



Otimização do potencial de anodização para obtenção de Nanotubos de Dióxido de Titânio (NDT)

VERNASQUI, L. G.^{1,2}, DA SILVA, R. S. R.^{1,3}, FERREIRA, N. G.^{1,4}

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

²Aluno de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

³Aluno de Mestrado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

⁴LAS / Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil

laisvernasqui@gmail.com

Resumo. O aumento na utilização de agrotóxicos no Brasil motiva a busca por novos materiais que sejam capazes de removê-los de forma limpa. O Nanotubo de Dióxido de Titânio (NDT) é um material que apresenta diversas características singulares e que pode ser utilizado como eletrodo de fotoeletrodegradação, por possuir fotoresposta. Dessa maneira, propõe-se neste trabalho, a otimização do potencial de anodização, um dos parâmetros que influenciam na obtenção do material, utilizando como foco duas diferentes morfologias. Obtidos a partir de anodização eletroquímica, os NDT apresentaram estrutura e morfologia esperada, e a partir de análises imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, uma diferença significativa na morfologia de ambas as estruturas foi vista com a variação do potencial de anodização de 50 para 60V. Considerando a aplicação esperada para o material, o maior potencial aplicado foi o escolhido para dar continuidade nos estudos com o material.

Palavras-chave: Nanotubo de Dóxido de Titânio; Anodização Eletroquímica; Agrotóxicos; Potencial de Anodização.

1. Introdução

O aumento na utilização de agrotóxicos no Brasil, motivada pelo contínuo crescimento na produção agrícola e sua expressão na economia do país, traz uma preocupação com os impactos negativos deste uso indiscriminado [Bombardi 2017; ESALQ/USP 2017]. Depois que chegam aos corpos hídricos, seja por meio do arraste pela chuva ou pela infiltração, estes químicos se tornam nocivos ao meio aquático e também ao homem, uma vez que os processos convencionais de tratamento de água não são capazes de removê-los.

Nesse contexto, justificam-se os esforços empregados na pesquisa novos materiais que possam, de forma complementar aos processos convencionais de tratamento, remover de forma limpa e eficiente estes produtos [Bessegato et al. 2015; Brillas and Martínez-Huitle 2015; Daghrir, Drogui, and Robert 2012; Garcia-Segura and Brillas 2017; Gogate



and Pandit 2004; G. He et al. 2019; Y. He et al. 2019; Moreira et al. 2017; Tabrizi and Mehrvar 2004]. Além das características comuns a outros nanotubos, os nanotubos de dióxido de titânio (NDT) apresentam características particulares, como atoxicidade, biocompatibilidade, e banda gap característica dos semicondutores, que motivaram o estudo desse material para diversas aplicações científicas, como para utilização como ânodo na fotoeletrocatalise

Dessa maneira, o objetivo deste trabalho é a otimização do potencial de anodização aplicado para a obtenção de duas diferentes estruturas de NDT, com finalidade de iniciar os estudos com o material que será posteriormente aplicado como eletrodo de fotoeletrodegradação de agrotóxicos.

2. Metodologia

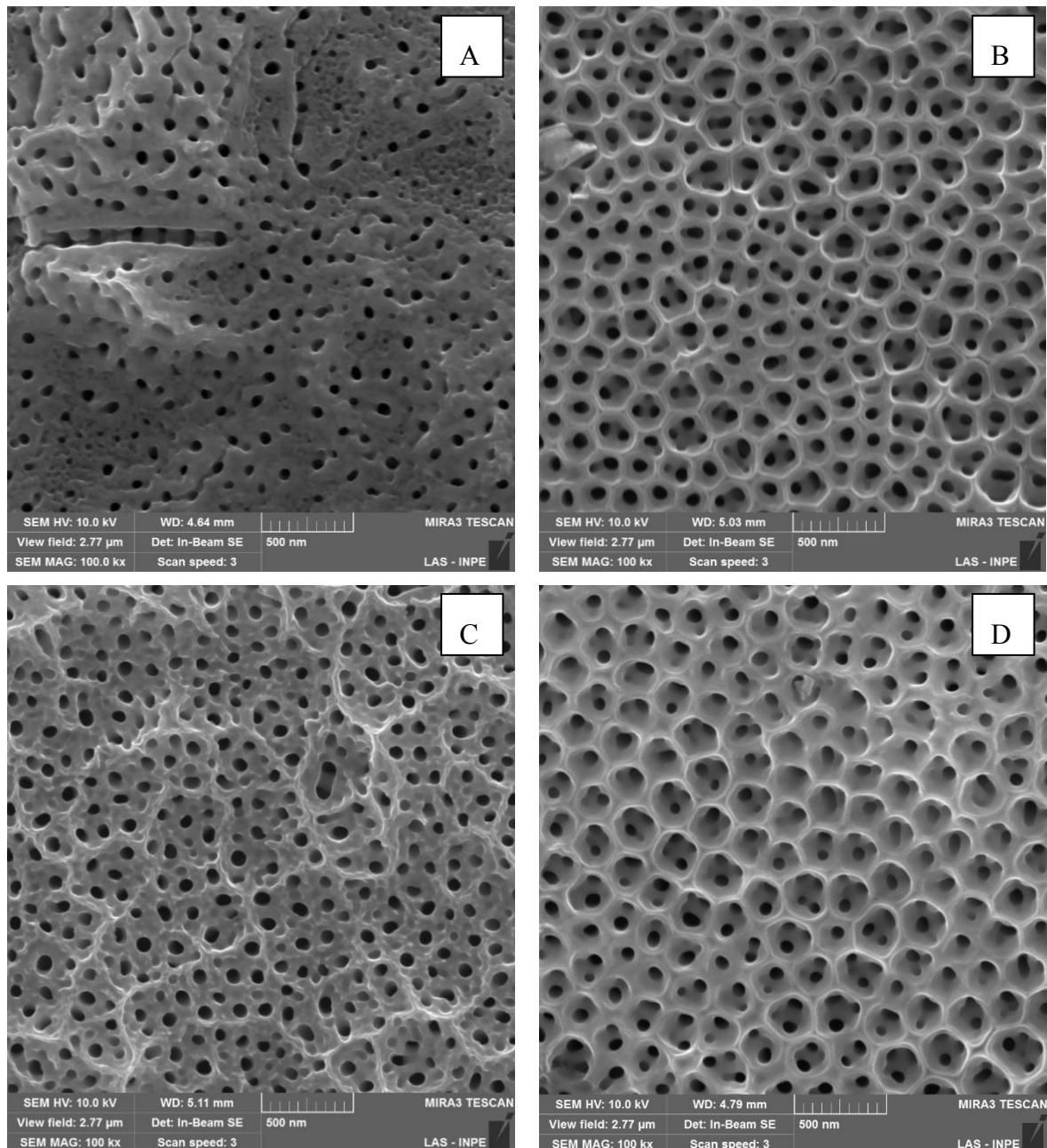
Os NDT foram obtidos utilizando placas de titânio polidas eletroquimicamente como substrato (dimensões 2,5 x 2,5 cm e 1,5 mm de espessura). No eletropolimento, as placas já limpas eram submetidas a uma densidade de corrente de 1,4 A/cm² por 1 min 30 s em solução contendo ácido acético, sulfúrico e solução de 40% de ácido hidrofúorídrico (40 wt%) em proporções 60:15:25 em volume. Depois, a amostra era mergulhada em solução contendo solução de 40% de ácido hidrofúorídrico (40 wt%), e solução de 60% de ácido nítrico (65 wt%) em proporção 1:3 por 10 s.

Após o polimento, as placas eram anodizadas em célula eletroquímica. A solução de anodização utilizada foi feita em glicerol, contendo NH₄F (0.38 wt%) e H₂O (1.79 wt%). Para controle de temperatura, que foi mantida a 40°C em todos os crescimentos, foi utilizada uma serpentina ligada a um banho, posicionada dentro da célula eletroquímica e em contato direto com a solução. Os dois diferentes potenciais de anodização estudados foram 50 e 60V. Duas diferentes morfologias de nanotubos foram obtidas e estudadas: 3 horas de anodização (3h); anodização inicial de 3h, remoção da camada de óxido inicial com fita, e segunda anodização de 3 horas (3h+3h).

As amostras obtidas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de analisar diferenças entre as morfologias. Ainda partir de imagens de MEV, foram feitas medições que possibilitaram definir diâmetro médio de poros e comprimento dos NDT.

3. Resultados e Discussão

A morfologia dos materiais utilizados como eletrodos para aplicação em estudos eletroquímicos é de extrema importância para obtenção de bons resultados. Por isso, nesse trabalho será estudado como a alteração do potencial de anodização é capaz de alterar as duas diferentes morfologias de interesse. A Figura 1 mostra as morfologias que foram obtidas em cada um dos potenciais estudados.



**Figura 1. Micrografia comparando anodizações feitas sob diferente potencial –
A: 3h e 50V; B: 3h+3h e 50V; C: 3h e 60V; D: 3h+3h e 60V**

Os NDT obtidos a partir de anodização de 3h (A e C) apresentam a morfologia esperada para nanotubos crescidos por apenas uma etapa de anodização, apresentando aberturas simples, que se repetem ao longo de toda estrutura, mas que não apresentam uma alta organização [Lee, Mazare, and Schmuki 2014; Sulka et al. 2013]. Já a estrutura 3h+3h (B e D) apresenta uma morfologia complexa e mais organizada, consistindo em uma camada externa com poros largos e uma camada interna com sub poros menores. A maior organização atingida, percebida a partir da repetição dos anéis ao longo da imagem,



acontece devido ao procedimento de anodização em duas etapas utilizada: a primeira anodização origina uma camada de óxido não organizada (primeira morfologia obtida), mas quando esse filme é retirado, um padrão periódico de concavidades pode ser observado na superfície do metal: assim, essas concavidades servem de base para o crescimento organizado dos nanotubos na próxima anodização [Sulka et al. 2013].

Ainda, pelas imagens é percebido que o aumento do potencial de anodização influencia nas morfologias, causando uma maior definição morfológica dos NDT no maior potencial aplicado em ambas as estruturas analisadas. Essa influência do potencial de anodização na morfologia desse material é um comportamento amplamente descrito em diversos trabalhos, uma vez que este é um parâmetro fundamental para potencializar o crescimento dessa camada de óxido [Kapusta-Kołodziej, Chudecka, and Sulka 2018; Kapusta-kołodziej et al. 2017; Lee, Mazare, and Schmuki 2014; Sulka et al. 2013].

Para confirmar essa melhora na morfologia das amostras com o aumento do potencial aplicado, foram realizadas medições das aberturas e aberturas externas (no caso da segunda estrutura), além da medição do comprimento dos NDT (Tabela 1).

Tabela 1. Variáveis analisadas de forma comparativa entre os NDT crescidos anodicamente a 50 e 60V nas duas morfologias estudadas

	50V		60V	
	3h	3h+3h	3h	3h+3h
Diâmetro (nm)	40 – 70	40 – 70	70 – 100 nm	40 – 70
Diâmetro externo (nm)	-	150 – 200	-	200 – 300
Comprimento (nm)	2700 – 3500	2700 – 3500	2700 – 3500	2700 – 3500

A partir da Tabela 1. percebe-se que o potencial de anodização foi responsável por alterações nos diâmetros. Quando o crescimento foi de 3h, o aumento para 60V promoveu um aumento significativo no diâmetro dos poros, de forma que os maiores encontrados com 50V foram os menores na morfologia crescida com o maior potencial. Apesar de na morfologia 3h+3h o diâmetro dos nanotubos não ter sofrido alteração, o diâmetro da camada externa sofreu um grande aumento, de forma também que os menores diâmetros encontrados na anodização com 3h, foram as menores em 3h+3h. Esse aumento observado é atribuído ao aumento da dissolução química, influenciada pelo aumento do potencial de anodização [Kapusta-Kołodziej, Chudecka, and Sulka 2018].

Apesar do potencial de anodização também exercer influência sobre a espessura do filme, nas amostras obtidas com 50 e 60V, não foram observadas variações nas nos comprimentos dos NDT. Talvez se o aumento do potencial fosse maior, essa característica teria sido mais evidenciada, uma vez que outros trabalhos relatam um aumento de quase 10 vezes na espessura do filme quanto o potencial passa de 30 a 70V [Kapusta-Kołodziej, Chudecka, and Sulka 2018]. Como durante o crescimento do nanotubo, há uma contínua dissolução e reestabelecimento de uma fina camada compacta de TiO_2 que se forma na base dos nanotubos, quando o potencial aplicado é maior, o transporte iônico da camada de óxido compacta até os nanotubos também aumenta, resultando em uma maior taxa de oxidação [Kapusta-Kołodziej, Chudecka, and Sulka 2018; Kapusta-kołodziej et al. 2017].



4. Conclusão

Foi possível concluir, a partir das imagens obtidas por MEV, que o potencial de anodização eletroquímico exerce uma forte influência sob a morfologia dos NDT nas duas diferentes morfologias estudadas (3h e 3h+3h). Considerando que a otimização proposta nesse trabalho tem como objetivo a determinação do potencial mais adequado para obtenção de um eletrodo que será utilizado para fotoeletrodegradação, maiores poros são mais favoráveis para essa finalidade, portanto o potencial escolhido para estudos posteriores foi de 60V.

Agradecimentos: Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (2019/00592-1 e 2017/10118-0), Capes e CNPq.

Referências

- Bessegato, Guilherme Garcia et al. (2015). “Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: From Environmental to Energy Applications.” *Electrocatalysis* 6(5): 415–41.
- Bombardi, Larissa Mies. (2017). *Geografia Do Uso de Agrotóxicos No Brasil E Conexões Com a União Europeia*. 1ª ed. ed. FFLCH - USP. São Paulo.
- Brillas, Enric, and Carlos A. Martínez-Huitle. (2015). “Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods. An Updated Review.” *Applied Catalysis B: Environmental*.
- Daghrir, R., P. Drogui, and D. Robert. (2012). “Photoelectrocatalytic Technologies for Environmental Applications.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 238: 41–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.009>.
- ESALQ/USP, CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada -. (2017). “Exportação Do Agronegócio 2017.”
- Garcia-Segura, Sergi, and Enric Brillas. (2017). “Applied Photoelectrocatalysis on the Degradation of Organic Pollutants in Wastewaters.” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 31: 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>.
- Gogate, Parag R., and Aniruddha B. Pandit. (2004). “A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions.” *Advances in Environmental Research* 8(3-4): 501–51.
- He, Guangying et al. (2019). “Dual-Template Synthesis of Mesoporous TiO₂ Nanotubes with Structure-Enhanced Functional Photocatalytic Performance.” *Applied Catalysis B: Environmental* 250 (December 2018): 301–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.027>.
- He, Yapeng et al. (2019). “Recent Developments and Advances in Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants.” *Separation and Purification Technology* 212 (2018): 802–21. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.056>.
- Kapusta-kołodziej, Joanna et al. (2017). “Applied Surface Science Effects of Anodizing



- Potential and Temperature on the Growth of Anodic TiO₂ and Its Photoelectrochemical Properties.” *Applied Surface Science* 396: 1119–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.097>.
- Kapusta-Kołodziej, Joanna, Adrianna Chudecka, and Grzegorz D. Sulka. (2018). “3D Nanoporous Titania Formed by Anodization as a Promising Photoelectrode Material.” *Journal of Electroanalytical Chemistry* 823(4): 221–33. <http://publicacoes.cardiol.br/portal/ijcs/portugues/2018/v3103/pdf/3103009.pdf>.
- Lee, Kiyong, Anca Mazare, and Patrik Schmuki. (2014). “One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes.” *Chemical Reviews* 114(19): 9385–9454.
- Moreira, Francisca C., Rui A.R. Boaventura, Enric Brillas, and Vítor J.P. Vilar. (2017). “Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A Review on Their Application to Synthetic and Real Wastewaters.” *Applied Catalysis B: Environmental* 202: 217–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
- Sulka, Grzegorz D., Joanna Kapusta-Kołodziej, Agnieszka Brzózka, and Marian Jaskuła. (2013). “Anodic Growth of TiO₂ Nanopore Arrays at Various Temperatures.” *Electrochimica Acta* 104: 526–35.
- Tabrizi, Gelareh Bankian, and Mehrab Mehrvar. (2004). “Integration of Advanced Oxidation Technologies and Biological Processes: Recent Developments, Trends, and Advances.” *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 39(11-12): 3029–81.