



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Influência dos Parâmetros de Anodização no Crescimento de
Nanotubos de TiO_2 Visando Sua Aplicação na
Fotodegradação de Contaminantes Orgânicos**

Gilney Vareiro Lescano

Orientador: Prof. Dr. André Luís de Jesus Pereira - ITA

Co-orientador: Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho – ITA

INSTITUTO DE FÍSICA- INFI
Cidade Universitária Unidade 5 |
Fone 67 3345 7485

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Influência dos Parâmetros de Anodização no Crescimento de
Nanotubos de TiO₂ Visando Sua Aplicação na
Fotodegradação de Contaminantes Orgânicos**

Gilney Vareiro Lescano

Dissertação de Mestrado ao programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS – Instituto de Física - INFI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Luís de Jesus Pereira - ITA

Co-orientador: Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho – ITA

Campo Grande – MS
Dez/2025

Agradecimento

A Deus e à espiritualidade, por guiar o processo de desenvolvimento deste trabalho, concedendo a força e o aprendizado necessários em cada pausa e recomeço.

Ao meu orientador, Professor Dr. André Luís de Jesus Pereira (ITA), pela inestimável paciência, apoio constante e direcionamento seguro. Seu suporte foi fundamental para superar os desafios e concluir esta pesquisa. Agradeço também à Professora Dr^a Marcilene Cristina Gomes do (IFSP), e a todos os professores e técnicos envolvidos, particularmente à equipe dos laboratórios, pelo apoio essencial na execução das atividades de pesquisa. Estendo meus agradecimentos à Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), pela oportunidade de aprendizado e colaboração, na pessoa do Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho e a toda a equipe do Laboratório de Plasma e Processo (LPP).

À minha amada esposa, Leyna Rodrigues Franco, toda a minha gratidão pelo apoio incondicional, incentivo e compreensão frente ao tempo dedicado aos estudos.

À minha Mãe, Neide (em memória), a quem devo a vida e os joelhos no chão em oração; seu incentivo constante me ensinou a jamais desistir. Ao meu Pai, Gil (em memória), pelo apoio. A toda a minha família, pelo carinho e torcida pelo meu sucesso.

Registro meu reconhecimento ao órgão de fomento Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia (Fundect), pelo suporte financeiro crucial para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“ Após tantas batalhas perdidas, daqui para frente só lhe resta a vitória...”
(Neide Vareiro Lescano, minha mãe).

RESUMO

O Dióxido de Titânio (TiO_2) é um semicondutor em posição de destaque para diversas aplicações principalmente por ser um material quimicamente estável, não tóxico, biocompatível e ecologicamente amigável. Dentre estas aplicações, é possível destacar os processos fotocatalíticos para a degradação de compostos orgânicos e para armazenamento de energia pela produção de Hidrogênio verde. Entretanto, apesar de promissor, muitos grupos de pesquisa ainda buscam otimizar suas propriedades a fim de otimizar as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 e tornar seu método de produção simples, barato e ecologicamente viável. Neste sentido, mudanças de escala de materiais bulk para nanoestruturas representam um aumento significativo na eficiência fotocatalítica do TiO_2 , uma vez que fornecem mais sítios de adsorção/reativos e rotas de transporte. Dentro deste contexto, neste trabalho foi realizado um estudo sistemático dos mecanismos de crescimento de nanotubos de titânio (TNT) pela técnica de oxidação anódica. Para este fim, foram utilizadas placas de Titânio (Ti) metálico como ânodo e uma placa de Cobre (Cu) metálico como cátodo. Como eletrólito foi utilizada a solução de fluoreto de amônia (NH_4F). Utilizou-se voltagens de 10V, 20V e 30V, e tempos de anodização de 30 min, 60 min e 120 min. Durante a eletrocorrosão, o eletrólito foi mantido sob agitação magnética e a temperatura ambiente por um sistema de refrigeração à água. A distância entre os eletrodos foi mantida fixa em 0,5 cm em todas as eletrocorrosões. Uma vez terminado o processo, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em forno tubular por 2 horas a 450°C , com rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, a pressão ambiente. As propriedades dos TNT foram estudadas por medidas de difração de raios X, espalhamento Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura. Por fim, as propriedades fotocatalíticas dos TNT foram avaliadas por testes de fotodegradação do corante azul de metileno utilizando uma fonte de luz UV, que apresentou maior eficácia em amostras anodizadas por 60 min com 30 V.

Palavras-chave: Dióxido de Titânio (TiO_2), Nanotubos, Oxidação Anódica, Fotocatalise

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor with a prominent position for various applications, mainly due to its chemical stability, non-toxicity, biocompatibility, and environmental friendliness. Among these applications, photocatalytic processes for the degradation of organic compounds and energy storage through the production of green hydrogen stand out. However, despite its promise, many research groups are still seeking to optimize its properties in order to enhance the photocatalytic properties of TiO_2 and make its production method simple, inexpensive, and environmentally viable. In this sense, scaling up materials from bulk to nanostructures represents a significant increase in the photocatalytic efficiency of TiO_2 , as it provides more adsorption/reactive sites and transport pathways. Within this context, this work presents a systematic study of the growth mechanisms of titanium nanotubes (TNTs) using the anodic oxidation technique. For this purpose, metallic titanium (Ti) plates were used as anodes and a metallic copper (Cu) plate as cathodes. Ammonium fluoride (NH_4F) solution was used as the electrolyte. Voltages of 10V, 20V, and 30V were used, and anodizing times of 30 min, 60 min, and 120 min were applied. During electrocorrosion, the electrolyte was kept under magnetic stirring and at room temperature by a water cooling system. The distance between the electrodes was kept fixed at 0.5 cm in all electrocorrosions. Once the process was finished, the samples were subjected to heat treatment in a tubular furnace for 2 hours at 450°C , with a ramp of $5^\circ\text{C}/\text{min}$, at ambient pressure. The properties of the non-woven fabrics (NTF) were studied by X-ray diffraction, Raman scattering, and Scanning Electron Microscopy. Finally, the photocatalytic properties of the TNTs were evaluated by photodegradation tests of methylene blue dye using a UV light source, which showed greater effectiveness in samples anodized for 60 min at 30 V.

Keywords: Titanium Dioxide (TiO_2), Nanotubes, Anodic Oxidation, Photocatalysis

Sumário

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	11
3. REVISÃO BILIOGRÁFICA	12
3.1. Nanotubos de TiO ₂ por Anodização	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. Produção dos TNT por Anodização	18
4.2. Caracterização das Amostras	20
4.3. Testes de Fotodegradação	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
6. CONCLUSÕES	38
7. TRABALHOS FUTUROS	39
8. REFERÊNCIAS:.....	40

1. INTRODUÇÃO

A partir da revolução industrial, ocorrida no século XVIII, houve importante evolução dos processos industriais e, ao mesmo tempo, ocorreu o rápido crescimento populacional e aumento da expectativa de vida. Esses fatores, aliados ao aumento do poder de compra da população ampliou a demanda por alimentos e bens de consumo, trazendo a necessidade do avanço da agricultura e das atividades industriais. As consequências desse desenvolvimento acelerado trouxeram sérios problemas ambientais como: o aumento do desmatamento e o aumento da contaminação dos sistemas aquáticos, do solo e do ar. Os resíduos gerados pelas atividades industriais e agrícolas são, na maioria das vezes, tóxicos e nocivos à população e ao meio ambiente. O destino da maior parte dos resíduos produzidos pelas atividades humanas e indústrias são os rios. No campo, o aumento do desenvolvimento da agricultura aumentou também o uso indiscriminado de adubos e pesticidas, o que tem sido mais uma fonte para contaminação dos rios e lençóis freáticos [1,2]. Por estes motivos, atualmente muitos pesquisadores tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias que sejam harmônicas com o meio ambiente, ecologicamente limpas, seguras e sustentáveis. A fotocatalise, que utiliza a abundante, limpa e segura energia solar, é uma destas tecnologias que mais apresentaram avanços nesta direção.

Na década de 60, muitos grupos de pesquisa estudavam fenômenos fotoinduzidos em semicondutores sólidos, como o TiO_2 e o ZnO , iluminados com radiação ultravioleta (UV). Foi observado que algumas moléculas como o O_2 e o H_2O eram adsorvidas sobre ou desorvidas de uma superfície semicondutora sólida quando iluminada com radiação UV dependendo das condições da superfície, o que despertou o interesse em estudar estes materiais [3–6]. Em 1972, Fujishima e Honda descobriram a separação fotocatalítica do H_2O em H_2 e O_2 usando um eletrodo de Pt metálica como cátodo e uma placa de TiO_2 como fotoânodo [7]. Este evento marcou o início de uma nova era na fotocatalise heterogênea e, desde então, muitos estudos foram realizados com o intuito de entender os processos fundamentais e aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 [8–10].

Comparado a outros materiais semicondutores, o TiO_2 apresenta várias vantagens além da atividade fotocatalítica, incluindo sua abundância natural, baixa toxicidade, estabilidade térmica e química e resistência a fotocorrosão. O TiO_2 tem a propriedade de atuar tanto como oxidante como redutor, e isso diferencia a fotocatalise heterogênea dos

demais processos nos quais apenas a oxidação da matéria orgânica é possível. A redução é importante para a remoção de metais dissolvidos na água, como é o caso do Ni, Cd, Pb, entre outros [11]. Entretanto, apesar de já existirem várias aplicações práticas de sistemas fotocatalíticos [12], a baixa eficiência desses sistemas ainda é um desafio enfrentado por vários grupos de pesquisa em todo o mundo. A eficiência de um processo de fotocatalise é dada pela razão entre a formação dos produtos da reação dividido pelo fluxo de fótons incidente. Atualmente, este valor ainda é muito baixo, não passando de 10% para a maioria das reações fotocatalíticas baseadas em semicondutores iluminados com luz UV [13]. Essa eficiência cai ainda mais quando consideramos a luz visível uma vez que a energia necessária para criar um par elétron-buraco (> 3 eV), fundamental para ocorrer o processo de fotocatalise, é maior que a energia fornecida pela luz visível. Desse modo, a maior parte da luz solar que chega a terra não é aproveitada no processo de fotocatalise, uma vez que a luz solar é composta por ~5% de UV, ~43% de visível e ~52% de infravermelho.

De uma perspectiva estrutural, a mudança de escala de materiais bulk para nanoestruturas representam um aumento significativo na atividade fotocatalítica de diversos materiais [14]. Já é bem documentado que as superfícies e interfaces apresentam impacto significativo nas propriedades fotocatalíticas de semicondutores. A redução de materiais funcionais de bulk para escalas nanométricas pode fornecer mais sítios de adsorção/reativos e rotas de transporte. Além disso, a fabricação de nanoestruturas ocas é benéfica para a coleta de luz, transferência e transporte de carga, além de adsorção e dessorção de espécies reativas devido à sua elevada área específica de superfície [15]. Somado a isso, temos que o rearranjo de nanoestruturas desordenadas em uma configuração ordenada, como no caso dos nanotubos, oferecem vantagens no que diz respeito ao confinamento de luz incidente e transporte de elétrons [16].

Neste contexto, este trabalho teve como principal objetivo realizar um estudo detalhado da influência dos parâmetros de anodização eletroquímica nas propriedades morfológicas, estruturais e vibracionais de nanotubos de TiO_2 (TNT), visando sua aplicação como fotocatalisador na degradação de contaminantes orgânicos. Para este fim, foram utilizadas placas de Titânio (Ti) metálico como ânodo e uma placa de Cobre (Cu) metálico como cátodo. Como eletrólito foi utilizada a solução de fluoreto de amônia (NH_4F). Utilizou-se voltagens de 10V, 20V e 30V, e tempos de anodização de 30 min, 60 min e 120 min. Uma vez terminado o processo, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em forno tubular por 2 horas a 450°C , com rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, a

pressão ambiente. As propriedades dos TNT foram estudadas por medidas de difração de raios X, espalhamento Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura. Por fim, as propriedades fotocatalíticas dos TNT foram avaliadas por testes de fotodegradação do corante azul de metileno utilizando uma fonte de luz UV.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral: Este trabalho teve como principal objetivo realizar um estudo detalhado da influência dos parâmetros de anodização eletroquímica nas propriedades morfológicas, estruturais e vibracionais de nanotubos de TiO_2 (TNT), visando sua aplicação como fotocatalisador na degradação de contaminantes orgânicos. A fim de alcançar este objetivo, os seguintes objetivos específicos podem ser elencados:

- Entender a influência dos parâmetros tempo e voltagem de anodização eletroquímica na formação de nanotubos de TiO_2 ;
- Avaliar a influência de diferentes temperaturas e tempos e tratamento térmico pós-anodização nas propriedades estruturais e morfológicas dos TNT;
- Avaliar a eficiência dos fotocatalisadores no processo de degradação de contaminantes orgânicos por meio da fotocatalise heterogênea.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanotubos de TiO_2 por Anodização

A anodização auto-organizante de titânio em eletrólitos contendo fluoreto firmou-se como a estratégia mais versátil para produzir filmes ordenados de nanotubos de TiO_2 (TNTs), permitindo controlar diâmetro, comprimento e grau de ordenação em áreas extensas. Em 1999, Zwilling e colaboradores relataram a formação de filmes de titânia nanoporosa por anodização [17]. Pouco depois, em 2001, surgiram os primeiros relatos de nanotubos de titânia obtidos por anodização em HF diluído, a chamada “primeira geração” [18]. Nessa fase inicial, a espessura do filme raramente ultrapassava $\sim 0,5 \mu\text{m}$ porque as concentrações de HF empregadas eram suficientemente agressivas para dissolver rapidamente o óxido recém-formado, limitando o crescimento axial dos tubos. Para mitigar essa dissolução excessiva, a “segunda geração” substituiu o ácido por sais fluoretados em meio aquoso, o que suavizou a cinética de ataque químico e elevou a espessura típica para $2\text{--}3 \mu\text{m}$ [18]. Caracteristicamente, os tubos preparados em água exibem ondulações ao longo das paredes. Como a dissolução da titânia por F^- é mais intensa em pH baixo, Macak et al. [19] interpretaram o aumento de espessura observado

como consequência de uma dissolução mais pronunciada no fundo do poro, onde a hidrólise do Ti e a dissolução do óxido acidificam o microambiente; já a abertura do poro (topo) permanece relativamente protegida por espécies tampão presentes em sistemas $\text{NH}_4\text{F}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Os autores também sugeriram que aplicar uma rampa de tensão no início da anodização ajuda a estabelecer um gradiente de pH entre base e topo, prolongando a janela em que a oxidação supera a dissolução [20].

A “terceira geração” introduziu eletrólitos orgânicos viscosos, nos quais a dissolução do óxido é fortemente reduzida e a difusão iônica é mais lenta, produzindo nanotubos de paredes lisas e morfologia regular. Uma comparação de seções transversais de MEV extraídas da literatura [19], mostradas nas **Figura 1a** (meio aquoso) e **1b** (meio orgânico), evidencia esse contraste: em água, as paredes são mais rugosas e irregulares; em orgânicos, tornam-se mais uniformes. A adoção de solventes de maior viscosidade visou ampliar o gradiente de pH entre a base e o topo dos poros; com isso, espessuras na faixa de $\sim 7\ \mu\text{m}$ passaram a ser alcançadas, em vez do limite de $\sim 0,5\ \mu\text{m}$ da primeira geração [19]. A maior suavidade das paredes foi atribuída ao menor coeficiente de difusão do eletrólito, que inibe picos bruscos de pH no fundo dos poros, comuns em meios aquosos.

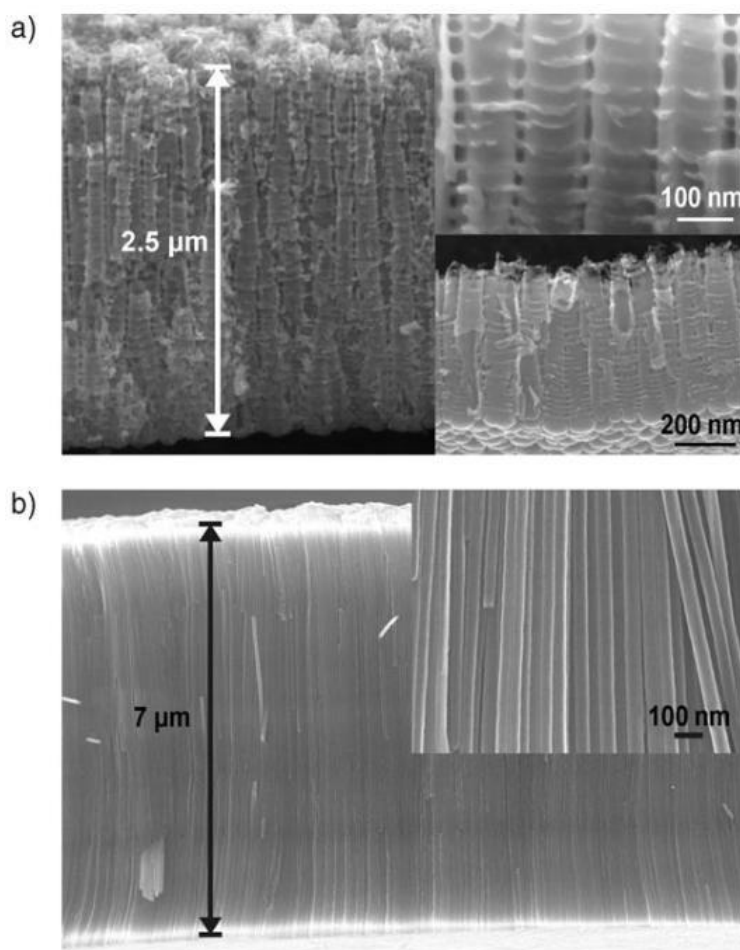
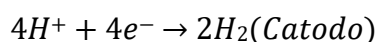
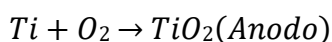
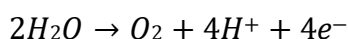


Figura 1 - a) Imagens de MEV de nanotubos de TiO₂ anódicos convencionais com defeitos marcados, típicos de nanotubos de segunda geração. As inserções mostram uma ampliação da estrutura (topo) e um exemplo de ondulações em tubos curtos formados em eletrólito aquoso. b) TiO₂ com paredes suaves, típicos dos nanotubos de terceira geração. Adaptado de [19].

Avanços posteriores, especialmente do grupo de Grimes, levaram os comprimentos a ~320 µm usando solventes orgânicos polares, que favorecem a extração de Ti⁴⁺ do metal e inibem o espessamento da camada-barreira na interface metal/óxido, mantendo sais fluoretados como fonte de F⁻ [18,21]. Utilizando eletrólitos à base de etilenoglicol, também foram reportados tubos de até ~1000 µm [22]. Resultados análogos foram obtidos por Schmuki e colaboradores, que ainda demonstraram maior ordenamento (arranjo aproximadamente hexagonal fechado) por meio de rotas multietapas [23,24], abrindo caminho para uma “quarta geração” de nanotubos com controle arquitetural ainda mais refinado.

A anodização é uma técnica eletroquímica para modificação de superfícies, na qual a camada superior do ânodo (o material de interesse) é oxidada dentro de um eletrólito [19]. A sequência morfológica ocorre em vários estágios.

(i) Assim que o Ti é polarizado positivamente, ânions O²⁻/OH⁻ do eletrólito participam da oxidação anódica formando um filme barreira compacto de TiO₂; simultaneamente, H⁺ é reduzido no cátodo, de acordo com as equações:



O filme, sendo isolante, eleva a resistência e a corrente cai após um valor inicial alto (ponto P1 na **Figura 2**).

(ii) Na sequência, o campo elétrico enfraquece ligações Ti–O na interface metal/óxido; Ti⁴⁺ migra através do óxido até a interface óxido/eletrólito, onde o filme sofre dissolução/completação por F⁻ e H⁺ (ex.: formação de [TiF₆]²⁻). Esse ataque preferencial em regiões de menor energia de ligação/defeitos cria poros (regiões P2–P4 na Figura 2, com aumento transitório de corrente) que se aprofundam por manter o eletrólito em contato com o fundo do poro, facilitando o transporte iônico.

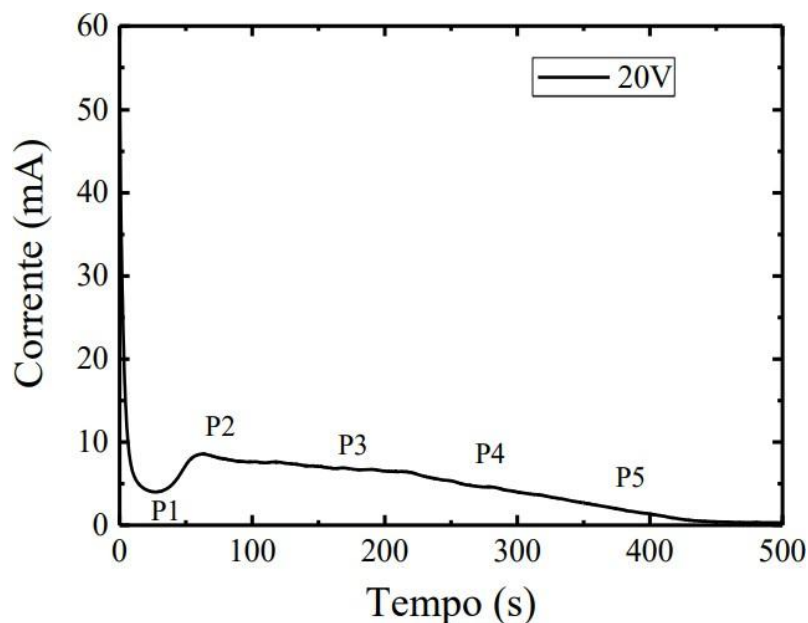


Figura 2 – Comportamento típico da corrente em função do tempo de anodização. Adaptado de [25].

(iii) Estabelece-se então um regime quase-estacionário (P5), no qual o TiO_2 se forma na base dos poros/tubos (interface metal/óxido) enquanto se dissolve no topo e nas paredes (interface óxido/eletrólito); o espessamento do filme aumenta a resistência e a corrente declina gradualmente durante o alongamento dos tubos.

A morfologia final, desde nanoporos até nanotubos altamente ordenados, resulta da competição entre duas velocidades: a velocidade eletroquímica associada à complexação induzida pelo campo (v_{eletro}) e a velocidade de dissociação química do $\text{Ti}(\text{OH})_4$ na entrada dos poros (v_{dis}); é o equilíbrio dinâmico entre v_{eletro} e v_{dis} que determina diâmetro, regularidade e a própria transição de poro para tubo, conforme sintetizado no esquema apresentado na **Figura 3**.

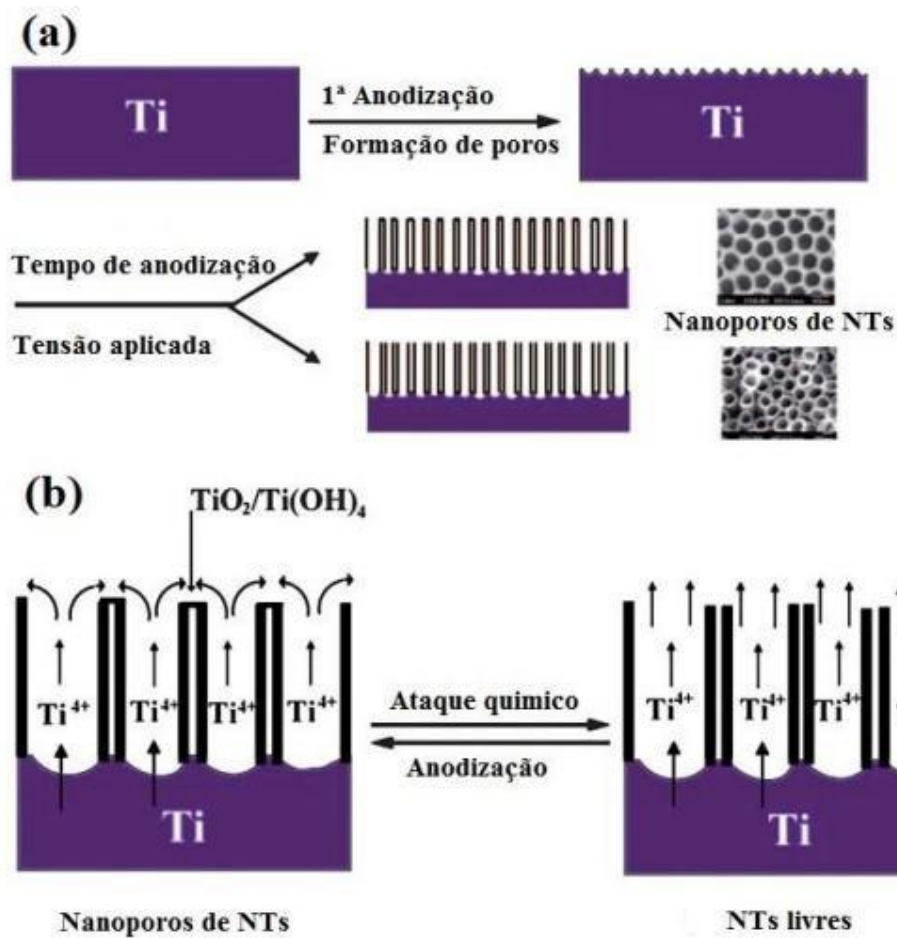


Figura 3 – (a) Processo de fabricação de TNT ajustando os parâmetros de anodização. (b) Formação dos nanoporos e TNT. Adaptado de [25].

Em termos de parâmetros, a diferença de potencial controla decisivamente as dimensões: tanto o diâmetro externo quanto o comprimento aumentam com a tensão aplicada, relação evidenciada na correlação apresentada (**Figura 4**), enquanto a

temperatura do eletrólito modula simultaneamente as taxas de oxidação e dissolução e altera a viscosidade, afetando o crescimento axial e a espessura de parede — motivo pelo qual o controle térmico é crítico para reprodutibilidade.

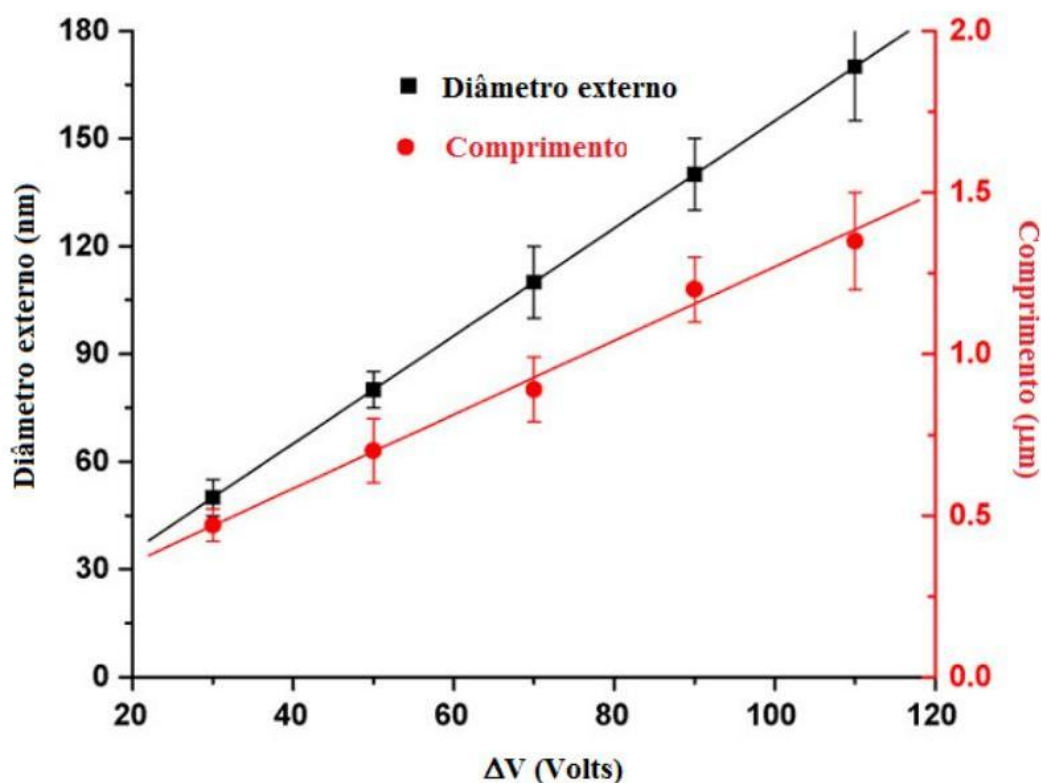


Figura 4 – Relação diâmetro externo e comprimento dos TNT em função da diferença de potencial aplicado durante a anodização. Adaptado de [26].

Em eletrólitos orgânicos viscosos (ex.: EG + traços de $H_2O + NH_4F$), decompostos localmente sob alto campo, forma-se com frequência uma arquitetura de parede dupla: uma casca interna enriquecida em fragmentos orgânicos/F e uma externa de óxido mais puro; tratamentos seletivos (*decoring*) removem a casca interna e geram tubos de parede simples com melhor transporte eletrônico. Em regimes de maior fração de corrente eletrônica, a evolução de O_2 no fundo dos poros pode clivar paredes (*“split nanotubes”*), um caminho morfológico adicional que complementa as descrições baseadas só em dissolução assistida por campo. Por fim, fatores “de processo” que costumam ser negligenciados, como o envelhecimento do eletrólito (consumo de F^- , alteração de pH e condutividade), afetam o comprimento final e a incorporação subsuperficial de F, modulando a qualidade do óxido após o tratamento térmico e a reprodutibilidade [27,28].

Em eletrólitos aquosos (HF, NH_4F /ácidos), formam-se tubos curtos e paredes mais rugosas; já em meios orgânicos viscosos como etilenoglicol (EG), glicerol ou DMSO, com pequena fração de água (tipicamente 0,1–5%), obtêm-se tubos longos, de paredes mais lisas. O teor de água é crítico: pouca água limita a condutividade/fornecimento de O^{2-} , enquanto excesso acelera a dissolução e encurta os tubos. Assim, a combinação “EG + NH_4F + H_2O ” tornou-se padrão para tubos longos e ordenados [29]. Esses efeitos foram demonstrados em estudos pioneiros e subsequentes, que mostram ainda que o comprimento aumenta com o tempo dentro de uma janela antes de ocorrer sobre-dissolução ou colapso morfológico [29–31].

O diâmetro externo dos TNTs cresce aproximadamente de forma linear com a tensão aplicada (escala típica de alguns $\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$, dependente do eletrólito e da geometria de célula), enquanto o comprimento resulta do balanço entre a taxa de formação do óxido e a taxa de dissolução durante o tempo de anodização. Essa relação tensão→diâmetro foi consolidada em diferentes matrizes eletrolíticas e é amplamente usada para “marcar” o diâmetro alvo. A literatura também demonstra crescimento até centenas de micrômetros em orgânicos otimizados, reforçando o papel do solvente viscoso e da água como reguladores de transporte iônico e cinética de dissolução [21,24].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Produção dos TNT por Anodização

A oxidação anódica ocorreu ao aplicar um potencial entre um cátodo e um ânodo submersos em um eletrólito de pH ~6 (**Figura 5**). A célula eletroquímica de anodização foi composta por uma chapa de Cu como cátodo e um substrato de Ti metálico (pureza de 99,5%) como ânodo.

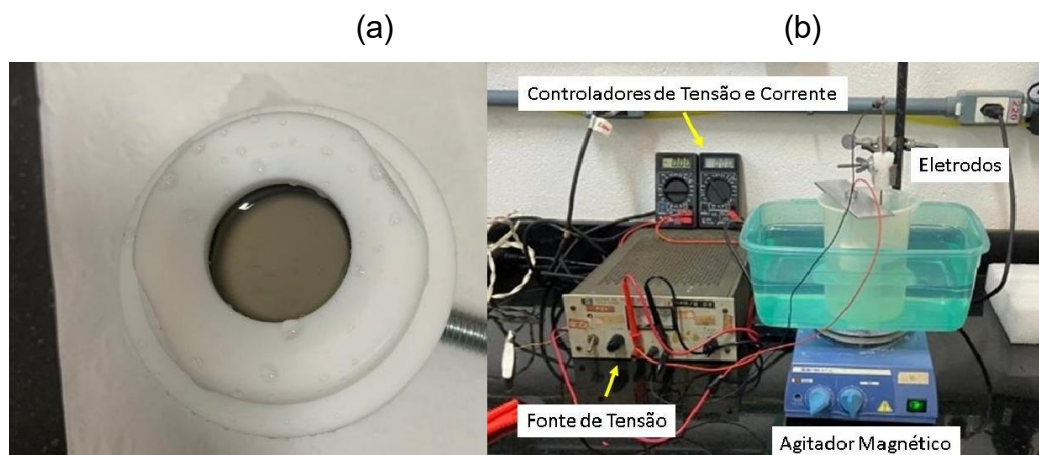


Figura 5 - (a) Ânodo de teflon® com a placa de Ti metálico que fica exposta ao eletrólito. (b) Setup do aparato utilizado no processo de eletrocorrosão.

Antes de serem anodizados, os substratos de Ti passaram por um processo de embutimento e polimento, e foram limpos em banhos subsequentes de acetona e álcool isopropílico, seguido por um enxague em água deionizada e secagem com um fluxo de N_2 .

Para a preparação do eletrólito, inicialmente, pesou-se 2,00 g de NH_4F em uma balança analítica que foi adicionado a um béquer de plástico com 40 mL de água destilada. A solução foi colocada no banho ultrassônico por 15 minutos e no agitador magnético por mais 15 minutos em temperatura ambiente com 40 rpm, velocidade essa que permitiu uma homogeneização da solução sem variação significativa da temperatura, sendo, portanto, uma velocidade de agitação magnética mínima empregada para garantir a homogeneidade termodinâmica do eletrólito (mistura uniforme).

O reator de teflon® utilizado para o processo de anodização e o *setup* utilizado estão apresentadas na **Figura 5b**. Durante a formação dos nanotubos, a distância entre os eletrodos foi mantida constante (50 mm), e a área submersa no eletrólito de $\sim 2,0 \text{ cm}^2$. Estes parâmetros foram escolhidos baseados em testes anteriores onde o processo foi otimizado. Foram feitas anodizações de 10V, 20V e 30 V, sendo as mesmas voltagens repetidas em diferentes tempos: 30 min, 60 min e 120 min. Como pode ser observado na **Figura 6**, em todas as configurações, inicialmente, a corrente apresenta um valor elevado e, em seguida, decresce exponencialmente ao longo do tempo devido à exposição inicial da superfície de metal ao eletrólito, e subsequente crescimento da camada de óxido de metal passiva. Após ~ 20 min, é atingida uma condição quasi-estática de corrente, o que surge do equilíbrio entre os regimes de oxidação e dissolução. Ainda analisando a **Figura 6**, observamos que a amostra anodizada com 30 V/60 min foi a que apresentou a maior densidade de corrente em relação às outras amostras.

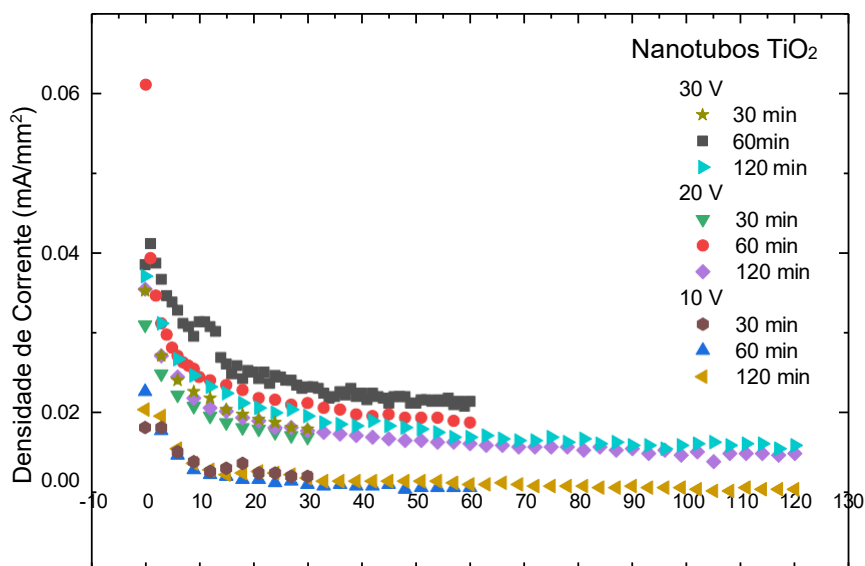


Figura 6 – Variação da corrente elétrica entre os eletrodos em função do tempo de anodização.

Uma vez terminado o processo de anodização, as amostras foram imediatamente lavadas em água destilada e secas com um fluxo de ar. Para garantir a cristalinidade, logo após o processo de anodização, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico atmosférico a 450 °C por 2h, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A escolha da destas condições de tratamento térmico também se baseia em testes anteriores realizados no laboratório. Com esta temperatura, garantimos a integridade dos nanotubos e a formação da fase anatase do TiO₂, fase essa que é considerada ideal para aplicações fotocatalíticas. Os parâmetros adotados — temperatura de 450 °C por um período de 2h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min — foram estabelecidos com base em uma convergência de fatores: a literatura consolidada sobre a cinética de cristalização do TiO₂ e a experiência prévia do grupo de pesquisa em otimização de filmes finos.

A escolha da temperatura de 450 °C é crítica, pois representa o equilíbrio ideal para garantir a integridade morfológica dos nanotubos, evitando o colapso das nanoestruturas que ocorre em temperaturas superiores, ao mesmo tempo em que assegura a formação predominante da fase anatase. Esta fase é fundamental para o desempenho do material, sendo amplamente reconhecida como a mais eficiente para aplicações fotocatalíticas devido à sua estrutura de bandas e mobilidade de portadores de carga [32].

4.2. Caracterização das Amostras

As propriedades morfológicas dos nanotubos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). Já as propriedades microestruturais foram analisadas utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman. A **Tabela 1** apresenta resumidamente as técnicas, a marca e o modelo dos equipamentos utilizados, as características investigadas por cada técnica e o local onde os equipamentos utilizados se encontram.

Tabela 1 - Descrição das técnicas de caracterização dos nanotubos de TiO₂.

Técnica de caracterização	Equipamento utilizado	Objetivo da análise	Modo de Operação	Laboratório
MEV - FEG	Mira 3 Tescan	Morfologia	Intensidade do feixe: 10 eV; detector no modo elétrons secundários.	LABAS - INPE

DRX	PANalytical Empyrean	Análise microestrutural	Modo Theta-2Theta. Porta amostra em rotação de 16 rpm. Fonte de raios-X de cobre e monocromador para difração Cu K α .	LPP-ITA
Espectroscopia Raman	Horiba Evolution	Análise microestrutural	Laser: 532 nm. Grade de difração: 600 linhas/mm. Tempo de aquisição: 30 segs. Acumulações: 2.	LPP-ITA

4.3. Testes de Fotodegradação

Os testes de fotocatalise foram realizados no reator apresentado na **Figura 7a**. No reator fotocatalítico, que é constituído por um Becker adaptado com sistema de resfriamento de circulação de água para manter a temperatura da solução em torno de 20 °C, foi colocado uma solução de 10 mg/L de azul de metileno (MB) hidratado (Neon C. I. 52015). O reator possui uma tampa com seis lâmpadas bactericidas de 15 W que emitem radiação na região do UV, proporcionando uma irradiância de 2.2 mW.cm⁻². A irradiância foi medida utilizando célula solar de calibração Abet Tech. Como pode ser visto no espectro de emissão das lâmpadas (**Figura 7b**), a principal linha de emissão das lâmpadas está em ~250 nm, correspondendo ao UV-C. Entretanto, estas lâmpadas também apresentam emissões importantes na região do visível. O apelo de usar este tipo de lâmpada na purificação da água está no fato de que são relativamente baratas e consomem pouca energia, tornando seu uso acessível, principalmente em lugares de difícil acesso. A medida da eficiência fotocatalítica das amostras foi realizada acompanhando a diminuição do pico de absorbância do MB em ~665 nm. Estas medidas foram realizadas no espectrômetro UV-Vis Thermo Insight do LPP. Antes de colocar a amostra na solução de MB, foi feita uma primeira medida que chamamos de tempo -30 min. Em seguida, a solução foi devolvida para o reator, ligado a agitação magnética, e foi colocada a amostra. Este sistema foi mantido no escuro (luz apagada) por 30 min a fim de promover a adsorção do corante na superfície da amostra. Após estes 30 min, foi feita uma nova medida de absorbância, que chamamos de tempo 0 min. Finalmente, a luz foi acesa e, a cada 15 min, foi retirada uma alíquota para realizar a medida de absorbância e acompanhar a degradação do MB.

(a)



(b)

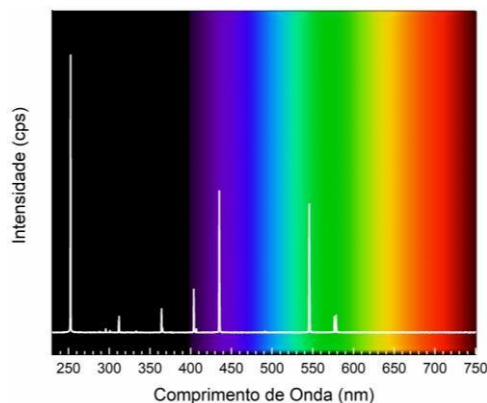


Figura 7 – (a) Reator de fotocatalise utilizado nos testes de fotodegradação. (b) Espectro de emissão das lâmpadas utilizadas durante o processo de fotocatalise (espectro em branco). Foi colocado as cores do espectro visível apenas para o leitor localizar os respectivos comprimentos de onda.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **Figura 8, 9 e 10**, são apresentadas as imagens de MEV-FEG dos TNT anodizados por 30 min, 60 min e 120 min com 10 V, 20 V e 30 V, respectivamente. Apesar de todos as amostras apresentarem uma estrutura de nanotubos, fica evidente que a amostra anodizada com 10 V (**Figura 8**) não apresenta uma morfologia de nanotubos tão clara quanto as demais amostras. Este resultado esta relacionado ao fato de que, quando utilizamos 10 V, a corrente se estabiliza em ~ 5 mA enquanto que nas outras voltagens, a estabilização ocorreu em ~ 9 mA. Além disso, observamos que as amostras anodizadas com 10 V (todos os tempos) apresentam regiões não anodizadas, indicando que a tensão de 10 V não é eficiente na formação uniforme dos nanotubos na superfície do Ti. Esta constatação também foi observada nas amostras anodizadas por 30 min a 20 V e 30V, indicando que estes tempos também não são suficientes para a anodização de toda a superfície. Como pode ser observado na **Figura 6**, para a maioria das amostras, o tempo de 30 min não é suficiente para estabilizar a corrente de anodização. As

micrografias obtidas por MEV-FEG revelam que, embora todas as condições experimentais tenham resultado na formação de nanotubos de TiO_2 , a integridade e a uniformidade da camada superficial são fortemente dependentes da tensão e do tempo de anodização. Nas amostras processadas a 10 V (Figura 8), observa-se uma morfologia significativamente menos definida, com a presença marcante de regiões não anodizadas na superfície do titânio. Esse comportamento é corroborado pelos dados eletroquímicos, uma vez que, nesta voltagem, a corrente estabilizou-se em um patamar reduzido (~ 5 mA) quando comparada às demais condições (~ 9 mA), indicando uma cinética de oxidação insuficiente para a cobertura total do substrato. Adicionalmente, nota-se que o tempo de tratamento exerce um papel crítico na homogeneidade da amostra. Mesmo em tensões superiores (20 V e 30 V), o intervalo de 30 minutos mostrou-se insuficiente para a completa anodização da superfície, resultando em uma distribuição heterogênea ainda se verificam lacunas entre os domínios de nanotubos. Essa descontinuidade morfológica está relacionada à ausência de estabilização da corrente de anodização dentro deste período, evidenciando que o sistema ainda não havia atingido o regime estacionário necessário para a formação de uma camada uniforme e consolidada.

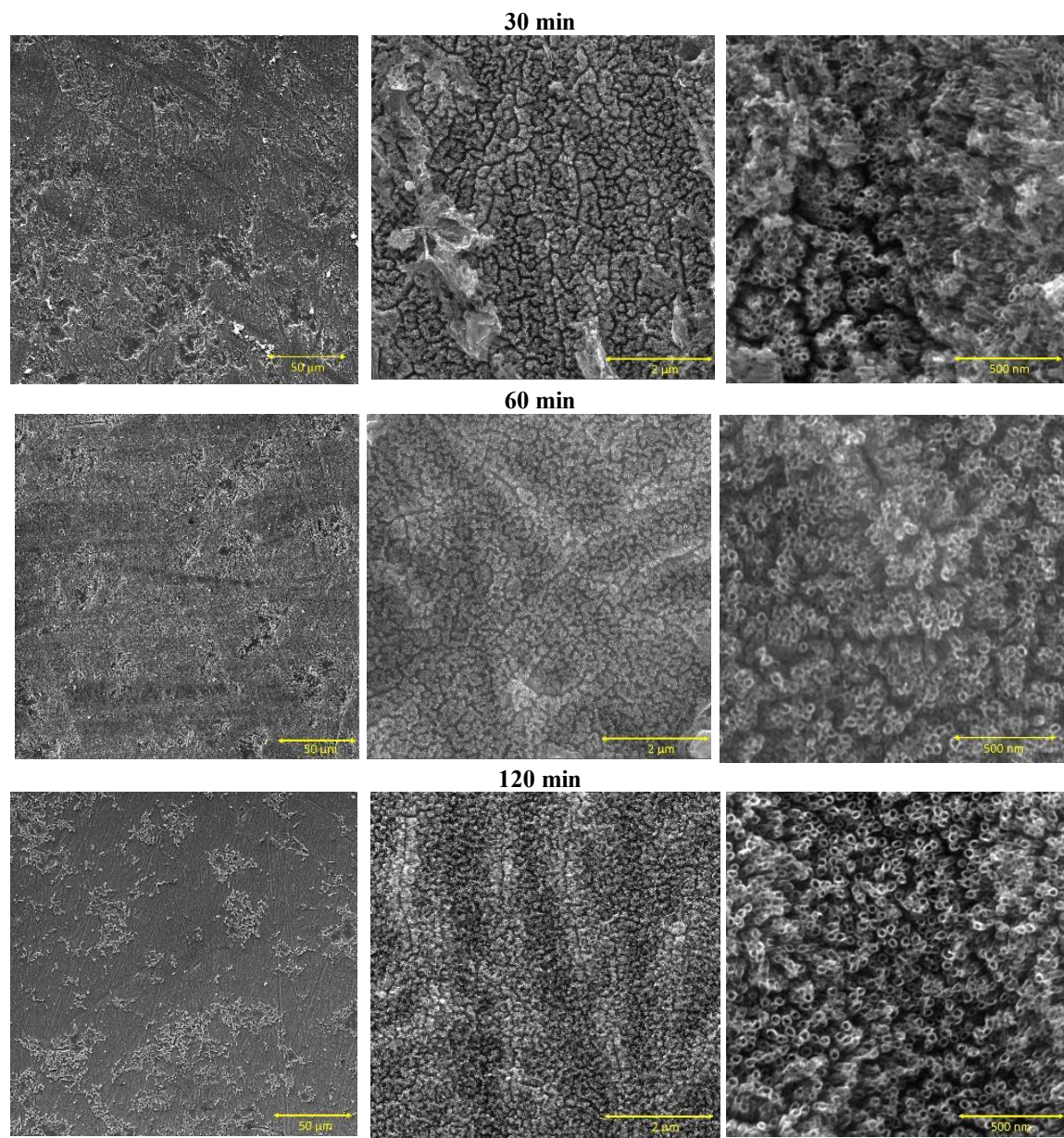


Figura 8 – Imagens de MEV-FEG dos TNT crescidos com 10V e diferentes tempos de anodização.

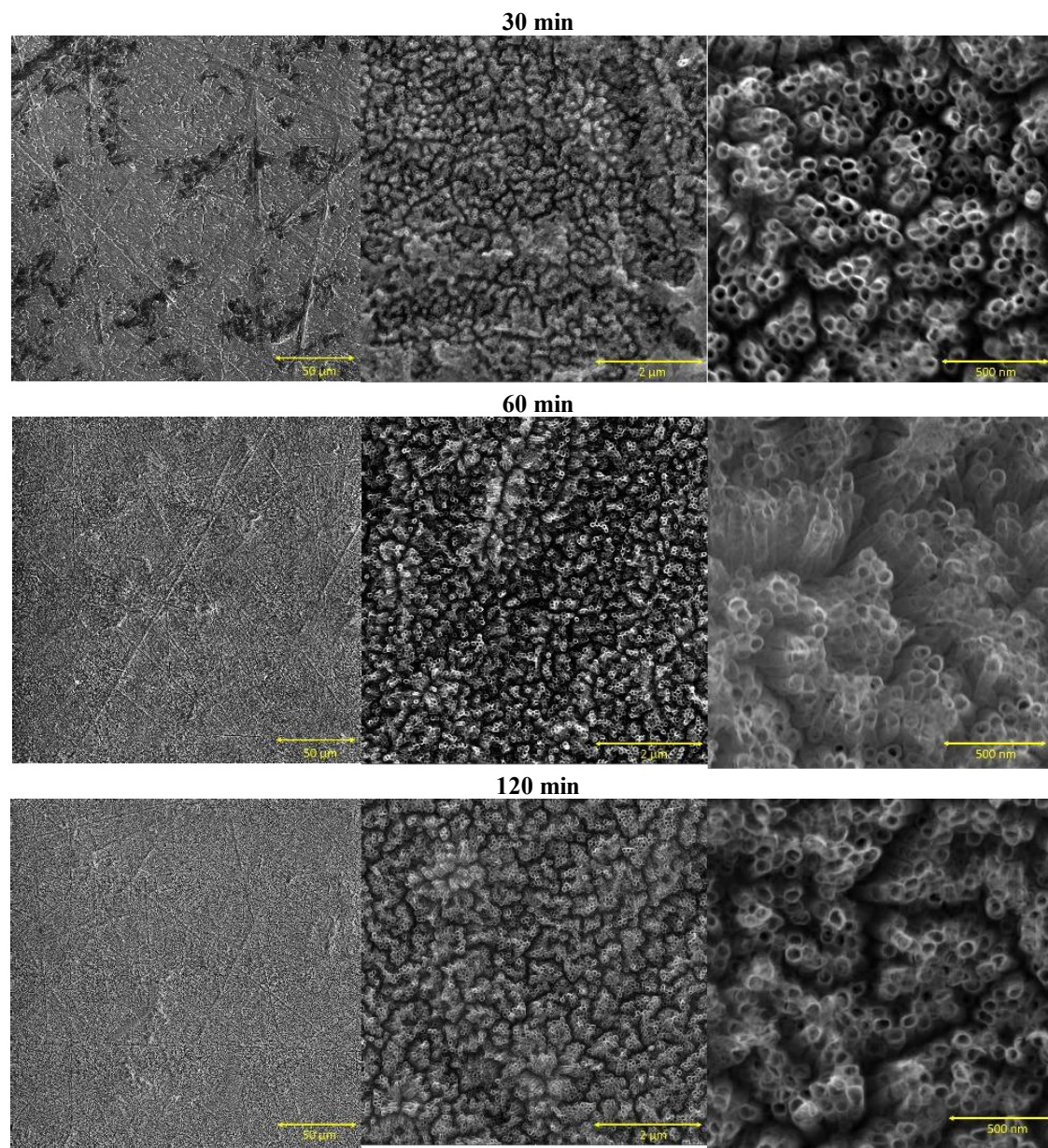


Figura 9– Imagens de MEV-FEG dos TNT crescidos com 20V e diferentes tempos de anodização.

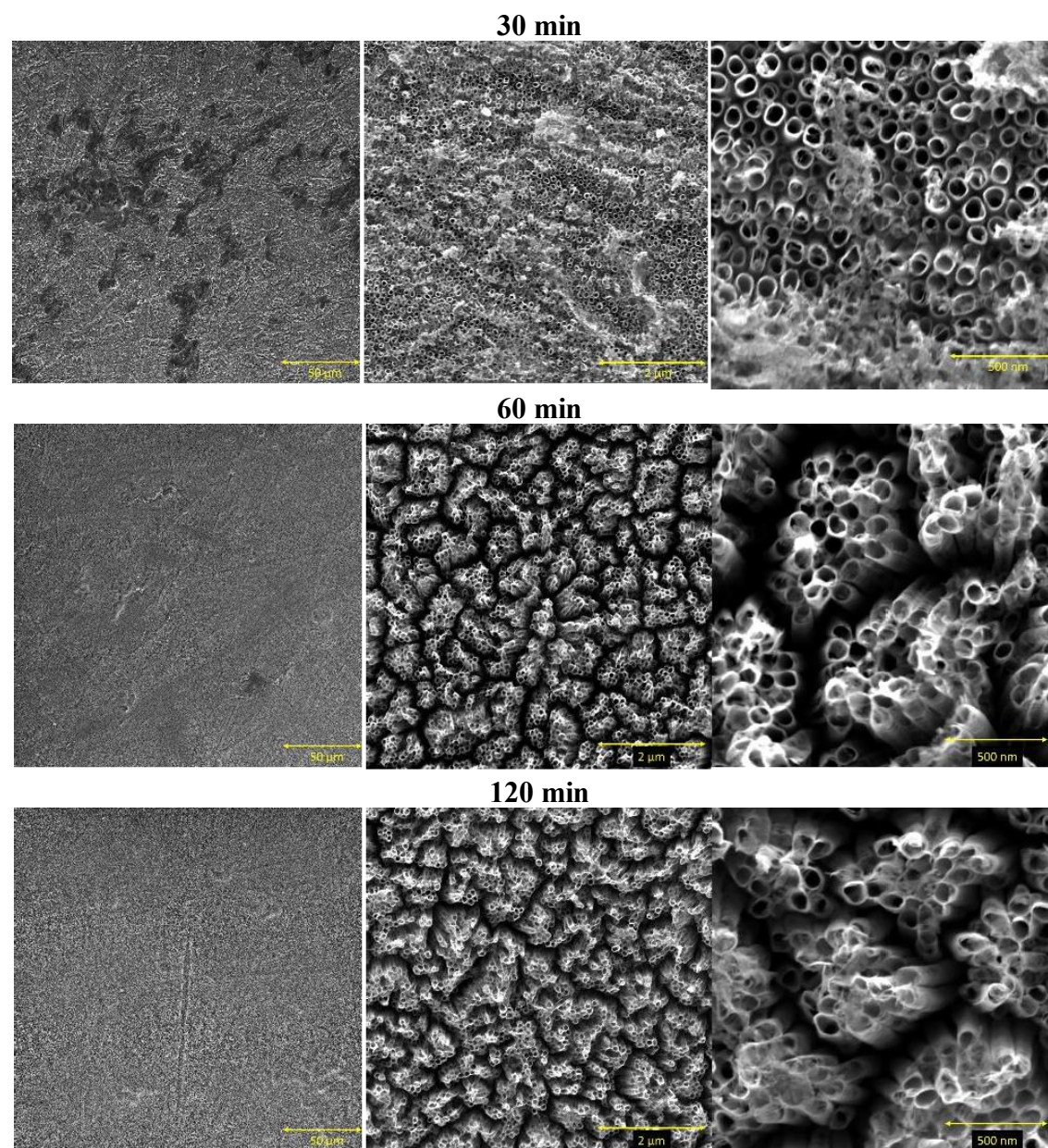


Figura 10 – Imagens de MEV-FEG dos TNT crescidos com 30V e diferentes tempos de anodização.

Por meio destas imagens de microscopia, foi possível estimar o diâmetro a espessura das paredes dos nanotubos crescidos nas diferentes condições. Como pode ser observado na **Figura 11a** e na **Tabela 2**, há uma tendência de aumento do diâmetro dos nanotubos à medida que aumentamos a voltagem aplicada entre os eletrodos. Entretanto, não foi possível observar variações significativas na espessura das paredes dos nanotubos com o aumento da voltagem.

A literatura mostra que, durante a anodização do Ti, o aumento da voltagem aplicada leva, de maneira bastante consistente, ao crescimento do diâmetro dos nanotubos, enquanto a espessura das paredes permanece praticamente inalterada. Essa diferença de comportamento é explicada pela própria natureza dos processos físico-químicos envolvidos. De acordo com Schmuki et al., o diâmetro dos nanotubos é determinado predominantemente pelo campo elétrico aplicado, que controla a migração de íons, a espessura da camada de barreira e a distância entre centros de nucleação. Por isso, o diâmetro apresenta uma relação quase linear com a voltagem [23]. Assim, ao aumentar a voltagem, aumenta-se proporcionalmente o campo elétrico e, conseqüentemente, a escala espacial onde os poros/tubos se organizam, resultando em nanotubos mais largos.

Por outro lado, a espessura das paredes não depende diretamente da voltagem aplicada, mas sim do balanço entre dois processos simultâneos: o crescimento do óxido por migração iônica e sua dissolução química pela ação dos fluoretos presentes no eletrólito. Como discutido por Gong et al., a formação das paredes resulta de uma competição dinâmica entre formação de TiO_2 na camada de barreira e dissolução preferencial nas interfaces internas, o que produz paredes com espessuras relativamente constantes ao longo de diferentes condições de anodização[18]. O mesmo comportamento é reforçado por Xie e Blackwood, que mostram que a dissolução da camada interna do tubo ocorre de modo contínuo e praticamente independente da voltagem, sendo fortemente governada pela concentração de F^- e pela química local no topo dos nanotubos [26]. Dessa forma, mesmo que a voltagem aumente, o processo de ataque químico responsável por afinar as paredes permanece dominante e autoconsistente, impedindo que haja variações significativas na espessura.

Em conjunto, esses estudos demonstram que o diâmetro é um parâmetro controlado principalmente pelo campo elétrico (e, portanto, pela voltagem), enquanto a espessura das paredes é regulada pela taxa de dissolução química, que não escala com a voltagem nas mesmas proporções.

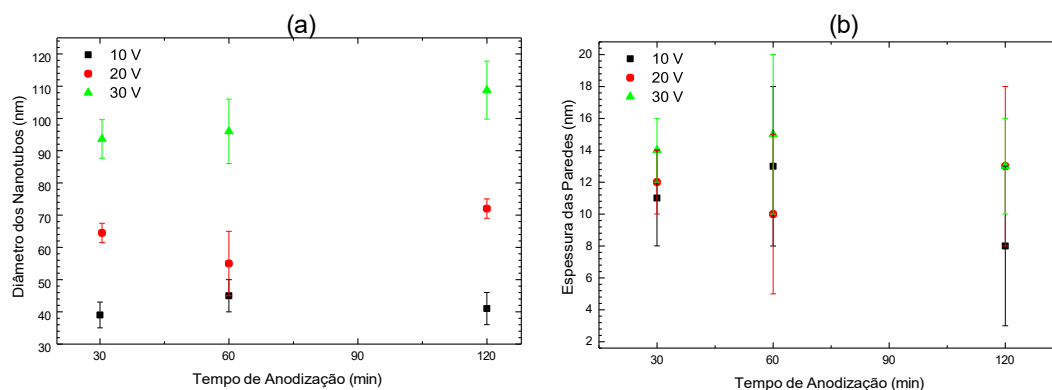


Figura 11 – (a) Diâmetro interno e (b) espessura das paredes dos TNT crescidos a diferentes voltagem e tempos de anodização.

Na **Figura 12** são apresentadas as medidas de DRX dos TNT crescidos em diferentes condições. Como pode ser observado, além dos picos do Ti metálico (substrato), todas as amostras apresentam apenas picos relacionados à fase anatase (I41/amd) do TiO_2 , não indicando a presença da fase rutila (P42/mnm). Vale ressaltar que este resultado só foi obtido após o tratamento térmico à 450 °C por 2h. Antes disso, as amostras não apresentam picos (não mostrado), indicando que apenas o processo de anodização produz estruturas amorfas.

As micrografias de MEV-FEG revelam que a uniformidade dos nanotubos de TiO_2 é sensível ao binômio tensão-tempo. Amostras processadas a 10 V apresentam definição morfológica inferior e extensas regiões de superfície não anodizada, correlacionando-se à baixa densidade de corrente (~5 mA) que limita a cinética de oxidação. Embora o tempo de 30 min seja insuficiente para estabilizar o regime estacionário na maioria das condições, ele resulta em uma distribuição mais homogênea do que os tempos de 60 e 120 min. Nestes intervalos prolongados, ocorre a formação de aglomerados e lacunas superficiais, indicando degradação da continuidade do filme.

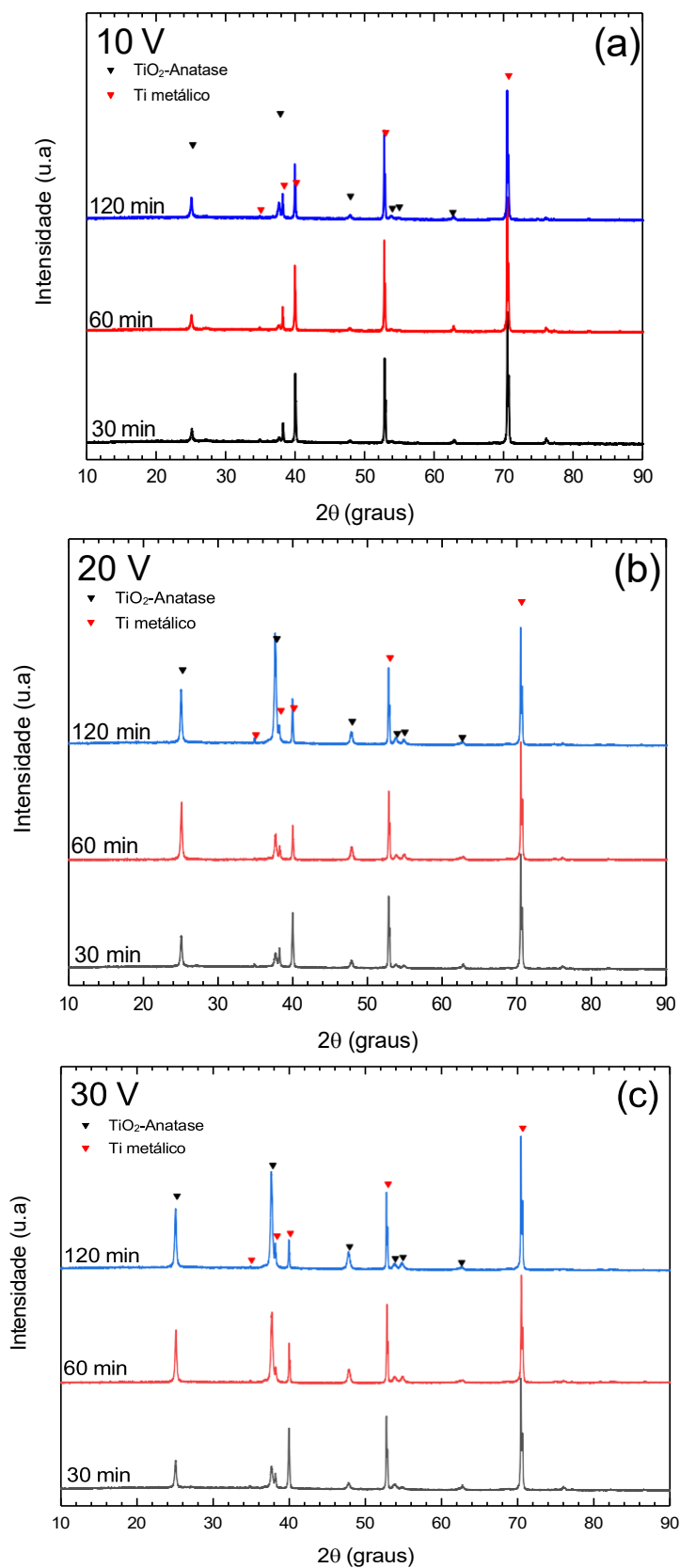


Figura 12 – Difratogramas de raios X das amostras de TNT anodizadas por diferentes tempos com (a) 10 V, (b) 20 V e (c) 30 V. Os símbolos vermelhos e pretos indicam a posição esperada dos picos de Ti metálico e TiO_2 anatase, respectivamente.

O pico principal do TiO_2 anatase se encontra em $2\theta \sim 25^\circ$. Na configuração do cristal de anatase, o sinal de difração neste ângulo corresponde ao plano (101), que é totalmente exposto devido a sua menor energia livre na superfície ($0,44 \text{ J/m}^2$) quando comparado aos outros planos [33]. Desta forma, é esperado que este plano seja preferencialmente atacado pelos íons de flúor. Entretanto, como pode ser observado na **Figura 12**, a intensidade deste pico tende a aumentar à medida que aumenta o tempo de anodização, indo contra ao que era esperado.

É importante destacar que os nanotubos formados durante a anodização são amorfos, cristalizando em anatase apenas após o tratamento térmico. Dessa forma, durante a anodização não existe ainda o plano cristalográfico (101) para ser preferencialmente atacado pelos íons fluoreto. O ataque químico ocorre sobre um óxido amorfo, de maneira não seletiva do ponto de vista cristalográfico. Após o tratamento térmico, a transformação amorfo \rightarrow anatase ocorre por nucleação e crescimento, sendo energeticamente favorecido o desenvolvimento do plano (101), de menor energia superficial. Assim, tempos maiores de anodização geram maior quantidade de óxido amorfo, que posteriormente cristaliza, resultando no aumento da intensidade do pico (101). Portanto, o aumento observado na intensidade do pico em $2\theta \approx 25^\circ$ reflete principalmente o maior volume de material cristalizado e não uma redução do plano (101) durante a etapa de anodização.

A partir das medidas de DRX, foi possível realizar o refinamento Rietveld [34] dos difratogramas utilizando o programa Highscore [35]. Estes refinamentos nos permitiram obter informações a respeito dos parâmetros de rede a e c da fase anatase (tetragonal) e do tamanho médio dos cristalitos. Como pode ser observado na **Figura 13a** e **13b**, os parâmetros de rede tendem a aumentar à medida que aumenta o tempo de anodização. Estes aumentos com o tempo de anodização são consistentes com a cristalização de um óxido amorfo e poroso que retém defeitos e tensões residuais. Ao aumentar o tempo, cresce o volume de óxido amorfo e a quantidade de deformações locais que não relaxam totalmente no recozimento, resultando em expansão da célula da anatase. Efeitos análogos são amplamente reportados para nanoestruturas de TiO_2 não dopado [36,37].

Já na **Figura 13c**, observamos que as amostras crescidas com 10 V apresentam tamanho médio dos cristalitos relativamente menores que os crescidos com voltagens maiores. Uma hipótese para explicar este resultado é que, durante a anodização a baixas voltagens, como no caso das amostras obtidas a 10 V, a ausência de nanotubos bem

formados (**Figura 8**) reduz significativamente a porosidade e produz uma estrutura amorfa mais compacta e menos aberto. A literatura mostra que filmes amorfos densos possuem mobilidade atômica limitada durante o recozimento, dificultando a coalescência dos núcleos cristalinos e restringindo o crescimento dos domínios de anatase [38]. Como consequência, após o tratamento térmico, esses filmes apresentam cristaltos menores, em concordância com o observado na **Figura 13c**. Em contraste, quando nanotubos bem definidos são formados (como nas voltagens superiores), a maior área superficial interna, a presença de paredes finas e a porosidade elevada favorecem o rearranjo e o crescimento cristalino, levando à formação de cristaltos maiores e mais relaxados.

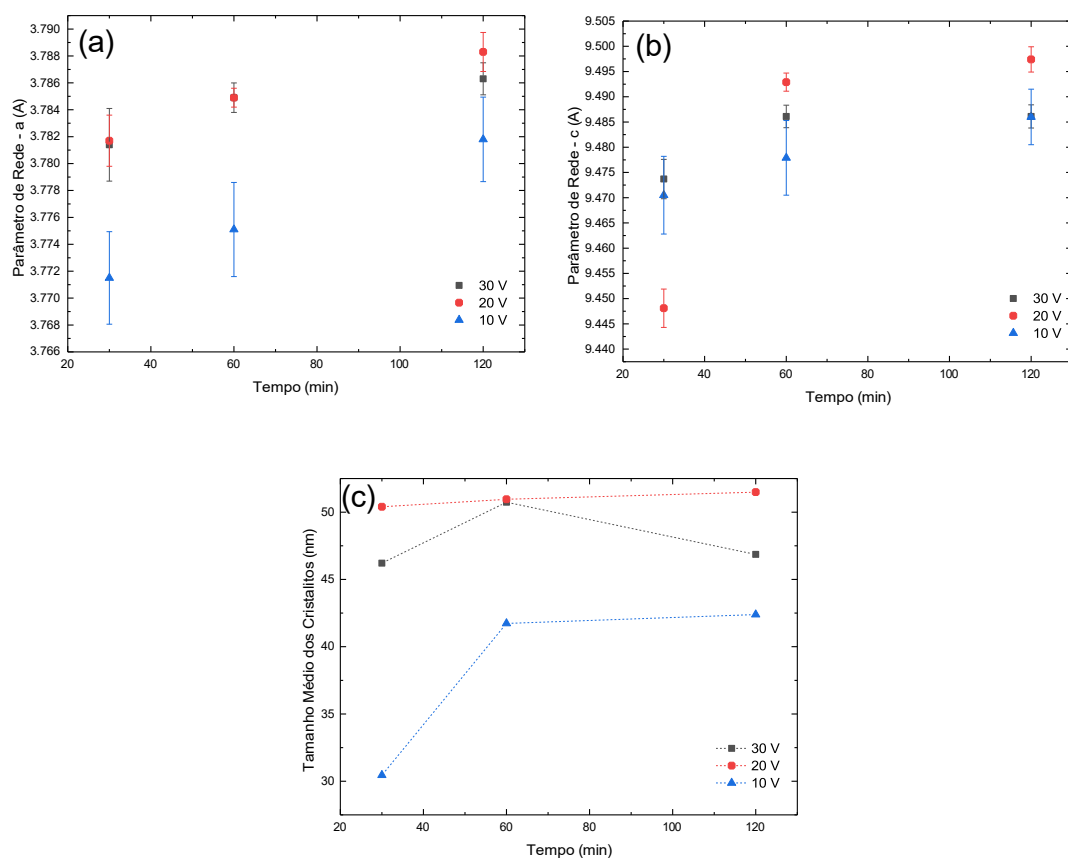


Figura 13 – Evolução dos parâmetros de rede (a) *a* e (b) *c* do TiO₂ anatase (tetragonal), e do (c) tamanho médio dos cristaltos em função do tempo de anodização.

Na **Figura 14** são apresentados os espectros de espalhamento Raman das amostras de TNT que foram realizados com o intuito de complementar a análise estrutural das amostras. Os espectros Raman obtidos para 10, 20 e 30 V em tempos crescentes exibem exclusivamente os modos característicos da anatase (pico mais intenso em $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$, além de bandas em ~ 197 , ~ 399 , ~ 513 e $\sim 639 \text{ cm}^{-1}$), sem sinais proeminentes de rutilo ou brookita, em acordo com o DRX (**Figura 12**). Essa constatação é consistente com a

cristalização para anatase após o tratamento térmico e com a manutenção da temperatura abaixo do regime em que a fração de rutilo se torna significativa, isto é, acima de ~ 500 – 600 °C para tempos típicos [23].

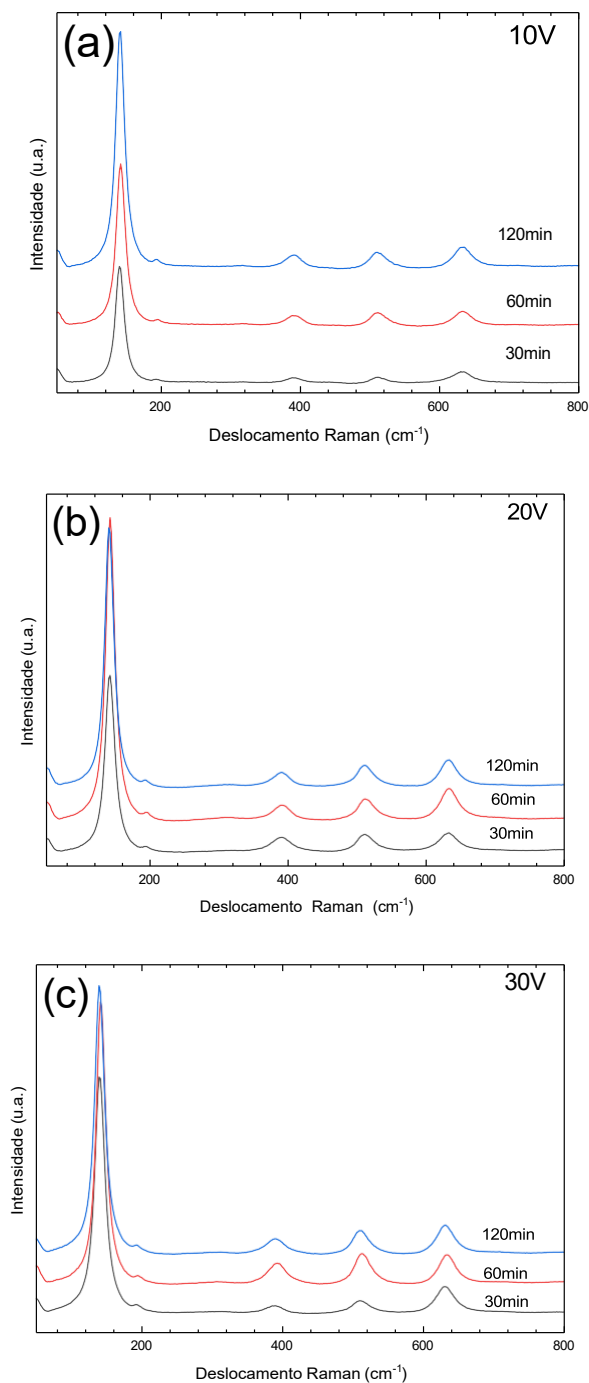


Figura 14 – Espectros de espalhamento Raman das amostras de TNT anodizadas por diferentes tempos com (a) 10 V, (b) 20 V e (c) 30 V.

As micrografias de MEV-FEG revelam que a uniformidade dos nanotubos de TiO_2 (TNT) é governada pela cinética de oxidação. Amostras obtidas a 10 V apresentam definição morfológica inferior e extensas regiões de superfície não anodizada, correlacionando-se à

baixa densidade de corrente (~ 5 mA). Embora o tempo de 30 min seja insuficiente para estabilizar o regime estacionário, ele resulta em uma distribuição mais homogênea do que os tempos de 60 e 120 min. Nestes intervalos prolongados, observa-se a formação de aglomerados e lacunas superficiais, indicando uma perda de continuidade da camada.

A natureza amorfa das amostras é confirmada pela ausência de picos de difração nos padrões de DRX antes do recozimento, apresentando apenas o ruído de fundo característico de estruturas desordenadas. A transição para a fase cristalina anatase ocorre estritamente após o tratamento térmico a 450°C por 2h.

Como observado na Figura 14, a intensidade das bandas vibracionais (especialmente em 144 e 639 cm^{-1}) aumenta com o tempo de anodização, evidenciando uma maior organização estrutural do filme de TiO_2 . A análise da intensidade relativa entre estas bandas permite confirmar que, embora a fase anatase seja onipresente após o tratamento térmico, a densidade de material cristalino é otimizada em tempos superiores a 30 minutos, correlacionando-se com a estabilização da corrente observada anteriormente.

Observa-se um aumento sistemático na intensidade das bandas com o tempo de anodização dentro de cada voltagem. Conforme amplamente reportado na literatura, esse efeito é atribuído ao maior volume de material cristalino no caminho óptico do laser, visto que tempos maiores de anodização resultam em filmes mais espessos e nanotubos mais longos. [38], a intensidade das bandas Raman em óxidos metálicos é proporcional à massa ativa de fase cristalina investigada e à espessura da camada dentro da profundidade de penetração do laser. Assim, o incremento no sinal reflete a maior quantidade de fase anatase presente na amostra, confirmando a eficiência do tratamento térmico na massa total do filme. Dentro da resolução espectral empregada, não foram detectados novos modos indicativos de outras fases ao variar tempo/voltagem. A principal variação é intensidade crescente com o tempo (em cada V), compatível com a evolução morfológica e estrutural já discutida nas **Figuras 12–13** (mais material anatase após o recozimento).

Na **Figura 15** são apresentados os resultados de fotodegradação do MB. Este corante é amplamente utilizado como indicador para o estudo de atividade fotocatalítica, uma vez que apresenta um pico de absorção em $\sim 665\text{ nm}$, sendo fácil monitorar a evolução da degradação [39]. Como exemplo, a **Figura 16** mostra a evolução do pico de absorção do MB com o tempo de fotocatalise da amostra anodizada com 30V por 30 min. Para fins de comparação, também foram realizados testes sem a presença de um fotocatalisador (sem amostra). Para facilitar a comparação entre as amostras, normalizamos as medidas em termo da absorbância inicial c_0 .

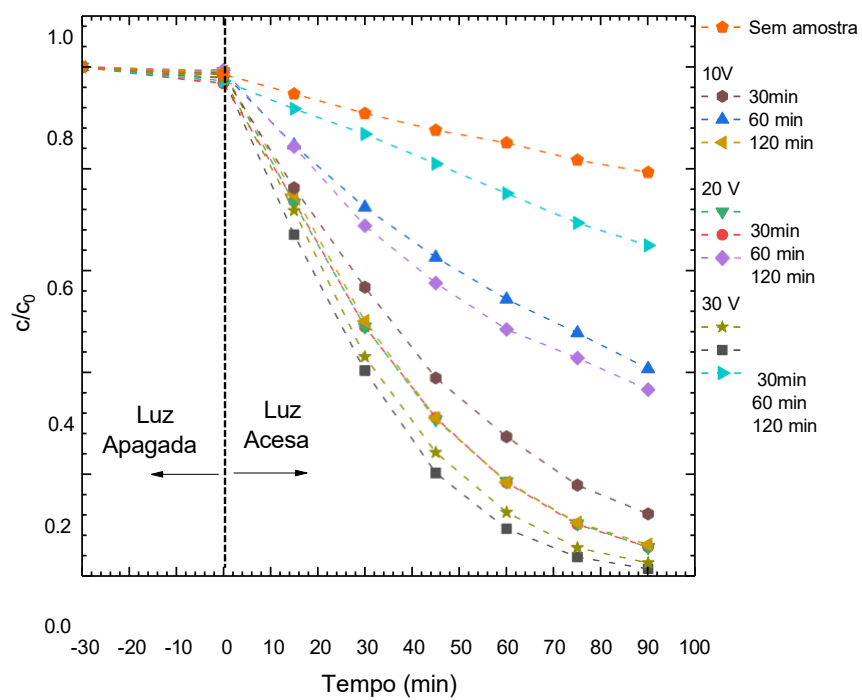


Figura 15 - Resultados da degradação do azul de metileno (MB) utilizando iluminação UV e as amostras de TNT como fotocatalisador.

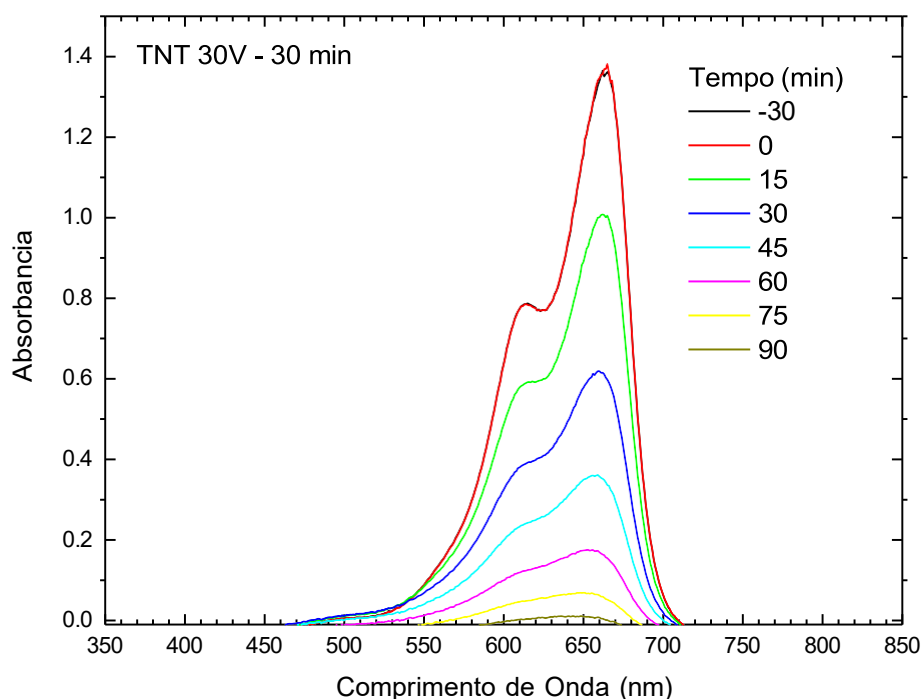


Figura 16 – Evolução do pico de absorvância característico do azul de metileno (MB) com o tempo de fotocatalise utilizando a amostra anodizada com 30V e por 30 min.

Ao compararmos apenas as amostras crescidas com a mesma voltagem (**Figura 17**), observamos que para as amostras preparadas com 20 V e 30 V há uma tendência de diminuição na eficiência fotocatalítica das amostras anodizadas por 120 min, tendo as amostras de 30 min e 60 min uma melhor eficiência de fotodegradação. Entretanto, no caso da amostra anodizada com 10 V, o maior tempo de anodização apresentou uma maior eficiência na fotodegradação do MB.

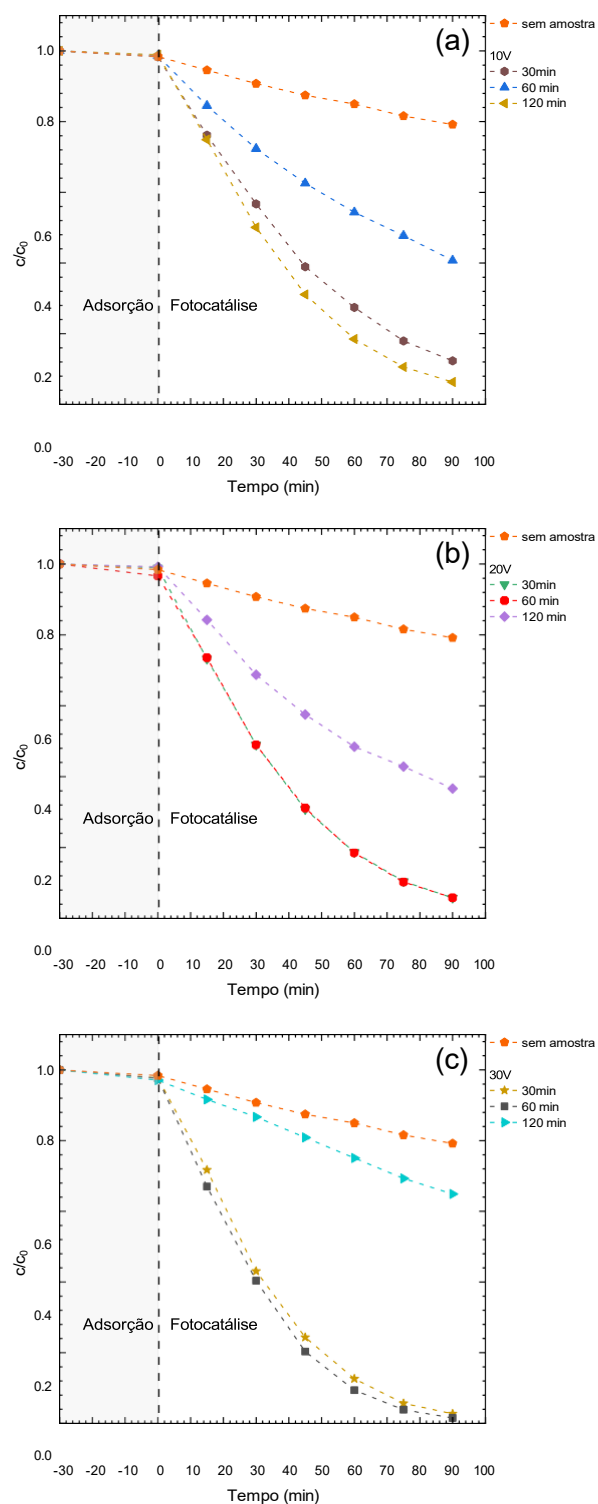


Figura 17 - Fotodegradação do azul de metileno (curvas C/C_0 vs. tempo) para os nanotubos de TiO_2 crescidos em diferentes tempos de anodização, separados por voltagem aplicada. Amostras anodizadas a (a) 10 V, (b) 20 V e (c) 30 V.

Já quando comparamos as amostras anodizadas com o mesmo tempo, mas voltagens diferentes (**Figura 18**), observamos um comportamento interessante. Em 30 min e 60 min, há uma tendência de aumento da eficiência fotocatalítica a medidas que

aumentamos a voltagem de anodização. Já nas amostras anodizadas por 120 min, a tendência é contrária; há uma diminuição da atividade fotocatalítica a medida que aumenta a voltagem.

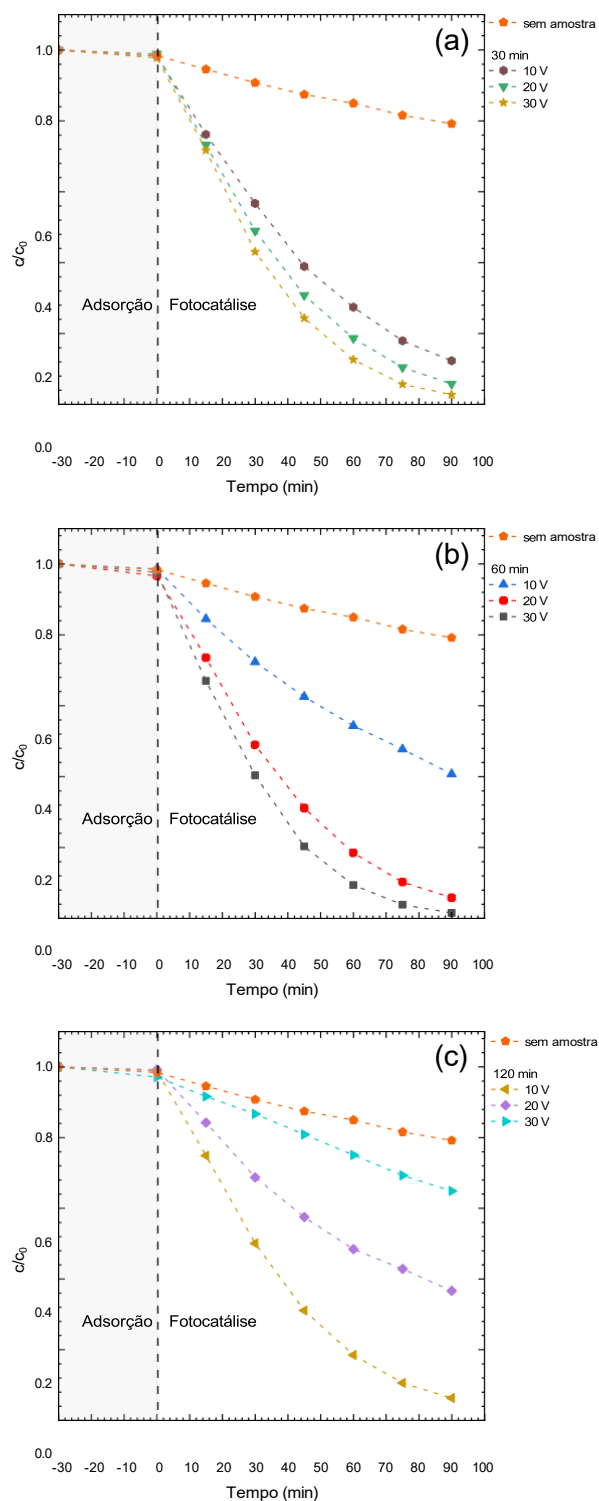


Figura 18 - Fotodegradação do azul de metileno (curvas c/c_0 vs. tempo) para os nanotubos de TiO_2 crescidos em diferentes voltagens de anodização, separados por tempo de anodização. Amostras anodizadas em (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.

Para compreender o regime cinético dominante na fotodegradação do azul de metileno (MB), os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO). A eficácia deste método de ajuste é amplamente documentada na literatura para sistemas onde a etapa limitante envolve a interação do contaminante com os sítios ativos da superfície do catalisador. O modelo de PFO assume que a taxa de remoção é proporcional ao número de sítios disponíveis, o que se alinha à maior área superficial esperada para as morfologias de nanotubos mais uniformes. Assim PSO sugere que a etapa limitante da reação pode ser a quimissorção, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o fotocatalisador e o poluente. A aplicação desses modelos permite não apenas determinar as constantes de velocidade (k_1 e k_2), mas também inferir sobre o mecanismo de adsorção/reação na interface sólido-líquido. Conforme apontado pela literatura técnica, a inclusão de dados bibliográficos que comprovem a eficácia destes métodos é essencial para reforçar a discussão dos resultados e validar a interpretação dos mecanismos de degradação observados.

Além disso, a análise estatística dos coeficientes de correlação (R^2) obtidos para cada ajuste permite distinguir qual modelo descreve com maior precisão o comportamento do sistema. No caso das amostras com maior uniformidade morfológica, espera-se uma melhor adequação ao modelo de PFO, indicando que a disponibilidade de sítios ativos na superfície dos nanotubos de TiO_2 é o fator determinante para a eficiência fotocatalítica.

O modelo de PFO, originalmente formulado por Lagergren, assume que a taxa de remoção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis. A forma linear da equação utilizada foi:

$$\ln \left(\frac{Q_e}{Q_t} \right) = \ln(Q_e) - k_1 t$$

onde Q_e e Q_t são as quantidades (em mg) de MB degradadas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_1 é a constante de velocidade de primeira ordem [40]. No nosso caso, usamos Q_e como sendo a quantidade de MB após 90 min de teste. Os resultados dos ajustes do modelo PFO estão apresentado na **Tabela 3**, onde foi adicionada uma coluna com o tempo de meia-vida $t_{1/2}$. O tempo de meia-vida é o tempo necessário para que metade da concentração inicial do corante seja degradada pelo fotocatalisador. Em cinéticas descritas pelo modelo de PFO, o tempo de meia-vida é dado por:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

onde k_1 é a constante cinética da reação. Como $t_{1/2}$ é inversamente proporcional a k_1 , valores maiores de k_1 levam a tempos de meia-vida menores. O modelo de pseudo-primeira ordem, estabelecido originalmente por [48] é amplamente aplicado para descrever a cinética de adsorção e fotodegradação em interfaces sólido-líquido. A premissa fundamental deste modelo é que a taxa de variação da ocupação dos sítios ativos é proporcional à diferença entre a capacidade de saturação no equilíbrio (Q_e) e a quantidade do contaminante degradada ou adsorvida em um tempo t (Q_t).

Onde:

Q_e e Q_t : representam as massas (mg) de azul de metileno (MB) degradadas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente.

k_1 : é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A aplicação deste modelo é particularmente relevante para as amostras de TNT, pois ele assume que a etapa limitante do processo é a interação física ou a difusão do poluente até a superfície do catalisador. Conforme observado nas imagens de MEV, a **disponibilidade de sítios ativos** está diretamente ligada à uniformidade da camada de nanotubos. Nas amostras com lacunas ou regiões não anodizadas, a redução da área superficial efetiva limita o número de sítios disponíveis, resultando em constantes de velocidade (k_1) inferiores. De acordo com a literatura [48], a eficácia do ajuste ao modelo de PFO reforça a hipótese de que a fotodegradação ocorre predominantemente nos centros reativos da fase anatase, onde a morfologia aberta dos nanotubos facilita o transporte de massa e a absorção de fótons.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem (PFO) para a fotodegradação do azul de metileno pelos nanotubos de TiO_2 . São apresentados os valores experimentais de Q_e , os valores ajustados

Q_e , PFO, a constante cinética k_1 , o coeficiente de determinação R^2 e o tempo de meia-vida $t_{1/2}$.

Amostra	$Q_{e,exp}$ (mg)	$Q_{e,PFO}$ (mg)	k_1 (min ⁻¹)	R^2 (PFO)	$t_{1/2} = \ln 2/k_1$ (min)
30 min					
10V	0,516	0,643	0,03522	0,954	≈ 19,7
20V	0,559	0,706	0,03904	0,962	≈ 17,8
30V	0,57	0,772	0,04537	0,957	≈ 15,3
60 min					
10V	0,347	0,395	0,02747	0,974	≈ 25,2
20V	0,545	0,706	0,03941	0,956	≈ 17,6
30V	0,576	0,787	0,049	0,962	≈ 14,1
120 min					
10V	0,556	0,237	0,04027	0,958	≈ 17,2
20V	0,375	0,724	0,03084	0,979	≈ 22,5
30V	0,193	0,437	0,02509	0,912	≈ 27,6

De forma geral, observa-se que todas as amostras apresentam bons coeficientes de correlação ($R^2 > 0,91$), indicando que, para este sistema, o modelo PFO descreve adequadamente a cinética de degradação nas condições experimentais. Os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo PFO mostram que, para 30 e 60 min de anodização, a atividade fotocatalítica aumenta sistematicamente com a voltagem aplicada, refletida em maiores valores de Q_e e k_1 , bem como em menores tempos de meia-vida. Esses resultados corroboram a importância da morfologia tubular bem definida observada em 20–30 V. Entretanto, para 120 min, o comportamento inverte-se: o aumento da voltagem passa a diminuir os parâmetros cinéticos e aumentar o tempo de meia-vida, especialmente em 30 V. Uma hipótese para este efeito é que, para este tempo, há a formação de nanotubos excessivamente longos ou parcialmente dissolvidos, que prejudicam a separação e o transporte de cargas, além de dificultar a difusão do corante no interior dos tubos. Assim, os resultados cinéticos confirmam a existência de uma janela ótima de anodização, entre 20 V e 30 V e entre 30 min e 60 min, onde a geometria e a cristalinidade dos nanotubos maximizam a eficiência fotocatalítica.

Já o modelo de PSO considera que o passo limitante envolve interações de natureza química entre o contaminante e a superfície, como transferência de elétrons ou compartilhamento de carga. Sua forma linear é:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

sendo k_2 a constante de velocidade de segunda ordem. Esse modelo geralmente descreve bem sistemas onde há forte interação adsorvente-adsorbato ou quando a fotodegradação depende da adsorção prévia do corante na superfície do catalisador [40].

De forma geral, o ajuste do modelo de PSO resultou em valores de Q_e superestimados, frequentemente muito superiores ao experimental. Em situações extremas, como para a amostra de 30V/120 min, o ajuste levou a valores não físicos (Q_e negativo) e R^2 extremamente baixo, evidenciando inadequação do modelo nesse regime. Esse conjunto de resultados demonstra que, embora o PSO seja matematicamente capaz de ajustar a curvatura de algumas curvas individuais, ele não descreve de forma consistente o comportamento cinético global das amostras.

Acreditamos que essa inadequação está diretamente relacionada ao fato de que, nos experimentos realizados, não se atingiu o equilíbrio de degradação ao final do tempo de reação. Como o modelo de PSO foi originalmente desenvolvido para processos de adsorção dependentes do equilíbrio, os parâmetros cinéticos, especialmente Q_e , só possuem significado físico quando o sistema efetivamente alcança um estado estacionário. No presente caso, a fotodegradação continuava evoluindo mesmo ao final do tempo de irradiação, indicando que o equilíbrio não foi estabelecido.

Quando o equilíbrio não é alcançado, o ajuste do PSO força o modelo a extrapolar o valor de Q_e a partir de tendências incompletas, o que naturalmente leva a superestimações severas, baixa qualidade estatística do ajuste e, em casos extremos, a resultados não físicos. Portanto, para aplicar o modelo de PSO de maneira apropriada, seria necessário prolongar o experimento por tempo suficiente para observar a estabilização da concentração residual de MB, condição essencial para que o modelo forneça parâmetros consistentes.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanotubos de TiO_2 foram sintetizados por anodização eletroquímica em diferentes combinações de voltagem e tempo de anodização, possibilitando avaliar de maneira sistemática como esses parâmetros influenciam a morfologia, a estrutura cristalina e a eficiência fotocatalítica após o tratamento térmico. Os resultados mostraram que a evolução da microestrutura, desde o óxido amorfo inicial até a formação da fase anatase, depende diretamente das condições de síntese e determina o desempenho final dos materiais.

A caracterização morfológica revelou que nanotubos bem definidos são obtidos somente em voltagens iguais ou superiores a 20 V. Em 10 V, a estrutura apresenta baixa organização e elevada compactação, e a formação de tubos ocorre de forma limitada, sendo favorecida apenas com tempos mais longos de anodização. Nas voltagens mais

altas, o aumento do tempo promove inicialmente o crescimento ordenado das estruturas, mas períodos excessivos levam ao alongamento exagerado dos nanotubos e à dissolução parcial das paredes, o que resulta em perda de uniformidade e redução da integridade estrutural.

As análises de DRX e Raman confirmaram a formação predominante da fase anatase após o tratamento térmico. Os parâmetros de rede apresentaram variações associadas às tensões internas acumuladas durante a anodização e à quantidade de defeitos presentes na matriz amorfa inicial. O tamanho médio dos cristalitos aumentou para as amostras sintetizadas em voltagens intermediárias e com tempos moderados de anodização, indicando cristalização mais eficiente nessas condições. Em contraste, as amostras de 10 V cristalizaram em domínios menores, coerentemente com a estrutura mais densa e menos porosa do óxido precursor.

Os testes de fotodegradação revelaram que a eficiência fotocatalítica depende de forma direta da interação entre morfologia e estrutura cristalina. As amostras produzidas em 20 V e 30 V apresentaram melhor desempenho nos tempos de 30 e 60 min, período em que o comprimento e a espessura das paredes permanecem favoráveis ao transporte de cargas e à difusão do corante. Em 120 min, porém, a atividade diminuiu devido ao crescimento excessivo dos nanotubos e ao aumento da recombinação de cargas. Para as amostras de 10 V, o aumento do tempo de anodização levou a uma melhora significativa da atividade fotocatalítica, o que confirma que, nesse regime, o tempo adicional favorece a organização estrutural e a criação de maior área ativa após o recozimento.

A análise cinética reforçou essas tendências. O modelo de pseudo-primeira ordem descreveu adequadamente a degradação para todas as amostras e permitiu identificar que as condições ótimas são aquelas que combinam boa definição morfológica com cristalização eficiente. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou inconsistências importantes, principalmente pela ausência de equilíbrio ao final do experimento, o que compromete a interpretação física dos parâmetros ajustados.

Do ponto de vista fotocatalítico, os resultados mostram que existe uma faixa ideal de síntese para nanotubos de TiO_2 preparados por anodização em meio fluorídrico. Voltagens entre 20 V e 30 V e tempos de 30 a 60 min produziram estruturas ordenadas, com boa cristalinidade e excelente desempenho fotocatalítico. Condições de baixa voltagem ou tempos excessivos resultaram em estruturas menos eficientes devido à menor organização dos nanotubos ou ao crescimento exagerado que prejudica o transporte de cargas e a difusão de espécies reativas. Conclui-se, portanto, que o ajuste cuidadoso da

voltagem e do tempo de anodização é essencial para otimizar as propriedades estruturais e o desempenho fotocatalítico dos nanotubos de TiO₂. nas etapas futuras deste trabalho.

7. TRABALHOS FUTUROS

A ideia deste trabalho é servir como ponto de partida para a otimização das propriedades dos TNT's, visando sua aplicação processos de fotodegradação de contaminantes orgânicos. Como desdobramentos imediatos, propomos ajustes incrementais ao protocolo desenvolvido, mantendo a infraestrutura e técnicas já utilizadas. Em primeiro lugar, refinar a condição de anodização a 30 V por meio da variação exclusiva do tempo (40–80 min) com replicatas, quantificando estatisticamente diâmetro e comprimento dos nanotubos. Em seguida, avaliar o efeito do *annealing* em 450 °C variando apenas o tempo (1–3 h) e, opcionalmente, um ponto único em 500 °C/30 min para comparação, analisando a cristalinidade por DRX e Raman. Paralelamente, padronizar o pré-tratamento do titânio (lixamento, desengraxe e lavagem) para reduzir a dispersão entre amostras. No estudo fotocatalítico, serão incorporados controles essenciais (branco no escuro, Ti sem nanotubos e solução sem amostra). A estabilidade será verificada por reuso em três ciclos consecutivos. Para aumentar a sensibilidade do processo às variáveis do eletrólito, investigaremos pequenas variações do teor de água (1–5% v/v) mantendo os demais parâmetros fixos. A aderência dos nanotubos será avaliada por teste de fita em caráter qualitativo e, por fim, incluiremos um segundo corante (methyl orange) para verificar a robustez das tendências observadas com o azul de metileno.

8. REFERÊNCIAS:

- [1] Lagaly G. Pesticide–clay interactions and formulations. *Appl Clay Sci* 2001;18:205–9. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00043-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00043-6).
- [2] Stensvand A, Christiansen A. Investigation on Fungicide Residues in Greenhouse-Grown Strawberries. *J Agric Food Chem* 2000;48:917–20. <https://doi.org/10.1021/jf990418k>.
- [3] Kennedy DR, Ritchie M, Mackenzie J. The photosorption of oxygen and nitric oxide on titanium dioxide. *Trans Faraday Soc* 1958;54:119–29. <https://doi.org/10.1039/tf9585400119>.
- [4] Fujita Y, Kwan T. Photodesorption and Photoadsorption of Oxygen on Zinc Oxide. *Bull Chem Soc Jpn* 1958;31:379b – 380. <https://doi.org/10.1246/bcsj.31.379b>.
- [5] Barry TI, Stone FS. The reactions of oxygen at dark and irradiated zinc oxide surfaces. *Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci* 1960;255:124–44. <https://doi.org/10.1098/rspa.1960.0058>.
- [6] Doerffler W, Hauffe K. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing

- and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. *J Catal* 1964;3:156–70. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90123-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90123-X).
- [7] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972;238:37–8. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [8] Schrauzer GN, Guth TD. Photolysis of Water and Photoreduction of Nitrogen on Titanium Dioxide. *J Am Chem Soc* 1977;99:7189–93. <https://doi.org/10.1021/ja00464a015>.
- [9] Kawai T, Sakata T. Photocatalytic decomposition of gaseous water over TiO₂ and TiO₂—RuO₂ surfaces. *Chem Phys Lett* 1980;72:87–9. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80247-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80247-8).
- [10] Anpo M. Photocatalysis on small particle TiO₂ catalysts. reaction intermediates and reaction mechanisms. *Res Chem Intermed* 1989;11:67–106. <https://doi.org/10.1007/BF03051818>.
- [11] FERREIRA IVL, DANIEL LA. Tese de Doutorado: Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Universidade de São Paulo, 2005.
- [12] Alfano O., Bahnemann D, Cassano A., Dillert R, Goslich R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal Today* 2000;58:199–230. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00252-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00252-2).
- [13] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem Rev* 2014;114:9919–86. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- [14] Osterloh FE. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Chem Soc Rev* 2013;42:2294–320. <https://doi.org/10.1039/c2cs35266d>.
- [15] Wang Z, Li X, Tan CK, Qian C, Grimsdale AC, Tok AIY. Highly porous SnO₂ nanosheet arrays sandwiched within TiO₂ and CdS quantum dots for efficient photoelectrochemical water splitting. *Appl Surf Sci* 2019;470:800–6. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.182>.
- [16] Shinde PS, Mahadik MA, Lee SY, Ryu J, Choi SH, Jang JS. Surfactant and TiO₂ underlayer derived porous hematite nanoball array photoanode for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *Chem Eng J* 2017;320:81–92. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.040>.
- [17] Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin MY, Aucouturier M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf Interface Anal* 1999;27:629–37. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199907\)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7<629::AID-SIA551>3.0.CO;2-0).
- [18] Gong D, Grimes CA, Varghese OK, Hu W, Singh RS, Chen Z, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J Mater Res* 2001;16:3331–4. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0457>.
- [19] Macak JM, Tsuchiya H, Taveira L, Aldabergerova S, Schmuki P. Smooth anodic TiO₂ nanotubes. *Angew Chemie - Int Ed* 2005;44:7463–5. <https://doi.org/10.1002/anie.200502781>.
- [20] Macák JM, Tsuchiya H, Schmuki P. High-Aspect-Ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium. *Angew Chemie Int Ed* 2005;44:2100–2. <https://doi.org/10.1002/anie.200462459>.
- [21] Paulose M, Shankar K, Yoriya S, Prakasam HE, Varghese OK, Mor GK, et al. Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 μm in Length. *J Phys Chem B* 2006;110:16179–84. <https://doi.org/10.1021/jp064020k>.
- [22] Roy P, Kim D, Lee K, Schmuki P. TiO₂ nanotubes and their application in dye-

- sensitized solar cells. *Nanoscale* 2010;2:45–59. <https://doi.org/10.1039/b9nr00131j>.
- [23] Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angew Chemie - Int Ed* 2011;50:2904–39. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>.
- [24] Berger S, Hahn R, Roy P, Schmuki P. Self-organized TiO₂ nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. *Phys Status Solidi* 2010;247:2424–35. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046373>.
- [25] Bonelli TS, Pereyra I. Produção, Caracterização Morfológica e Nitretação de Nanotubos de TiO₂. Universidade de São Paulo, 2017.
- [26] Xie ZB, Blackwood DJ. Effects of anodization parameters on the formation of titania nanotubes in ethylene glycol. *Electrochim Acta* 2010;56:905–12. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.004>.
- [27] Suhadolnik L, Marinko Ž, Ponikvar-Svet M, Tavčar G, Kovač J, Čeh M. Influence of Anodization-Electrolyte Aging on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Arrays. *J Phys Chem C* 2020;124:4073–80. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09522>.
- [28] So S, Riboni F, Hwang I, Paul D, Hammond J, Tomanec O, et al. The double-walled nature of TiO₂ nanotubes and formation of tube-in-tube structures – a characterization of different tube morphologies. *Electrochim Acta* 2017;231:721–31. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.094>.
- [29] Ruan C, Paulose M, Varghese OK, Mor GK, Grimes CA. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte. *J Phys Chem B* 2005;109:15754–9. <https://doi.org/10.1021/jp052736u>.
- [30] Macak JM, Schmuki P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochim Acta* 2006;52:1258–64. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.021>.
- [31] Lin J, Cai W, Peng Q, Meng F, Zhang D. Preparation of TiO₂ Nanotube Array on the Pure Titanium Surface by Anodization Method and Its Hydrophilicity. *Scanning* 2021;2021. <https://doi.org/10.1155/2021/2717921>.
- [32] Luttrell T, Halpegamage S, Tao J, Kramer A, Sutter E, Batzill M. Why is anatase a better photocatalyst TiO₂ films 2014:1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04043>.
- [33] Tian F, Zhang Y, Zhang J, Pan C. Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets. *J Phys Chem C* 2012;116:7515–9. <https://doi.org/10.1021/jp301256h>.
- [34] Rietveld HM. The Rietveld method. *Phys Scr* 2014. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>.
- [35] Degen T, Sadki M, Bron E, König U, Nénert G. The HighScore suite. *Powder Diffr* 2014;29:S13–8. <https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>.
- [36] Yang L, Zhang M, Shi S, Lv J, Song X, He G, et al. Effect of annealing temperature on wettability of TiO₂ nanotube array films. *Nanoscale Res Lett* 2014;9:621. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-621>.
- [37] Swamy V, Menzies D, Muddle BC, Kuznetsov A, Dubrovinsky LS, Dai Q, et al. Nonlinear size dependence of anatase TiO₂ lattice parameters. *Appl Phys Lett* 2006;88:1–4. <https://doi.org/10.1063/1.2213956>.
- [38] Kubo M, Mantani Y, Shimada M. Effects of Annealing on the Morphology and Porosity of Porous TiO₂ Films Fabricated by Deposition of Aerosol Nanoparticles. *J Chem Eng Japan* 2015;48:292–9. <https://doi.org/10.1252/jcej.14we197>.
- [39] Hardcastle, f. D.; wachs, i. E. Determination of titanium dioxide surface areas by Raman spectroscopy. *Molecular Physics*, v. 72, n. 4, p. 745-752, 1991.
- [40] Binas VD, Sambani K, Maggos T, Katsanaki A, Kiriakidis G. Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and

- visible light. *Appl Catal B Environ* 2012;113–114:79–86.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.021>.
- [41] Sulaiman NS, Hazim M, Amini M, Danish M, Sulaiman O, Hashim R. Adsorption Study onto Cassava Stem Activated Carbon 2021:1–16.
- [42] LAGERGREN, S. "About the theory of so-called adsorption of soluble substances". *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898. (Referência original para o modelo PFO).