimento do percurso dos fótons dentro do semiconductor sensibilizados por corante. Devido a esse retro espalhamento da luz nessa amostra, melhora a absorção de luz no foto ânodo e resultando na melhoria da fotocorrente<sup>115</sup>.



**Figura 29:** Esquema mostrando a dispersão da luz através de camadas de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{Ti/Si-C}$ .

Na Figura 30 são mostrados os IPCE dos dispositivos montados e que os mesmos apresentam aproximadamente o mesmo comportamento, gerando fotocorrente dentro da mesma região espectral.

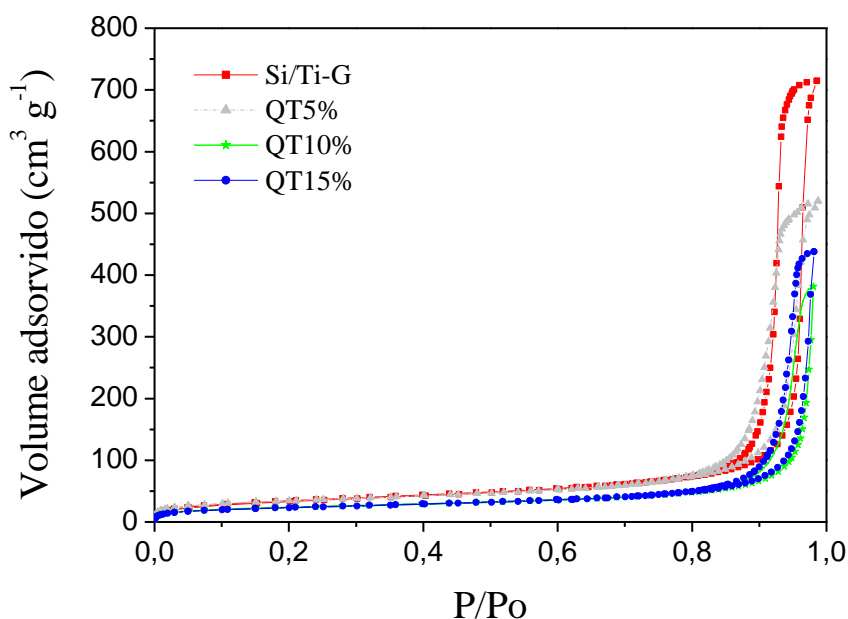
Como pode ser observado os dispositivos  $\text{TiO}_2\text{-C500}$  e  $\text{Ti/Si-C500}$  apresentam maior eficiência da conversão em todos os comprimentos de onda. Para os dispositivos  $\text{Ti/Si-C}$  e  $\text{Ti/Si-C300}$ , o maior espalhamento de luz não é suficiente para compensar o aumento da resistência ao transporte dos portadores de carga através do filme, no entanto, para o dispositivo  $\text{Ti/Si-C500}$ , os resultados observados sugerem que a contribuição relativa ao espalhamento da luz é o comportamento dominante<sup>116,117</sup>. Os resultados obtidos neste trabalho são similares a outros trabalhos descritos na Literatura utilizando nanopartículas de sílica revestidas com titânia<sup>14</sup>.



**Figura 30:** Espectros de eficiência na conversão dos fótons incidentes dos materiais de  $\text{TiO}_2\text{-C}$ ,  $\text{Ti/Si-C}$ ,  $\text{Ti/Si-C300}$ ,  $\text{Ti/Si-C500}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-C300}$  e  $\text{TiO}_2\text{-C500}$ .

### 5.3 Compósito carbono cerâmico sílica/titânia-grafite (Si/Ti-G), modificado com o biopolímero quitosana e enzima tirosinase e aplicado como biossensor eletroquímico para compostos fenólicos

O compósito carbono cerâmico sílica/titânia-grafite obtido pelo método sol-gel, e os materiais obtidos após a modificação da superfície desse material com a quitosana em diferentes quantidades de 5%, 10% e 15%, nomeados respectivamente, QT5%, QT10% e QT15%, mostraram-se mesoporosos, como pode ser observado nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio apresentadas na Figura 31. Essas isotermas mostram valores elevados de adsorção de nitrogênio para valores de  $P/P_0$  acima de 0,8 apresentando histerese, que é um comportamento típico de materiais mesoporosos. Observa-se também de um modo geral que há uma redução no volume de nitrogênio adsorvido com a incorporação da quitosana ao material.



**Figura 31:** Isotermas de Adsorção e dessorção N<sub>2</sub> dos materiais Si/Ti-G, QT5%, QT10% e QT15%.

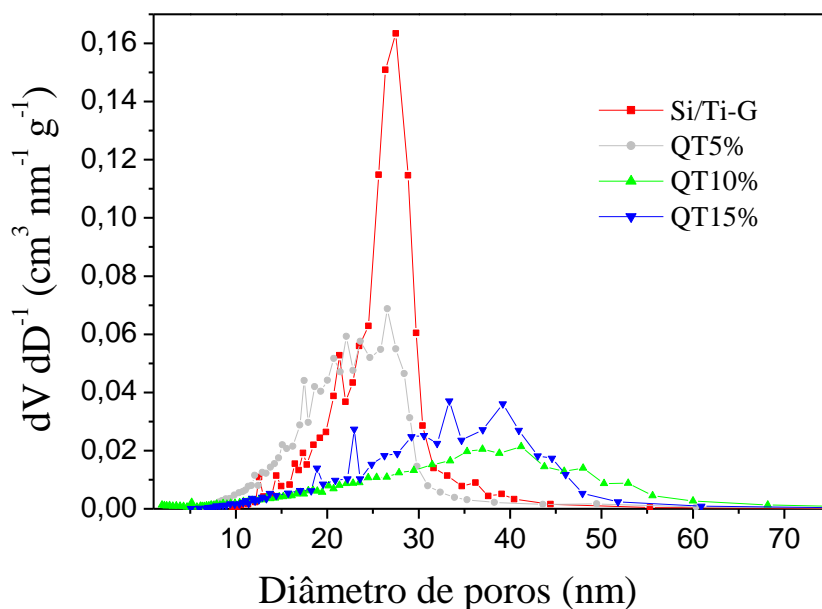
Os resultados de área específica obtidos pelo método BET para todos os materiais são mostrados na Tabela VII, pode-se observar que o Si/Ti-G apresenta área específica de  $123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Após a imobilização de 5% de quitosana (QT5%) há um pequeno decréscimo da área específica para  $119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e com a imobilização de 10% (QT10%) e 15% (QT15%) de quitosana a área específica diminui ainda mais, mas mantêm-se iguais para ambos materiais em  $82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Tabela VII:** Área específica e volume de poros dos materiais Si/Ti-G, QT5%, QT10% e QT15%.

Materiais	Área específica (BET) ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Volume dos poros (BJH) ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
Si/Ti-G	$123 \pm 4$	$1,1 \pm 0,01$
QT5%	$119 \pm 4$	$0,79 \pm 0,01$
QT10%	$82 \pm 3$	$0,58 \pm 0,01$
QT15%	$82 \pm 3$	$0,67 \pm 0,01$

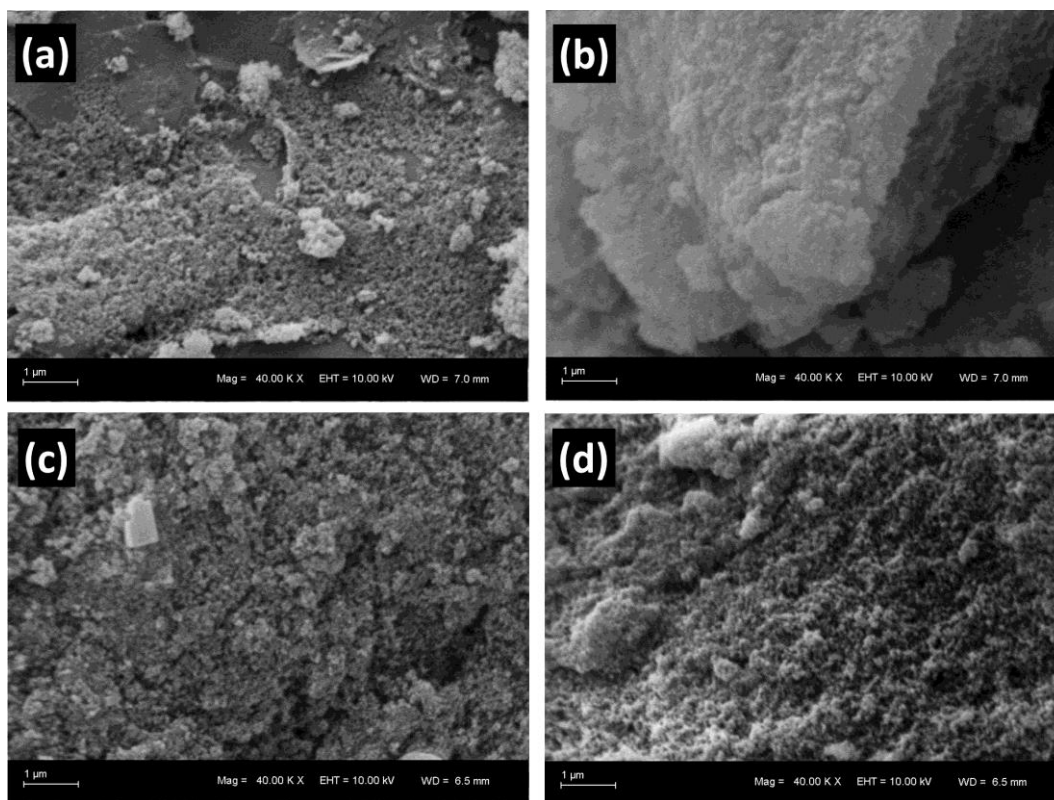
A Tabela VII mostra também o volume de poros dos materiais e o material Si/Ti-G apresentou um volume de poros de  $1,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  observando-se uma redução do volume de poros para  $0,79 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  com a imobilização de 5% de quitosana (QT5%). A Figura 32 exibe as curvas de distribuição de diâmetro de poros. No material Si/Ti-G observa-se uma curva de distribuição de tamanho de poros, com uma região de poros entre 20 e 33 nm apresentando um máximo de 27 nm de diâmetro. Após a imobilização de 5% de quitosana no material Si/Ti-G, pode se observar um deslocamento muito pequeno da curva de distribuição de tamanho de poros para valores menores da região observada anteriormente. Esse resultado indica que houve uma cobertura dos poros pela quitosana. A curva de distribuição de tamanho de poros do material QT10% desloca-se para valores maiores entre 10 à 50 nm em relação à curva do material Si/Ti-G, ocorre também um decréscimo no volume de poros,  $0,58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . O material QT15% apresenta um comportamento similar ao QT10%, observando-se um pequeno deslocamento para valores maiores ainda na curva de distribuição de tamanho de poros, porém há um aumento no volume de poros,  $0,67 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , em relação ao QT10%. Esse

fato pode ser explicado pelo uso do ácido fluorídrico na dissolução da quitosana, procedimento que pode ter corroído a superfície dos poros durante o processo de imobilização da quitosana, deslocando o máximo de diâmetro de poros para valores maiores (Figura 32).



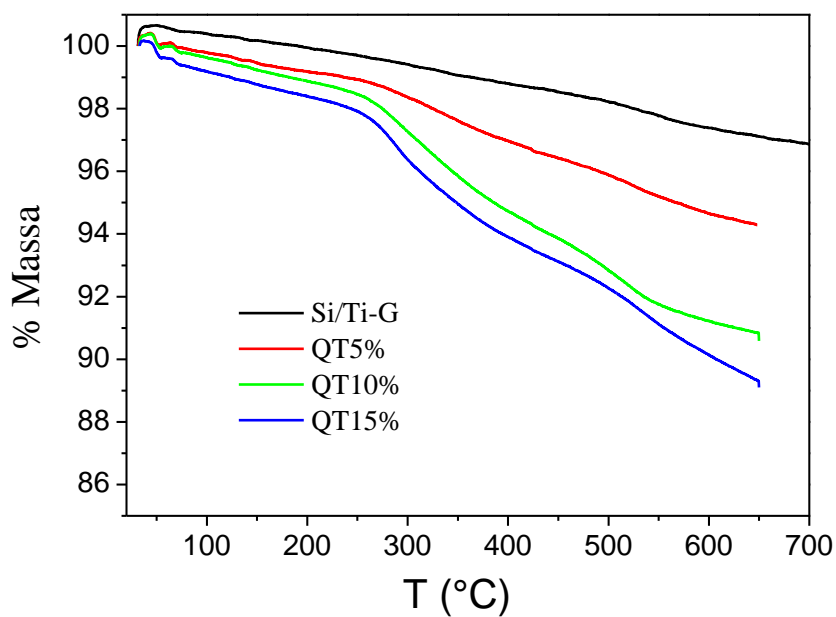
**Figura 32:** Curva de distribuição do diâmetro de poros dos materiais Si/Ti-G e os materiais imobilizados com quitosana QT5%, QT10% e QT15%.

A Figura 33 mostra as imagens de MEV dos materiais Si/Ti-G, QT5%, QT10% e QT15%. Podemos observar pelas micrografias que não houve alteração significativa na morfologia dos materiais. As imagens mostram que o material é poroso no nível submicrométrico observado, evidenciando que além dos poros observados pelas isotermas de adsorção de nitrogênio (mesoporos) existem também poros maiores (macroporos).



**Figura 33:** Imagens de MEV dos materiais carbono cerâmicos (a) Si/Ti-G, (b) QT5%, (c) QT10% e (d) QT15%. A barra nas imagens corresponde a 1 µm, foi aplicada uma magnificação de 4.000x.

As curvas termogravimétricas dos materiais são mostradas na Figura 34 e na Tabela VIII estão descritos os valores de perda de massa nas diferentes faixas de temperatura. Observa-se uma primeira perda de massa até 150 °C que é devida à perda de água adsorvida nos materiais, a segunda perda de massa na faixa entre 150 e 400°C é devida à dessorção e decomposição da QT, assim como à deshidroxilação dos silanóis da sílica<sup>118</sup>. A perda de massa na faixa de 150-400°C do material QT5% é mais acentuada em relação ao Si/Ti-G indicando maior conteúdo orgânico presente (2,5%). Comparando as curvas termogravimétricas dos materiais QT10% e QT15% nessa mesma faixa de temperatura, observa-se uma perda aproximadamente semelhante de 4,5% e 4,9%, respectivamente, mesmo que durante a síntese do QT15% tenha sido adicionada maior proporção de quitosana. Pode-se atribuir esse resultado ao fato de que a superfície do material Si/Ti-G usando para a imobilização da quitosana, atinja a saturação ao adicionar 10% de quitosana.



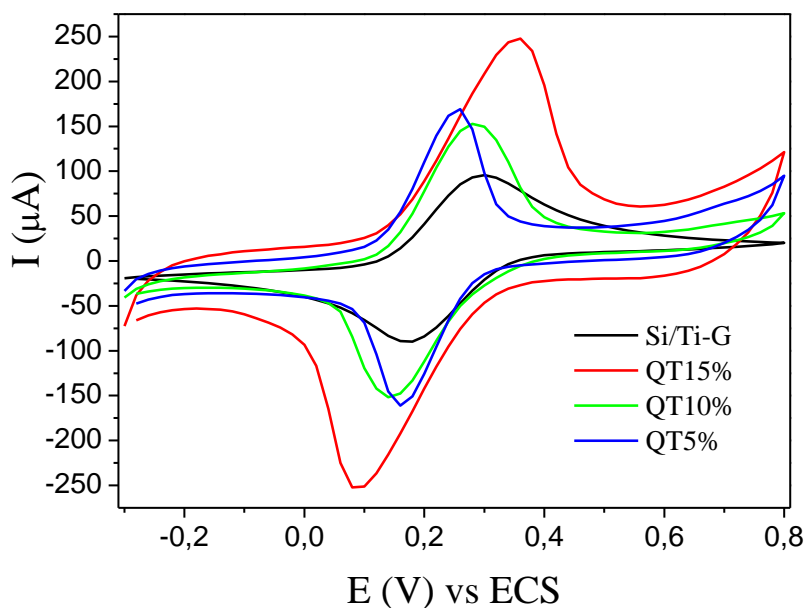
**Figura 34:** Curvas de análise termogravimétrica dos materiais Ti/Si-G, QT5%, QT10% e QT15%.

**Tabela VIII:** Dados retirados das curvas termogravimétricas dos materiais Ti/Si-G, QT5%, QT10% e QT15%.

Material (g)	0-150°C	150-400°C	400-650°C
	% perda de massa	% perda de massa	% perda de massa
Si/Ti-G	0,191	1,379	1,417
QT5%	0,540	2,463	2,665
QT10%	0,745	4,497	3,867
QT15%	1,231	4,856	4,565



Foram preparados eletrodos com os materiais sintetizados e foram submetidos a estudos de voltametria cíclica para avaliação eletroquímica. As curvas de voltametria cíclica dos materiais Si/Ti-G, QT5%, QT10% e QT15% na presença da solução de ferricianeto potássio e ferrocianeto de potássio,  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$  estão representadas na Figura 35.



**Figura 35:** Voltametria cíclica dos materiais antes e após a imobilização de QT realizada com velocidade de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  na presença de solução  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$ .

A Figura 35 mostra picos de oxidação e redução definidos para todos os materiais. Os parâmetros obtidos como a diferença dos potenciais de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ), intensidade de corrente de pico anódico ( $i_{pa}$ ), intensidade de corrente de pico catódico ( $i_{pc}$ ) e área eletroativa ( $A_e$ ) a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 35 para todos os materiais são apresentados na Tabela IX. Considerando a reversibilidade do par Fe(II)/Fe(III), a relação dos picos  $i_{pa}/i_{pc}$  é próximo de 1 para todos os materiais, indicando que existe uma boa reversibilidade para todos os materiais<sup>119</sup>. O material Si/Ti-G tem um  $\Delta E_p=118 \text{ mV}$  maior do que o material QT5% que apresenta uma  $\Delta E_p=99 \text{ mV}$ , também se observa um aumento nos valores de corrente de pico para o material QT5% o que o torna um material adequado para

ser utilizado como eletrodo. Conforme foi aumentada a quantidade de quitosana, nos materiais QT10% e QT15%, observa-se um aumento de  $\Delta E_p$ , para valores de 141 e 269 mV respectivamente, indicando que esses materiais são mais resistivos à transferência de carga. O fato de que o material QT5% apresente menor  $\Delta E_p$  é indicativo que a incorporação da quitosana na estrutura do material nessa quantidade de 5% o tornou menos resistivo à transferência de carga em relação aos materiais com 10% e 15% de quitosana.

A área eletroativa dos materiais foi calculada utilizando a Equação de Randles-Sevcik<sup>67</sup>:

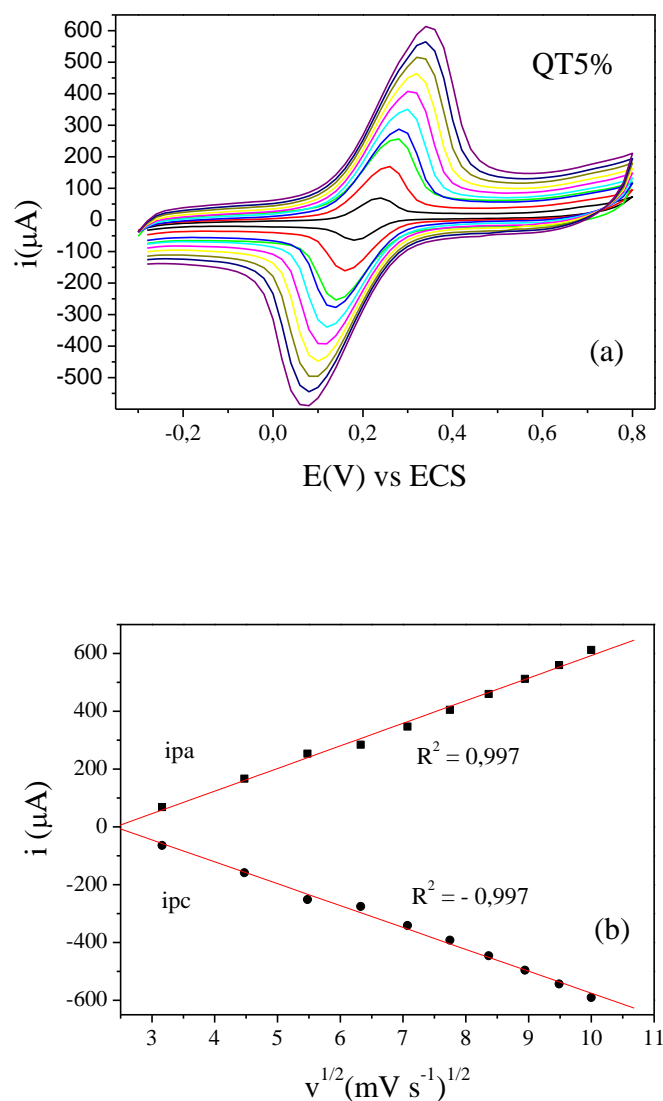
$$i_p = (2,69 \times 10^5) \eta^{3/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0$$

onde a corrente de pico ( $i_p$ ) está em ampere, a área eletroativa (A) em  $\text{cm}^2$ , o coeficiente de difusão ( $D_0$ ) em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , a velocidade de varredura ( $\nu$ ) em  $\text{V s}^{-1}$ , a concentração ( $C_0$ ) em  $\text{mol cm}^{-3}$ . A área eletroativa do eletrodo Si/Ti-G foi de  $0,98 \text{ cm}^2$  e é menor do que a área eletroativa do eletrodo QT5%,  $1,74 \text{ cm}^2$ . Já os eletrodos QT10% e QT15% apresentaram resultados de área eletroativa, igual á  $1,57$  e  $2,54 \text{ cm}^2$  respectivamente. O material QT5% mostrou-se promissor para ser utilizado como eletrodo, pois apesar de apresentar uma área eletroativa menor do que o material QT15% apresentou menor resistência à transferência de carga, sendo escolhido para a imobilização da enzima tirosinase. Aliado ao fato que os materiais QT10% e QT15% são materiais difíceis de prensar por terem grande quantidade de quitosana, o que dificulta sua manipulação e obtenção na forma de pastilha, que é necessária para a confecção dos eletrodos.

**Tabela IX:** Parâmetros obtidos a partir da voltametria cíclica a uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>.

Eletrodos Carbono Cerâmicos	$\Delta E_p$ (mV)	$i_{pa}$ ( $\mu A$ )	$i_{pc}$ ( $\mu A$ )	$i_{pa}/i_{pc}$	$A_e$ (cm <sup>2</sup> )
Si/Ti-G	118	94,96	- 89,53	1,06	0,98
QT5%	99	168,27	-160,80	1,05	1,74
QT10%	141	152,21	-151,24	1,01	1,57
QT15%	269	246,71	251,73	0,98	2,54

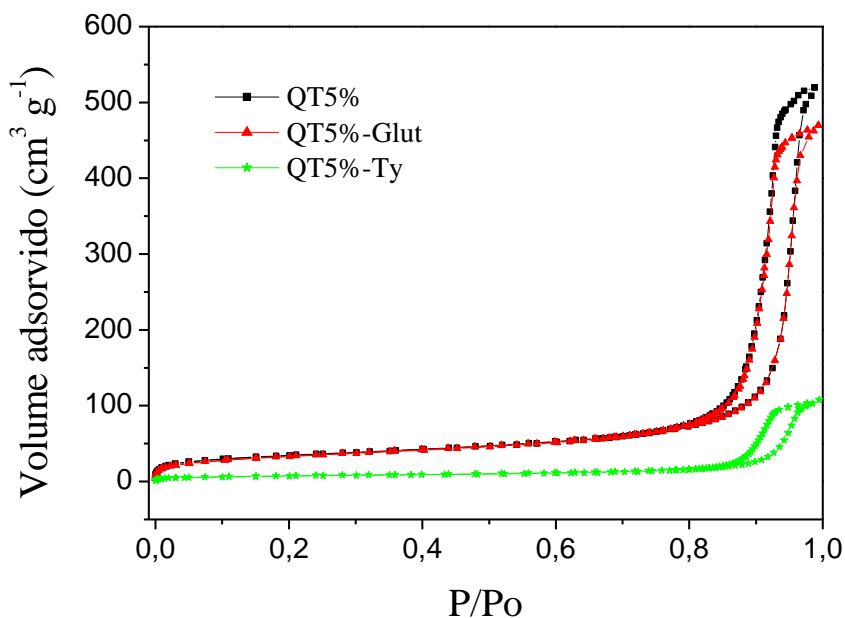
O eletrodo QT5% foi avaliado em diferentes velocidades de varredura entre 10 e 100 mV s<sup>-1</sup> para avaliar o processo envolvido na interface eletrodo/solução. Na Figura 36(a) se encontram as voltametrias cíclicas obtidas e na Figura 36(b) mostra-se a correlação linear entre o incremento da intensidade de corrente do pico anódico e pico catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $i_p$  vs  $v^{1/2}$ ), apresentando as seguintes equações,  $i_{pa} = -188,77 + 78,17x$  e  $i_{pc} = 181,93 - 75,71x$  respectivamente. Esses resultados indicam que o processo de oxidação/redução é controlado por um processo de difusão na superfície do eletrodo<sup>67,120</sup>



**Figura 36:** (a) Voltamograma cíclico para o eletrodo QT5% variando a velocidade de varredura de 10 a 100  $\text{mV s}^{-1}$  e (b) gráfico de  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

O material QT5% foi modificado com glutaraldeído (QT5%-Glut) e com a enzima tirosinase (QT5%-Ty) e na Figura 37 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para esses materiais. Todas as isotermas apresentam um comportamento típico de materiais mesoporosos com valores de adsorção  $P/P_0$  maiores que 0,8. Entretanto, verifica-se uma pequena diminuição no volume de adsorção da quantidade de nitrogênio no ponto de

saturação para o material QT5%-Glut e uma considerável diminuição no volume adsorvido nesse ponto no material QT5%-Ty.



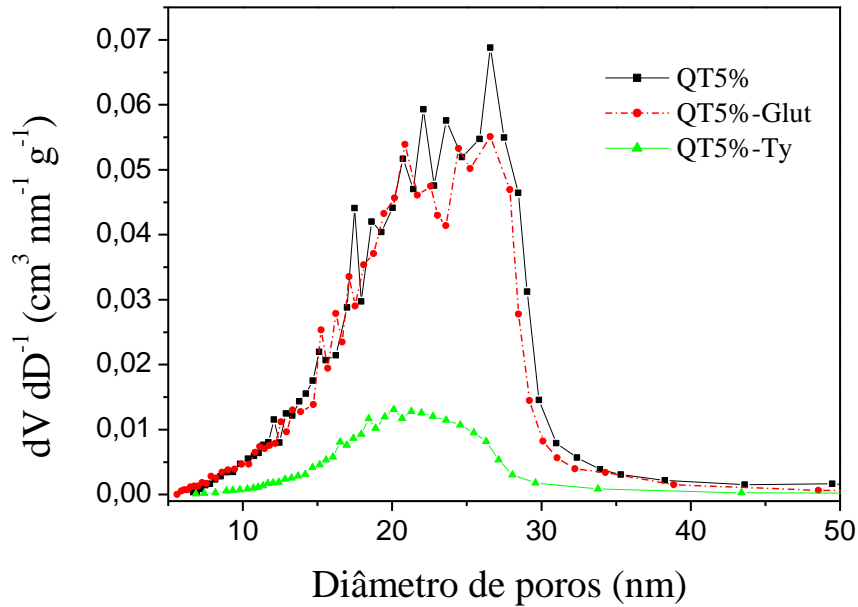
**Figura 37:** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos materiais QT5%, QT5%-Glut e QT5%-Ty.

Na Tabela X, são apresentados os resultados de área específica dos materiais resultantes das imobilizações realizadas no QT5%, pode-se observar que com a imobilização do glutaraldeído, material QT5%-Glut, não há alteração na área específica, ambas com valor de 119 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Entretanto após a imobilização da enzima tirosinase, material QT5%-Ty, ocorre uma diminuição significativa na área específica para 27 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

**Tabela X:** Área específica e volume de poros dos materiais imobilizados no Si/Ti-G

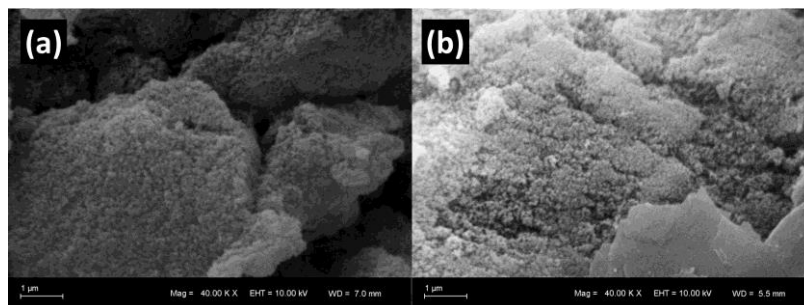
Materiais	Área superficial (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume dos poros (BJH) (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
QT5%	119 ± 6	0,79 ± 0,03
QT5%-Glut	119 ± 6	0,72 ± 0,03
QT5%-Ty	27 ± 2	0,17 ± 0,01

Analisando os resultados de volume de poros e das curvas de distribuição de tamanho de poros na Tabela X e na Figura 38, referentes às imobilizações realizadas no material QT5%. Observa-se um pequeno decréscimo de 0,79 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para 0,72 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> no volume de poros para o material QT5%-Glut. Após a imobilização da enzima tirosinase ocorre uma diminuição significativa no volume de poros para 0,17cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> no material QT5%-Ty. Todos os materiais apresentam uma curva de distribuição de tamanho de poros semelhante com poros na região entre 15 e 30 nm de diâmetro. Os resultados das isotermas de adsorção e dessorção, área específica, curva de distribuição de tamanho de poros e volume de poros são indicativos de que a enzima tirosinase foi imobilizada na superfície dos poros, diminuindo apenas a área específica e volume de poros do material QT5%. Pelo método de Lowry, quantificou-se a percentagem de proteína imobilizada no material QT5%-Glut, a qual foi obtida pela diferença entre o total proteico oferecido (1,49 mg) e o total de proteína residual no sobrenadante após a imobilização (0,015 mg). O resultado obtido indica que 98,9% de proteína foi imobilizada na matriz.



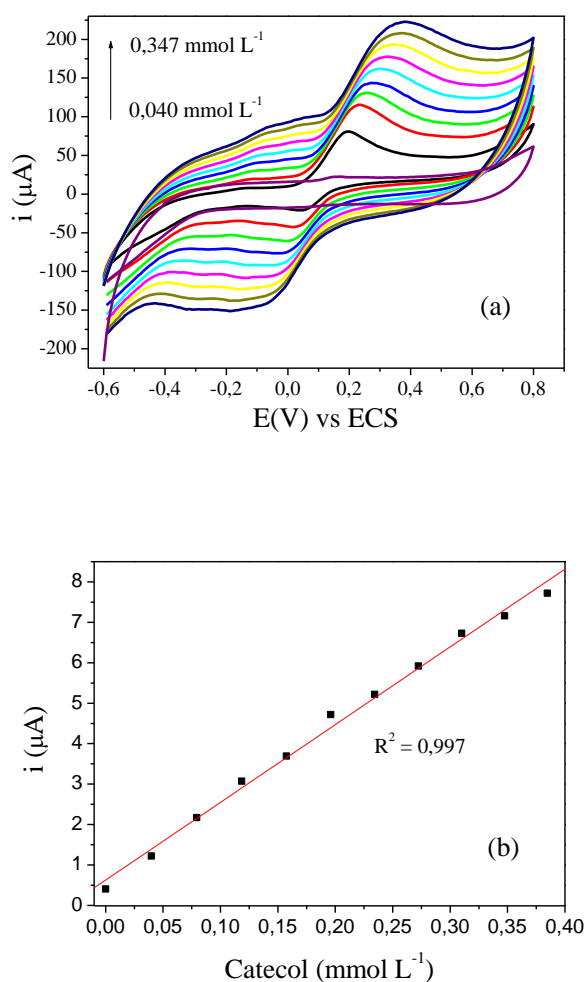
**Figura 38:** Curva de distribuição do diâmetro de poros dos materiais QT5%, QT5%-Glut e QT5%-Ty.

As imagens do MEV dos materiais imobilizados com glutaraldeído e tirosinase são mostradas na Figura 39. Pode-se observar que não houve alteração significativa na morfologia dos materiais e que o material apresenta poros no nível submicrométrico e também se observa que existem também poros maiores (macroporos).



**Figura 39:** Imagens de MEV dos materiais carbonos cerâmicos (a) QT5%-Glut e (b) QT5%-Ty. A barra nas imagens corresponde a 1 µm, foi aplicada uma magnificação de 4.000x.

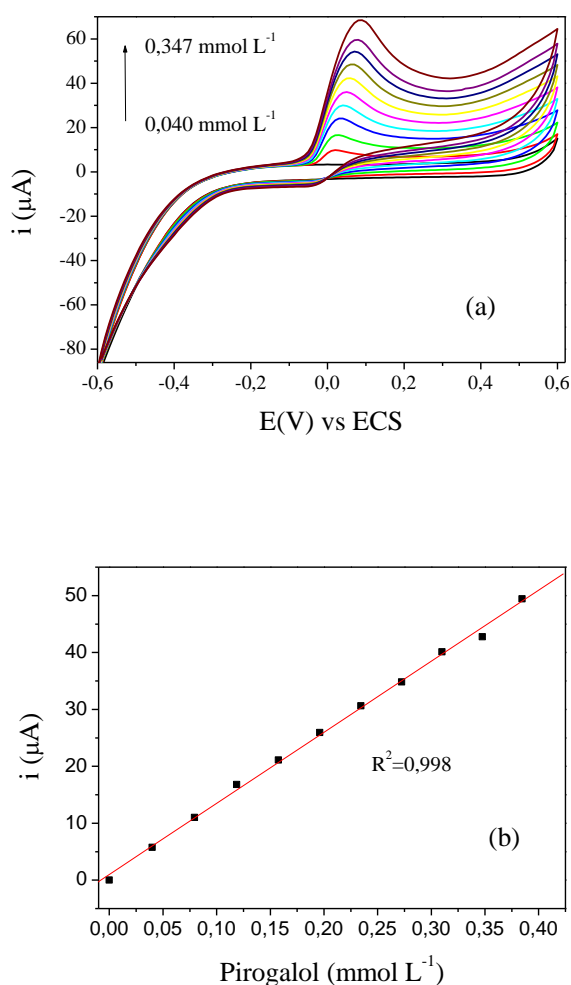
Baseando-se nesses resultados o eletrodo QT5%-Ty foi utilizado para a determinação do catecol, pirogalol e dopamina. Na Figura 40(a), são apresentados os voltamogramas cíclicos a diferentes concentrações de catecol. Observam-se picos anódicos e catódicos em todas as concentrações adicionadas, correspondentes à oxidação e redução do catecol<sup>83,121</sup>. Na Figura 40(b) é apresentado um gráfico que relaciona a intensidade do pico anódico com a concentração de catecol, existe uma relação linear entre o incremento da concentração e a intensidade de corrente do pico anódico estabelecida pela seguinte equação,  $i(\mu\text{A}) = (0,6 \pm 0,1) + (19,2 \pm 0,4) [\text{catecol}](\text{mmol L}^{-1})$  com  $R^2 = 0,997$ , na faixa de concentração compreendida entre 0,040 à 0,347 mmol L<sup>-1</sup> de catecol.



**Figura 40:** (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo QT5%-Ty na presença de diferentes concentrações de catecol e (b) Relação entre a concentração de catecol com a intensidade de corrente de pico anódico.

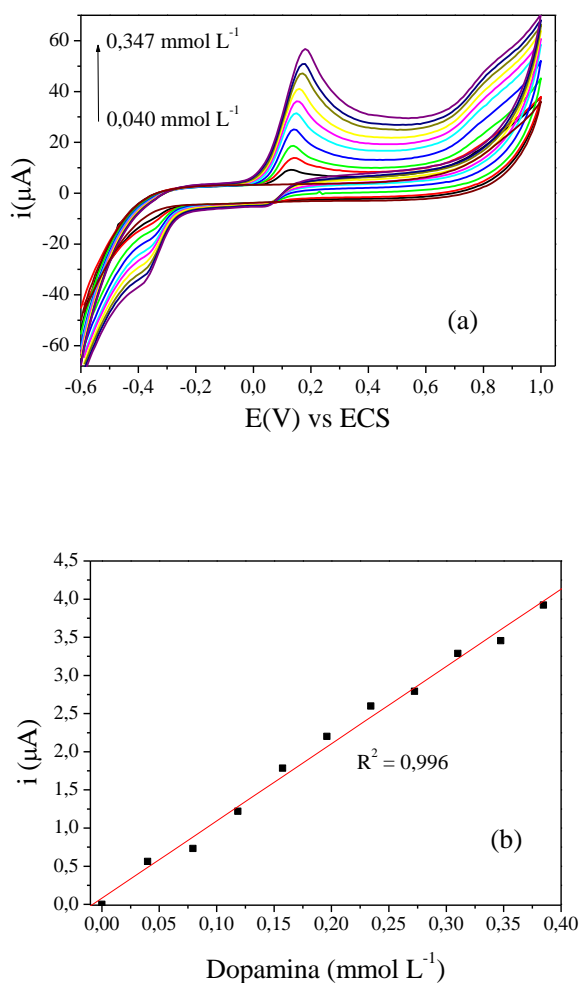


Na Figura 41(a), são apresentados os voltamogramas cíclicos a diferentes concentrações de pirogalol. Observam-se apenas os picos anódicos correspondentes à oxidação do pirogalol<sup>122</sup>. O gráfico que relaciona a intensidade de pico anódico com o aumento da concentração de pirogalol é apresentado na Figura 41(b). Observa-se que existe uma relação linear entre a concentração de pirogalol e a intensidade de corrente de pico anódico estabelecida pela equação  $i(\mu\text{A}) = (1,0 \pm 0,4) + (124,8 \pm 1,9) [\text{pirogalol}](\text{mmol L}^{-1})$  com  $R^2 = 0,998$  na faixa de concentração compreendida entre 0,040 à 0,347  $\text{mmol L}^{-1}$  de pirogalol.



**Figura 41:** (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo QT5%-Ty na presença de diferentes concentrações de pirogalol e (b) Relação entre a concentração de pirogalol com a intensidade de corrente de pico anódico.

A Figura 42(a) exibe os voltamogramas cíclicos a diferentes concentrações de dopamina, é possível observar picos anódicos correspondentes à oxidação da dopamina<sup>76</sup> Na Figura 42(b) mostra a relação linear entre a concentração de dopamina e a intensidade de corrente de pico anódico regida pela seguinte equação  $i(\mu\text{A}) = (0,08 \pm 0,06) + (10,1 \pm 0,3)$  [dopamina](mmol L<sup>-1</sup>) com  $R^2 = 0,996$  na faixa de concentração compreendida entre 0,040 à 0,347 mmol L<sup>-1</sup> de dopamina.



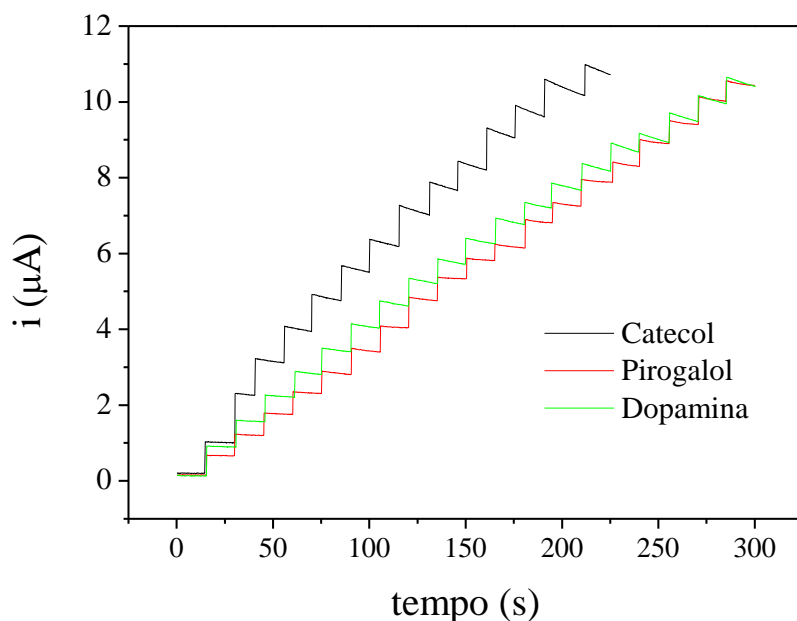
**Figura 42:** (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo QT5%-Ty na presença de diferentes concentrações de dopamina e (b) Relação entre a concentração de dopamina com a intensidade de corrente de pico anódico.

As respostas dos analitos estudados também foram analisadas por cronoamperometria. Os cronoamperogramas obtidos para o catecol, pirogalol e dopamina a diferentes concentrações são mostrados na Figura 43. Na Figura 44, são apresentadas as retas que relacionam a intensidade de corrente com o aumento da concentração de catecol, pirogalol e dopamina. Nas equações 8, 9 e 10 está expressa a regressão linear dos compostos fenólicos. A faixa de concentração utilizada para o catecol e pirogalol foi de 0,04 à 0,53 mmol L<sup>-1</sup> e para a dopamina foi de 0,04 à 0,70 mmol L<sup>-1</sup>.

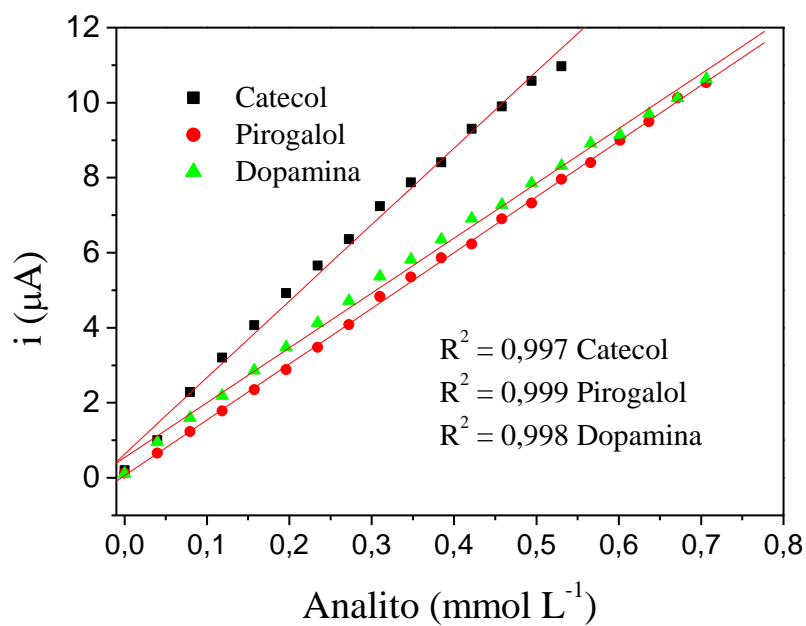
$$i(\mu\text{A}) = (0,64 \pm 0,14) + (20,37 \pm 0,44) [\text{catecol}](\text{mmol L}^{-1}) R^2 = 0,997 \text{ Equação 8}$$

$$i(\mu\text{A}) = (0,06 \pm 0,03) + (14,86 \pm 0,08) [\text{pirogalol}] (\text{mmol L}^{-1}) R^2 = 0,999 \text{ Equação 9}$$

$$i(\mu\text{A}) = (0,54 \pm 0,09) + (14,62 \pm 0,21) [\text{dopamina}] (\text{mmol L}^{-1}) R^2 = 0,998 \text{ Equação 10}$$



**Figura 43:** Resposta cronoamperométrica ( $i$  vs  $t$ ) para o eletrodo QT5%-Ty para adições sucessivas de 0,1  $\mu\text{mol.L}$  dos compostos fenólicos.



**Figura 44:** Relação entre intensidade de corrente e concentração de catecol, pirogalol e dopamina.

Na Tabela XI, encontram-se as figuras de mérito do eletrodo como sensibilidade e limite de detecção. A sensibilidade foi obtida pelo coeficiente angular da regressão linear e o limite de detecção foi calculado utilizando a seguinte equação<sup>68</sup>:

$$LD = \frac{3 \times \text{desvio padrão do branco}}{\text{inclinação da reta (slope)}}$$

**Tabela XI:** Dados de limite de detecção e sensibilidade do eletrodo QT5%-Ty para os analitos em estudo por cronoamperometria.

Analito	Limite de Detecção ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Sensibilidade ( $\text{mmol}^{-1} \mu\text{A L}$ )
Catecol	3,38	20,37
Pirogalol	8,47	14,86
Dopamina	1,16	14,62

Podemos observar que os limites de detecção são baixos para os três analitos, valores próximos aos valores encontrados na Literatura<sup>74,76,82,83,121</sup>. O eletrodo mostrou-se mais sensível para o catecol seguido do pirogalol e dopamina que apresentam sensibilidade semelhante.

O eletrodo QT5%-Ty apresentou uma boa repetibilidade para todos os analitos. Por exemplo, para a determinação de pirogalol, foram realizadas três determinações por cronoamperometria do analito numa concentração de  $0.04 \text{ mmol L}^{-1}$  que resultou em um desvio padrão relativo de 2,30%.

Esses resultados são indicativos que esse eletrodo poderia ser utilizado como sensor para determinação dos analitos estudados.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizados pelo método sol-gel materiais a base de titânia e óxidos mistos de titânia/sílica e um material carbono cerâmico com inserção da titânia na sua matriz. Estes materiais foram caracterizados e aplicados em preparação de dispositivos para aplicação em células DSSC e como biossensores eletroquímicos.

Foi apresentado um método simples e eficaz para a obtenção de materiais de titânia e titânia/sílica. Este método abre perspectivas para preparar os materiais onde a sílica é bem distribuída na superfície da titânia mantendo as propriedades positivas como *band gap* e reduzindo o tamanho dos domínios nanocristalinos. Os materiais de óxidos mistos além de diminuir os domínios dos nanocristais retardam as transformações de fases da titânia, onde até 1000°C temos um óxido misto titânia/sílica na fase anatásio. Esses materiais ancoram com eficiência o corante sensibilizador em sua superfície, o que permite a rápida injeção de elétrons, o que aumenta a eficiência das células solares. Como alternativa para melhorar as propriedades texturais dos materiais, a escolha dos catalisadores, o ácido clorídrico (HCl) e o ácido fluorídrico (HF) foi importante para se obter materiais porosos que após a calcinação mantem uma área superficial adequada para ser usado com eficiência como fotoanodo em DSCCs.

A síntese sol-gel associada ao processo de moagem em alta energia mostrou-se uma alternativa eficaz, para melhorar a eficiência dos materiais de titânia e titânia/sílica para aplicação em células solares. O processo de moagem, principalmente a 500 rpm, produziu uma fração de material em pó com adequada área específica e uma superfície ativa que possibilitou uma maior quantidade de corante. As propriedades morfológicas obtidas por esse processamento permitiram um bom empacotamento do fotoanodo. Os dois dispositivos, Ti/SiC-500 e TiO<sub>2</sub>C-500 apresentaram maior eficiência das células solares causada pela melhoria do transporte de elétrons, fotocorrente, dentro do filme montado com os materiais moídos a 500 rpm. Portanto considera-se esse fator mais importante do que a contribuição da dispersão da luz a partir dos nano domínios de sílica para melhorar a eficiência das células solares.

Também, foi possível sintetizar um material carbono cerâmico com a inserção da titânia em sua matriz, obtendo-se o material sílica/titânia-grafite ou Si/Ti-G. Esse material mesoporoso foi utilizado para a imobilização de quitosana nas proporções de 5, 10 e 15 %. Pela análise termogravimétrica dos materiais observou-se que ocorreu a saturação da superfície para a amostra QT10%. Estudos eletroquímicos mostraram que o material QT5% foi o mais promissor para aplicação como eletrodo, sendo assim, esse material foi utilizado como matriz para a imobilização da enzima tirosinase. O material obtido QT5%-Ty mostrou-se promissor como um biossensor eletroquímico para a determinação de compostos fenólicos como o catecol, pirogallol e dopamina.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Essa Tese abre perspectivas futuras para novos trabalhos como o estudo das transformações de fase da titânia e titânia/sílica, avaliando a presença da sílica na titânia. Estudar a presença da sílica nesses óxidos mistos, elucidando se ocorre substituição dos átomos de titânio na rede ou se a sílica está distribuída na interface dos cristalitos em uma fração nanométrica. Também se pode fazer um estudo comparativo variando-se as quantidades de sílica no óxido misto titânia/sílica e estudando seus efeitos nas diferentes propriedades e aplicações.

Outra possibilidade seria variar os parâmetros de moagem (como tempo de moagem e aumento da velocidade de moagem) e estudar as modificações na estrutura morfológica e estrutural dos materiais e na eficiência das células solares sensibilizadas por corante.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Grätzel, M.; *Nature*. **2001**, *414*, 338-344.
2. Barbé, C. J.; Arendse F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzenmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 3157.
3. Jung, H-Gi.; Kang, Y. S.; Sun, Y-K.; *Electrochim. Acta*. **2010**, *55*, 4637.
4. Kumaresan, L.; Prabhu, A.; Palanichamy, M.; Murugesan, V.; *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *126*, 445.
5. Yang, G.; Hu, P.; Cao, Y., Yuan, F.; Xu, R.; *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5*, 1437.
6. O'Regan, B.; Grätzel, M. A.; *Nature*. **2001**, *253*, 737.
7. Nistora, C.; J. Emnéus, J.; Gorton, L.; Ciucu, A.; *Anal. Chim. Acta*. **1999**, *387*, 309.
8. Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q.; *Nature*. **2008**, *453*, 638.
9. Yang, S. C.; Yang, D. J.; Kim, J.; Hong, J. M.; Kim, H. G.; Kim, I. D.; Lee, H.; *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1059.
10. Chen, D.; Huang, F.; Cheng, Y-B.; Caruso, R. A.; *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2206.
11. Yun, T. K.; Park, S. S.; Kim, D.; Hwang, Y-K.; Huh S.; Bae J. Y.; Won, Y. S.; *J. Power Sources*. **2011**, *196*, 3678.
12. Park, K-H.; Gu, H-B.; Jin, E. M.; Dhayal, M.; *Electrochim. Acta*. **2010**, *55*, 5499.
13. Rajan, J.; Velmurugan, T.; Seeram, R.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *2*, 289.
14. Arenas, L. T.; Gay, D. S. F.; Moro, C. C.; Dias, S. L. P.; Azambuja, D. S.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *112*, 273.
15. Laranjo, M. T.; Ricardi, N. C.; Arenas, L. T.; Benvenutti, E. V.; Oliveira, M. C.; Santos, M. J. L.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *72*, 273.
16. Yasuda, T.; Ikeda, S.; Furukawa, S.; *Dyes Pigments*. **2010**, *86*, 278.

17. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: Physics and chemistry of sol-gel processing*; Academic Press, San Diego. **1990**.
18. Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Porous Mat.* **2002**, *9*, 307.
19. Moraes, S. V. M.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; *High Press. Res.* **2006**, *26*, 11.
20. Zhang, D. L.; *Prog in Mater. Sci.* **2004**, *49*, 537.
21. Suryanarayana, C.; *Prog. in Mater. Sci.* **2001**, *46*, 1.
22. Rabinovich, L.; Lev O.; *Electroanal.* **2001**, *13*, 265.
23. Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *362*, 219.
24. Leia, C.; Huc, S.; Gaoa, N.; Shena, G.; Yua, R. *Bioelectrochemistry.* **2004**, *65*, 33.
25. Arenas, L. T.; Villis, P. C. M.; Arguello, J.; Landers, R.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; *Talanta.* **2010**, *83*, 241.
26. Ramos, J. V. H.; *Materiais híbridos bioinorgânico à base de sílica e quitosana aplicado no desenvolvimento de sensor eletroquímico para determinação de paracetamol na presença de dopamina.* Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, **2010**.
27. Maroneze, C. M.; Arenas, L. T.; Luz, R. C. S.; Benvenuti, E. V.; Landers, R.; Gushikem, Y.; *Electrochim. Acta.* **2008**, *53*, 4167.
28. Maroneze, C. M.; Luz, R. C. S.; Landers, R.; Gushikem, Y. *J.Solid State Electr.* **2010**, *14*, 115.
29. Fujishima, A.; Honda, K.; *Nature.* **1972**, *238*, 37.
30. Krivtsov, I.; Ilkaeva, M.; Avdin, V.; Khainakov, S.; Garcia, J. R.; Ordóñez S.; Díaz, E.; Faba, L.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2015**, *444*, 87.
31. Gupta, S.M.; Tripathi, M.; *Cent. Eur. J. Chem.* **2012**, *2*, 279.
32. Chou, C. S.; Yang, R. Y.; Weng, M. H.; Yeh, C. H.; *Powder Technol.* **2008**, *187*, 181.

33. Sharp, D.; Burkitt, R.; *Materials Technology: Advanced Biomaterials*. **2014**, *30*, B155.
34. Romero-Arcos, M.; Garnica-Romo, M. G.; Martínez-Flores, H. E.; *Materials*. **2016**, *9*, 543.
35. Pandey, P. C.; Prakash, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *729*, 95.
36. Chhabra, V.; Pillai, V.; Mishra, B. K.; Morrone, A.; Shah, D. O.; *Langmuir*. **1995**, *11*, 3307.
37. Schwarz, J. A.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 477.
38. Hong, S. S.; Lee, M. S.; Lee, G. D.; Lim, K. T.; Ha, B. J.; *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 207.
39. Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
40. Kim, C. S.; Moon, B. K.; Park, J. H.; *J. Cryst. Growth*. **2003**, *254*, 405.
41. Matsumoto, Y.; Ishikawa, Y.; Nishida, M.; *J. Phys. Chem. B*. **2000**, *104*, 4204.
42. Gartnera, M.; Scurtua, R.; Ghita, A.; Zahar, M.; Modreanu, M.; Kokkorisc, M.; Kordas, G.; *Thin Solid Films*. **2004**, *455*, 417.
43. Damasceno, B. P. G. L.; Silva, J. A.; Oliveira, E. E.; Silveira, W. L. L.; Araújo, I. B.; Oliveira, A. G.; Egito, E. S. T.; *Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.*, **2011**; *32*, 9.
44. Pedraza, F.; Vasquez, A.; *J. Phys. Chem. Solids*. **1999**, *60*, 445.
45. Byrappa, K.; Lokanatha, R. K. M.; Yoshimura, M.; *Env. Tech.* **2000**, *21*, 1085.
46. Garnweitner, G.; Niederberger, M.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 1801.
47. Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A.; *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33.
48. Gupta, S. M.; Tripathi, M.; *Chinese Sci. Bull.* **2011**, *56*, 1639.
49. Luo, W.; Yang, S. F.; Wang, Z. C.; Wang, Y.; Ahuja, R.; Johansson, B.; Liu, J.; Zuo G.T.; *Solid State Commum.* **2005**, *133*, 49.
50. Gao, X.; Wachs, I. E.; *Catalysis Today*. **1999**, *51*, 233.
51. Nakabayashi, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 914.
52. Doolin, P. K.; Alerasool, S.; Zalewski, D. J.; Hoffman, J. F.; *Catal. Lett.* **1994**, *25*, 209.

52. Ren, Y.; Zhang, Y.; Wu, L.; Langmuir. **2010**, *26*, 11391.
53. Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas M. R.; *Quim. Nova.* **2009**, *32*, 1926.
54. Alfaya, A. A. S.; Kubota L. T.; *Quím. Nova.* **2002**, *25*, 835.
55. Yoldas, B. E.; *J. Non-Cryst. Solids.* **1980**, *38*, 81.
56. Machado, C. T.; Miranda, F. S.; *Revista Virtual de Química.* **2015**, *7*, 126.
57. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L.; *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676,
58. O'Regan, B.; Gratzel, M.; *Nature.* **1991**, *353*, 737.
59. Kalyanasundaram, K.; Dye Sensitized Solar Cells. EPFL, Lausanne, **2010**.
60. Agnaldo, J. S.; Bastos, J. B. V.; Cressoni, J. C; Viswanathan, G. M.; *Revista Brasileira de Ensino de Física.* **2006**, *28*, 77.
61. Antoni, L. O.; *Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em heterojunção de P3HT/PCBM e aplicação de materiais plasmônicos.* Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **2014**.
62. Brito R. C.; *Estudo e caracterização de células solares sensibilizadas por corantes.* Trabalho de conclusão de curso, UFRGS, Porto Alegre, **2013**.
63. Koch C. C.; *Nanostruct. Mater.* **1997**, *9*, 13.
64. Farbod M.; Khademalrasool M.; *Powder Technol.* **2011**, *214*, 344.
65. Assaker K.; Lebeau B.; Michelin L.; Gaudin P.; Carteret C.; Vidal L.; Bonne M.; Blin J. L.; *J. Alloy. Compd.* **2015**, *649*, 1.
66. Huang N.; Sebo B.; Pan M. M.; Liu Y. M.; Peng T.; Sun W.W; Bu C. H.; Zhao X. Z.; *Solar Energy.* **2013**, *97*, 266.
67. Brett A. M. O.; Brett C. M. A.; *Eletroquímica-Princípios, Métodos e Aplicações.* Almeida: Coimbra, **1996**.
68. Wang, J.; *Analytical Electrochemistry.* Wiley-VCH: New York, **2001**.

69. Tan, X.; Tian, Y.; Cai, P.; Zou, X. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *381*, 500.
70. Rozniecka, E; Shul, G.; Sirieix-Plenet, J.; Gaillon, L.; Opallo, M. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 299.
71. Skeika, T.; Zucconelli, C. R.; Fujiwara, S. T.; Pessoa, C. A. *Semina: Ciência Exatas e Tecnológicas.* **2009**, *30*, 125.
72. Tsionsky, M.; Gun, G.; Giezer, V.; Lev, O.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1747.
73. Mulchandani, A.; Bassi, A. S.; *Crc. Cr. Ver. Biotechn.* **1995**, *15*, 105.
74. Apetrei, I. M.; Rodriguez-Mendez, M. L.; Apetrei, C.; Saja J. A.; *Sensor Actuat B.* **2013**, *177*, 138.
75. Solná, R.; Sapelnikova, S.; Skládal, P.; Winther-Nielson, M.; Carlsson, C.; Emnéus, J.; Ruggas, T.; *Talanta.* **2005**, *65*, 349.
76. Tembe, S.; Kubal, B. S.; Karve, M.; D'Souza, S. F. *Anal. Chim. Acta.* **2008**, *612*, 212.
77. Witton, T.; Sopenuit, T. Puscharapon, K.; Ben, E.; Metta, C. *J. Non-Cryst. Solids.* **2011**, *357*, 3513.
78. Zhang, W.; Xie, G.; Li, S.; Lu, L.; Liu, B. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8222.
79. Laranjeira, M. C.; Fávere, V. T.; *Quim. Nova.* **2009**, *32*, 672.
80. Durán, N; Rosa, M. A.; D'Annibale, A.; Gianfreda, L.; *Enzyme and Microbial Technology.* **2002**, *31*, 907.
81. Zaidi, K. U.; Ali, A. S.; Ali, S. A.; Naaz, I.; *Biochemistry Research International.* **2014**, *2014*, ID 854687.
82. Wang, G.; Xu, J-J.; Ye, L-H.; Zhu, J-J.; Chen, H-Y.; *Bioelectrochemistry.* **2002**, *57*, 33.
83. Lu, L.; Zhang, L.; Zhang, X.; Huan, S.; Shena, G.; Yua, R. *Anal. Chim. Acta.* **2010**, *665*, 146.
84. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*; 8ª edição; Cengage Learning: São Paulo, **2010**.

85. Bard A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*; 2<sup>a</sup> edição; John Wiley & Sons, **2001**.
86. Zaia, D. A. M.; Zaia, C. T. B. V.; Lichtig, J.; *Quím. Nova.* **1998**, *21*, 787.
87. Cullity, B. D.; *Elements of X-ray diffraction*. Addison, Wesley, London, **1956**.
88. Gregg, J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, **1982**.
89. Iler, R. K.; *The chemistry of silica*. Willey and Sons, New York, **1979**.
90. Laranjo, M. T.; Kist, T. B. L.; Benvenuti, E. V.; Gallas, M. R.; Costa, T. M. H.; *J Nanopart. Res.* **2011**,*13*, 4987.
91. Boschloo, G. K.; Goossens, A.; Schoonman, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1311.
92. Reddy, K. M.; Manorama, S. V.; Reddy, A. R.; *Mater. Chem. and Phy.* **2002**, *78*, 239.
93. Janitabar-Darzi, S.; Mahjoub, A. R.; Nilchi, A.; *Physica E.* **2009**, *42*, 176.
94. Kumar, D. A.; Xavier, J. A.; Shyla, J. M.; Xavier, F. P.; *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 3700.
95. Llano, B.; Restrepo, G.; Marín, J. M.; Navío, J. A.; Hidalgo, M. C.; *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, *387*, 135.
96. Llano, B; Hidalgo, M. C.; Rios, L. A.; Navio, J. A.; *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, 389.
97. Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Grätzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *Thin Solid Films.* **2008**, *516*, 4613.
98. Choi, H.; Nahm, C.; Kim, J.; Moon, J.; Nam, S.; Jung, D-R.; Park, B.; *Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12*, 737.
99. Liu, L.; Niu, H.; Zhang, S.; Wan, L.; Miao, S.; Xu, J.; *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *261*, 8.
100. Palomares, E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Lutz, T.; Durrant, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 475.
101. Mohan, V. M.; Shimomura, M.; Murakami, K.; *J. Nanosci. Nanotechno.* **2012**, *12*, 433.
102. Kay, A.; Gratzel, M.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2930.

103. Murali, S.; Lee, S. P.; Birnie III, D. P.; *Thin Solid Films*. **2013**, 537, 80.
104. Yadav, T. P.; Yadav, R. M.; Singh, D. P.; *Nanosci. Technol.* **2012**, 2, 22.
105. Yang, Z-Y.; Shen, G-Y.; He, Y-P.; Liu, X-X.; Yang, S-J. *J. Porous Mater.* **2016**, 23, 589.
106. Anderson, C.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 2611.
107. Frank, A. J.; Kopidakis, N.; Lagemaat, J.; *Coordin. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1165.
108. Widiyastuti, W.; Lee, S. Y.; Iskandar, F.; Okuyama, K.; *Mater. Sci. Forum.* **2009**, 20, 318.
109. Bisquert, J.; Vikhrenko, V. S.; *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 2313.
110. Sato, N.; *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*. Elsevier. Amsterdam, **1998**.
111. Zacheis, G. A.; Gray, K. A.; Kamat, P. V.; *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 4715.
112. Ito, S.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Pechy P.; Comte, P.; Grätzel, M.; Mizuno, T.; Tanaka, A.; Koyanagi, T.; *Int. J. Photoenergy.* **2009**, 1-8.
113. Benkstein, K. D.; Kopidakis, N.; Lagemaat, J.; Frank, J. A.; *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 7759.
114. Frank, A. J.; Kopidakis, N.; Lagemaat, J.; *Coordin. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1165.
115. Son, S.; Hwang, S. H.; Kim, C.; Yun, J. Y.; Jang, J.; *Appl. Mater. Interfaces.* **2013**, 5, 4815.
116. Tennakone, K.; Bandara, J.; Bandaranayake, P. K. M.; Kumara, G. R. A.; Konno, A.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, 40, L732.
117. Zaban, A.; Chen, S. G.; Chappel, S.; Gregg, B. A.; *Chem. Commun.* **2000**, 22, 2231.
118. Zhang, X; Ju, H.; Wang, J.; *Eletrochemical Sensors, Biosensors and their Biomedical Applications*. Academic Press: San Diego, **2008**.

119. Navarro-Laboulais, J.; Trijueque, J.; Vicente, F.; Scholl, H.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *379*, 159.
120. Vieira, I. C.; Lupetti, K. O.; Filho, O. F.; *Quím. Nova*, **2003**, *26*, 39.
121. Liu, X.; Luo, L.; Ding, Y.; Xu, Y. *Analyst.* **2011**, *136*, 696
122. Pavinatto, F. J.; Fernandes, E. G. R.; Alessio, P.; Constantino, C.J.L.; Saja, J. A.; Zucolotto, V.; Apetrei, C.; Oliveira Jr, O. N.; Rodriguez-Mendez, M. L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4995.