

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**Avaliação de Parâmetros do Processo de Anodização na Obtenção de  
Nanotubos de Óxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)**

Israel Durli Savaris

Dissertação para obtenção de do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

**Avaliação de Parâmetros do Processo de Anodização na Obtenção de  
Nanotubos de Óxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)**

Israel Durli Savaris

Engenheiro Metalúrgico

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Corrosão – LAPEC, da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais = PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2014

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração ciência e tecnologia dos materiais e avaliada em sua forma geral, pela orientadora e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Célia de Fraga Malfatti

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Ester Rieder - Universidade Luterana do Brasil

Dra. Giovanna Machado - Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Prof. Dr. Roberto Schroeder - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos meus pais e  
a Ana pela compreensão  
e dedicação ao longo  
destes anos de estudo

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos durante o período de mestrado.

À Prof<sup>a</sup>. Célia de Fraga Malfatti por toda orientação e amizade ao longo de todo estudo e trabalho desenvolvido.

Ao Msc. Jhon por compartilhar seus conhecimentos na área estudada e pela amizade.

Ao Msc Gustavo pela colaboração para a obtenção de imagens de microscopia eletrônica.

Ao Msc Leonardo por todo apoio e auxílio durante a realização deste trabalho de pesquisa.

Aos estudantes de iniciação científica Juliana Lucca e Pedro Pinheiro pela assistência prática essencial para que fosse possível a resolução deste trabalho.

A equipe do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pelo apoio na obtenção das imagens utilizadas neste trabalho.

A todos os colegas e amigos da equipe do Laboratório de Pesquisa em Corrosão pelo companheirismo e auxílio durante este trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>2</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
3.1. Processos de Oxidação Avançada .....	3
3.1.1. Fotocatálise heterogênea.....	4
3.2. Anodização .....	8
3.3. Titânio .....	8
3.4. Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	9
3.4.1. TiO <sub>2</sub> nanoestruturado.....	11
3.5. Nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	14
3.5.1. Mecanismos de Formação .....	14
3.5.2. Fatores que alteram a estrutura da camada nanotubular .....	17
3.5.2.1. Acabamento superficial pré anodização.....	17
3.5.2.2. Efeito da concentração de NH <sub>4</sub> F .....	19
3.5.2.3. Quantidade de H <sub>2</sub> O .....	20
3.5.2.4. Tensão aplicada (E) .....	21
3.5.2.5. Viscosidade do eletrólito.....	23
3.5.2.6. Temperatura.....	23
3.5.2.7. Tempo de anodização .....	24
3.5.3. Estrutura e composição dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	25
3.5.4. Aplicações dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	26
3.5.4.1. Degradação de poluentes e destruição de entidades biológicas indesejadas .....	27
3.5.4.2. Decomposição da água (produção de gás hidrogênio) .....	27
3.5.4.3. Redução de CO <sub>2</sub> .....	29
3.5.4.4. Membranas.....	29
3.6. Método de Taguchi .....	30
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>32</b>
4.1. Planejamento de experimentos (Taguchi).....	32
4.2. Materiais empregados.....	35
4.3. Preparação do substrato metálico .....	36

4.4. Análise da rugosidade dos substratos metálicos .....	37
4.5. Anodização .....	37
4.6. Tratamento térmico .....	38
4.7. Análise morfológica.....	38
4.7.1. Microscopia óptica .....	38
4.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG).....	38
4.7.3. Análise de imagens.....	38
4.7.4. Análise do comportamento da corrente (Ixt) .....	39
4.8. Análise estrutural .....	39
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
5.1. Análise da rugosidade dos substratos metálicos .....	40
5.2. Análise da morfologia da camada nanotubular de TiO <sub>2</sub> .....	41
5.3. Análise do comportamento da corrente (Ixt) .....	52
5.4. Avaliação qualitativa da aderência dos filmes como obtidos e nanograss.....	63
5.5. Análise estrutural .....	68
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>75</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da diferença de bandgap entre materiais condutores, semicondutores e isolantes.....	5
Figura 2: Formação foto-induzida do par electron/lacuna em uma partícula de TiO <sub>2</sub> na presença de um poluente (P) em meio aquoso. Adaptado de [19].....	7
Figura 3: Estruturas cristalinas das fases do óxido de titânio a) anatase, b) rutilo e c) brookita. Adaptado de [32]. .....	10
Figura 4: Imagens de seção transversal obtidas por MEV de camadas de nanotubos ou nanoporos produzidas por anodização em diferentes metais e ligas metálicas [43]. .....	13
Figura 5: Exemplos de morfologias obtidas por anodização de TiO <sub>2</sub> ; a) camadas empilhadas e ramificadas, b) tipo bambu, c) nanolace. Adaptado de [76]. .....	14
Figura 6: Representação esquemática do processo de anodização do Ti, (a) sem a presença de fluoretos (camada de óxido compacta não tubular) e (b) em presença de fluoreto (resultando em camadas tubulares). Adaptado de [51]. .....	16
Figura 7: Esquema representando a transição de poros para tubos devido ao efeito da sensibilização. Adaptado de [80]. .....	17
Figura 8: Representação do comportamento do diâmetro externo e comprimento dos nanotubos em função da concentração de NH <sub>4</sub> F. Adaptado de [77].....	20
Figura 9: Representação da dependência da espessura da camada anodizada e diâmetro dos tubos em função do potencial aplicado em sistemas contendo H <sub>2</sub> O e NH <sub>4</sub> F. Adaptado de [82]. .....	22
Figura 10: Esquema da composição dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> sintetizados a partir de eletrólitos orgânicos. Adaptado de [80]. .....	26
Figura 11: Mecanismo para a produção fotocatalítica de hidrogênio com a utilização de TiO <sub>2</sub> . Adaptado de [19].....	28
Figura 12: Fluxograma do procedimento experimental empregado no estudo realizado.....	32
Figura 13: Sistema utilizado para a anodização das amostras. ....	37
Figura 14: Representação gráfica dos valores de rugosidade para as superfícies utilizadas nos experimentos. 1) Polida; 2) Ataque químico por 1 min; 3) Ataque químico por 5 min.....	40
Figura 15 : Imagens obtidas por microscopia optica dos substratos de Ti pré anodização, a) polido; b) ataque químico por 1 min e c) ataque químico por 5 min. ....	41
Figura 16: Imagem produzida através do experimento 1, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular. ....	42



Figura 17: Imagem produzida através do experimento 2, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular. .....	42
Figura 18: Imagem produzida através do experimento 3, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular. .....	42
Figura 19: Imagem produzida através do experimento 4, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular. .....	43
Figura 20: Imagem produzida através do experimento 5, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular. .....	43
Figura 21: Imagem produzida através do experimento 6, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular. .....	43
Figura 22: Imagem produzida através do experimento 7, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular. .....	44
Figura 23: Imagem produzida através do experimento 8, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular. .....	44
Figura 24: Imagem produzida através do experimento 9, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular. .....	44
Figura 25: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG) das amostras obtidas nos experimentos, a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5; f) 6; g) 7; h) 8 e i) 9.....	46
Figura 26: Esquema representando a separação de curvas Ixt em regiões com comportamentos distintos. ....	52
Figura 27: Curvas de corrente em função do tempo dos experimentos realizados..	54
Figura 28: Curvas de corrente por tempo com uma variável fixa, a) sem ataque químico; b) ataque de 1 minutos; c) ataque de 5 min. ....	58
Figura 29: Curvas de corrente por tempo com uma variável fixa, a) 0% H <sub>2</sub> O; b) 2% H <sub>2</sub> O; c) 10% H <sub>2</sub> O.....	59
Figura 30: Curvas de corrente por tempo com uma variável fixa, a) 20V; b) 40V; c) 60V.....	60
Figura 31: Curvas de corrente por tempo com uma variável fixa, a) 0,25 % NH <sub>4</sub> F; b) 0,5 % NH <sub>4</sub> F; c) 0,75 % NH <sub>4</sub> F.....	61

Figura 32: Imagens obtidas por microscopia óptica das superfícies anodizadas. a) Amostra experimento 1; b) Amostra experimento 2; c) Amostra experimento 3; d) Amostra experimento 4; e) Amostra experimento 5; f) Amostra experimento 6; g) Amostra experimento 7; h) Amostra experimento 8 e i) Amostra experimento 9. ....	64
Figura 33: Imagem mostrando a camada de óxido (nanograss) desordenada sobre os nanotubos de TiO <sub>2</sub> . Obtida pelo experimento 3.....	66
Figura 34: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 1 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de TiO <sub>2</sub> (A: anatase e Ti: titânio).....	69
Figura 35: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 2 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de TiO <sub>2</sub> (A: anatase e Ti: titânio).....	69
Figura 36: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 3 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de TiO <sub>2</sub> (A: anatase e Ti: titânio).....	70
Figura 37: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 4 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de TiO <sub>2</sub> (A: anatase e Ti: titânio).....	70
Figura 38: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 5 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de TiO <sub>2</sub> (A: anatase e Ti: titânio).....	71
Figura 39: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 6 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de TiO <sub>2</sub> (A: anatase e Ti: titânio).....	71
Figura 40: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 7 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de TiO <sub>2</sub> (A: anatase e Ti: titânio).....	72
Figura 41: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 8 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de TiO <sub>2</sub> (A: anatase e Ti: titânio).....	72
Figura 42: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 9 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de TiO <sub>2</sub> (A: anatase e Ti: titânio).....	73

## INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Processos oxidativos avançados típicos. Adaptado de [18].....	4
Tabela 2: Algumas propriedades físicas e termodinâmicas do Ti em seu estado puro.....	9
Tabela 3: Arranjo ortogonal (L9) proposto por Taguchi para estudo de processo, variando-se 4 parâmetros em 3 diferentes níveis. ....	33
Tabela 4: Descrição dos fatores e níveis utilizados nos experimentos .....	34
Tabela 5: Descrição dos experimentos realizados baseados nos níveis e fatores analisados .....	35
Tabela 6: Valores de pH dos eletrólitos usados em cada experimento.....	35
Tabela 7: Composição química nominal do Ti-cp grau 2 utilizados nesta pesquisa	36
Tabela 8: Valores de rugosidade dos substratos utilizados .....	40
Tabela 9: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre a espessura da camada de óxido, obtidos a partir da análise de Taguchi. ....	45
Tabela 10: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre o diâmetro externo dos nanotubos obtidos a partir da análise de Taguchi. ....	48
Tabela 11: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre o diâmetro interno dos nanotubos obtidos a partir da análise de Taguchi. ....	49
Tabela 12: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre a espessura das paredes dos nanotubos obtidos a partir da análise de Taguchi .....	50
Tabela 13: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre a corrente máxima desenvolvida, obtidos a partir da análise de Taguchi.....	55
Tabela 14: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre a corrente mínima desenvolvida, obtidos a partir da análise de Taguchi.....	56
Tabela 15: Ranking qualitativo de influência dos parâmetros estudadas sobre a aderência e presence de nanograss. ....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAO	Óxido de alumínio nanoporoso anódico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BC	Banda de condução
BET	Análise Brunauer–Emmett–Teller
BV	Banda de valência
CP	Corpo de prova
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
DRX	Difração de raios-x
ET	Etilenoglicol
FEG	Microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo
GL	Glicerina
IR	Resistência elétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
P	Poluente
PCB	Bifenilos policlorados
POA	Processos de oxidação avançada
u.a.	Unidade de área
UV	Radiação ultraviolet

## LISTA DE SÍMBOLOS

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfato de amônio
$[\text{MeF}_6]^{2-}$	complexo fluorado metálico solúvel
$\mu\text{m}$	Micrômetro
Å	Ângstrom
Al	Alumínio
Au	Ouro
C	Carbono
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Etilenoglicol
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Glicerina
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Ácido acético
$\text{CH}_3\text{OH}$	Metanol
$\text{CH}_4$	Metano
Co	Cobalto
$\text{CO}_2$	Dióxido de Carbono
Cr	Cromo
$\text{Cr}^{6+}$	Íon positivo de cromo hexavalente
$\text{Cu}_2\text{O}$	Cuprita
D	Constante de difusão
$e^-$	Elétron
$E_0$	Potencial de Redução
$e^-_{bc}$	Elétron da banda de condução
$e^-_{bv}$	Elétron da banda de valência
$e^-_p$	Transportador de carga negativa aprisionado
eV	Eletrovolt

$F^-$	Íon negativo de flúor
Fe	Ferro
$Fe^{2+}$	Íon de ferro
$FeTiO_3^-$	Ilmenita
H	Hidrogênio
$H^+$	Íon positivo de hidrogênio
$h^+ / h^{+bv}$	Lacuna de carga positiva na banda de valência
$h^+_p$	Transportador de carga positiva aprisionado
$H_2O_2$	Peróxido de hidrogênio
HCHO	Formaldeído
HF	Ácido fluorídrico
Hf	Háfnio
$HNO_3$	Ácido nítrico
$HO^\cdot$	Radical hidroxila
$HO_2^-$	Radical hidroperoxila
$h\nu$	Porção de energia luminosa
I	Corrente elétrica
$IrO_2$	Óxido de irídio
KF	Fluoreto de potássio
L	Litro
M	Molar
mA	Miliampére
Me	Metal
$Me^{4+}$	Íon metálico tetravalente
$MeO_2$	Óxido metálico

Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
$\eta$	Viscosidade da solução
NaF	Fluoreto de sódio
Nb	Nióbio
NH <sub>4</sub> F	Fluoreto de amônio
Ni	Níquel
n $\Omega$ m	Nano ohm-metro
O	Oxigênio
O <sub>2</sub>	Gás oxigênio
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	Superóxido
O <sub>3</sub>	Ozônio
OH <sup>-</sup>	Íon hidroxila
Pd	Paládio
pH	Potencial de hidrogênio
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	Íon fosfato
Pt	Platina
R	Composto orgânico
Ra	Rugosidade média
$r_c$	Taxa de dissolução química
$r_e$	Taxa de formação eletroquímica
Rh	Ródio
Rms	Rugosidade quadrática média
Ru	Rutênio
RuO <sub>2</sub>	Óxido de rutênio
Rz	Rugosidade de profundidade média

SN	Razão sinal/ruído
$\text{SO}_4^{-2}$	Íon sulfato
t	Tempo
Ta	Tântalo
Ti	Titânio
$\text{Ti(OH)}_x\text{O}_y$	Hidróxido de titânio
$\text{Ti}^{4+}$	Íon de titânio tetravalente
TiAl	Liga de titânio-alumínio
$\text{TiCl}_4$	Tetracloreto de titânio
$\text{TiF}_6^{2-}$	complexo fluorado solúvel de titânio
TiMo	Liga de titânio-molibdênio
TiNb	Liga titânio-nióbio
$\text{TiO}_2$	Dióxido de titânio
TiSn	Liga de titânio-estanho
TiTa	Liga de titânio-tântalo
TiV	Liga de titânio-vanádio
TiW	Liga de titânio-tungstênio
TiZr	Liga de titânio-zircônio
V	Vanádio
V	Volts
W	Tungstênio
ZnO	Óxido de zinco
Zr	Zircônio
$\lambda$	Comprimento de onda



$\Delta$

Diferença entre valores extremos da razão sinal/ruído

## RESUMO

Processos envolvendo reações fotocatalíticas vêm sendo amplamente estudados em áreas diversas, principalmente de caráter ambiental e energético, visto que apresentam soluções econômica e tecnologicamente viáveis para problemas centrais em nível mundial. Dentre os materiais utilizados nestas aplicações encontra-se o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), que devido às suas características físicas, químicas e também de custo, toma frente como um dos materiais mais estudados. O  $\text{TiO}_2$  pode ser sintetizado por diferentes métodos, sendo que a anodização proporciona um controle refinado de sua morfologia, adequando assim a estrutura formada a qualquer que seja a sua aplicação. Através do processo de anodização, quando em presença de íons  $\text{F}^-$ , uma estrutura tubular nanométrica pode ser obtida, promovendo assim o desenvolvimento de materiais que apresentem alta atividade fotocatalítica associada a avanços devido a características superficiais específicas. Ao longo dos últimos anos, o avanço nos processos obtenção de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado via anodização levou a utilização de eletrólitos menos agressivos e com maior eficiência na síntese deste material com base em soluções orgânicas contendo sais de flúor e quantidades variadas de água. Nesse contexto, este trabalho visa a avaliação da influência de diferentes parâmetros (pré-tratamento, quantidade de sais de flúor e água presentes no eletrólito e tensão aplicada no processo) sobre morfologia dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados em meios orgânicos através da anodização de chapas de titânio comercialmente puro. Foi realizada a caracterização morfológica quantitativa da estrutura nanotubular obtida a partir de análises de imagens via microscopia eletrônica de varredura. Uma avaliação qualitativa de características como aderência dos filmes e formação de “*nanograss*” através da aplicação do método estatístico proposto por Taguchi para o planejamento experimental visando a análise de resultados, assim como o estudo estrutural do óxido cristalino após tratamento térmico por difração de Raios-X (DRX). Os resultados indicaram a forte influencia dos parâmetros estudados sobre a morfologia da estrutura produzida, como a influência da tensão aplicada e concentração de fluoreto nos diâmetros dos tubos, do volume de  $\text{H}_2\text{O}$  na aderência do filme de óxido e comprimento dos tubos e do pré-tratamento superficial na presença de *nanograss*. Foi constatada também a

eficácia do método estatístico aplicado para a avaliação do efeito destes parâmetros.

## ABSTRACT

Processes involving photocatalytic reactions have been widely studied on distinct fields, mainly with an environmental or energetic appeal being that they present economic and technological solutions for central issues of the current world situation. Among the materials employed on these applications is the titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), which due to its physical, chemical and cost characteristics, appear as a leader on the photocatalytic research effort. The  $\text{TiO}_2$  may be synthesized through different methods, being that anodization provides a precise control over its morphology, adapting then the structure produced to any sort of applications. By the anodization process in  $\text{F}^-$  containing electrolytes, a nanometric tubular structure can be obtained, so promoting the development of materials with high photocatalytic performance associated with improvements related to specific superficial characteristics. In the last years the advance on the process used to produce nanostructured  $\text{TiO}_2$  by anodization led to the use of less aggressive and more efficient organic based electrolytes containing variable amounts of water and fluoride compounds on this material synthesis. From this concept, this study aimed to evaluate the influence of different factors (substrate roughness, fluoride and water content in the electrolyte and applied voltage) on the morphology of the  $\text{TiO}_2$  nanotubes produced in organic media by anodization of pure titanium plates. A morphological quantitative characterization of the nanostructures was performed analyzing images obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM). A qualitative evaluation of characteristics such as film adhesion and “nanograss” presence on the oxide by the application of the Taguchi statistical method of results analysis and also X-Ray diffraction (XRD) structural study on the crystalline structure after heat treatment employed. The results indicated the strong influence of the varied factors on the obtained morphology as the applied voltage and fluoride content on the diameters of the tubes, the  $\text{H}_2\text{O}$  content on the oxide film adherence and tubes length well as the surface pre treatment on the *nanograss* presence. It was observed the effectiveness of the statistical method used in order to evaluate the effect of such parameters.

## 1. INTRODUÇÃO

Recentemente, estruturas compostas por nanotubos de dióxido de titânio ou titânia ( $\text{TiO}_2$ ) tem atraído significativo interesse científico e tecnológico devido às suas propriedades únicas, alta área superficial, alta capacidade de absorção e excelente atividade fotoeletroquímica, levaram a uma ampla gama de utilizações em diferentes campos, incluindo células solares [1,2], produção de hidrogênio [3], sensores [4], fotocatalise [5,6], tratamento de efluentes [7,8] e aplicações biomédicas [9].

Enquanto diversas rotas podem ser aplicadas na síntese de nanoestruturas, a fabricação de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  através do processo eletroquímico de anodização apresenta-se promissora devido a sua simplicidade e possibilidade de controle da morfologia produzida [1]. Neste processo, a morfologia obtida depende de diversos parâmetros referentes tanto ao sistema eletroquímico, como a tensão utilizada durante a anodização, à composição do eletrólito e até mesmo às características superficiais do substrato metálico utilizado como base para o crescimento do óxido [10,11]. Inicialmente, a maior parte dos arranjos nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  são produzidos em meios aquosos contendo pequenas quantidades de ácido fluorídrico (HF) ou fluoretos como  $\text{NH}_4\text{F}$  ou  $\text{KF}$ . Porém, devido às altas taxas de dissolução do  $\text{TiO}_2$  em eletrólitos aquosos contendo HF, tentativas de uso de eletrólitos compostos por soluções orgânicas não aquosas com maior viscosidade vem sendo realizadas com o intuito de promover um melhor controle sobre a morfologia do óxido produzido [12].

No presente trabalho, estruturas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  foram produzidas via anodização aplicando-se diferentes potenciais em eletrólitos orgânicos contendo quantidade variáveis de  $\text{NH}_4\text{F}$  e água, e partindo de substratos metálicos (Ti) com níveis de rugosidade distintos. O objetivo deste estudo foi o entendimento sobre a influência que os parâmetros variados, de pré tratamento e anodização, exercem na morfologia dos tubos.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo o estudo dos parâmetros que apresentam maior influência sobre morfologia nanotubular produzida pelo processo de anodização do titânio. Desta forma, os objetivos específicos foram:

- Estruturar um planejamento otimizado de experimentos, baseado no método de Taguchi, que possibilite a avaliação do efeito de parâmetros como: pré-tratamento superficial do substrato, concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$  e teor de  $\text{H}_2\text{O}$  presentes no eletrólito e potencial aplicado no processo de anodização sobre a morfologia nanotubular produzida;

- Caracterizar as camadas nanoestruturadas tubulares obtidas com os diferentes parâmetros quanto: à morfologia, à aderência e à estrutura cristalina;

- Avaliar e mensurar a magnitude da influência dos parâmetros variados sobre as características das camadas nanoestruturadas tubulares obtidas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Processos de Oxidação Avançada

Os processos de oxidação avançada (POA) são caracterizados por produzirem espécies transitórias altamente reativas, as quais atacam moléculas orgânicas de forma pouco seletiva [7], degradando assim uma grande quantidade destas moléculas, tornando-se desta forma extremamente útil para a oxidação utilizada no tratamento de resíduos [13,14].

A oxidação química de poluentes orgânicos tem como objetivo a mineralização de contaminantes para dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, ou pelo menos a transformação destes contaminantes em produtos menos prejudiciais. Processos baseados na completa destruição química de poluentes são preferíveis por solucionar completamente o problema destas espécies, visto que em processos baseados na simples separação de fases, inevitavelmente a questão da disposição de resíduos deve ser tratada posteriormente [13].

As reações envolvidas neste processo baseiam-se na geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ). Os radicais hidroxila, que depois do flúor são os oxidantes mais fortes ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ) [15], podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes, como o ozônio ( $\text{O}_3$ ), o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), e semicondutores, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) ou o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) na presença de radiação ultravioleta (UV) [16].

Os POAs são divididos em dois tipos de sistemas: homogêneos e heterogêneos. Os sistemas heterogêneos caracterizam-se pela presença de catalisadores semicondutores, isto é, sólidos, e as reações realizadas na presença destes são denominadas reações catalíticas. Por outro lado, nos sistemas homogêneos não há presença de catalisadores sólidos e a degradação do composto orgânico pode acontecer através da irradiação ultravioleta (fotólise direta) em presença de oxidantes fortes (peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ozônio  $\text{O}_3$ ) com ou sem irradiação [17]. A Tabela 1 apresenta casos típicos de processos de oxidação avançada.

Tabela 1: Processos oxidativos avançados típicos. Adaptado de [18]

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Semicondutor/O <sub>2</sub> /UV	Eletro-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	Semicondutor/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Fenton Anódico
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV (Vis)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)	-	Eletrooxidação

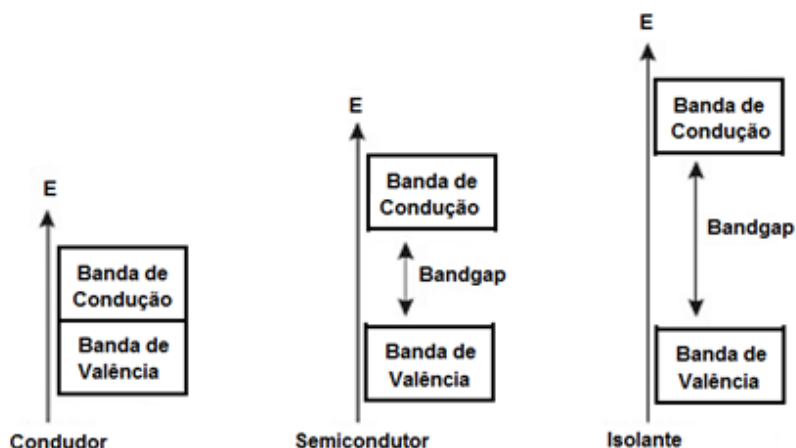
### 3.1.1. Fotocatálise heterogênea

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (fotocatalisadores) por luz solar ou artificial.

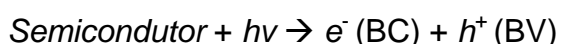
Do ponto de vista elétrico, na natureza existem dois tipos de materiais, isolantes e condutores. Os isolantes possuem um *band gap* (diferença entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência) de vários elétrons-volts, eV, e os condutores (geralmente metais) carecem de *band gap*, seja porque as bandas de valência e de condução apresentam-se sobrepostas ou porque a banda de condução é parcialmente preenchida. Os semicondutores, são um tipo de isolantes cujo *band gap* em temperatura ambiente é de alguns poucos eV (Energia de *band gap* = 1,12 eV, 1,42 eV e 3,2 eV, para o silício, arseneto de gálio, e óxido de titânio, respectivamente). A Figura 1 apresenta esquematicamente a diferença entre os níveis de energia (*band gap*) de um material condutor, semicondutor e isolante.



Figura 1: Ilustração da diferença de bandgap entre materiais condutores, semicondutores e isolantes



A banda de valência, BV, comporta elétrons em um estado de mais baixa energia, sendo que, neste caso, os elétrons não tem a capacidade de livre movimentação. Quando o semicondutor é excitado por fótons com energia igual ou superior a energia de *bandgap*, os elétrons são promovidos da BV para a banda de condução, BC, gerando lacunas/buracos de carga positiva ( $h^+$ ) na BV e condutividade elétrica na BC devido agora a livre movimentação dos elétrons através do cristal [19].



Na ausência de um receptor de elétrons, como por exemplo, o oxigênio dissolvido, os pares formados pelo elétron fotoexcitado ( $e^-$ ) e a lacuna da banda de valência ( $h^+$ ) podem se recombinar em nanosegundos, resultando na liberação de calor, ou podem ainda migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies pré-adsorvidas, dando sequência às reações de oxi-redução. Salienta-se, entretanto, que todas as ocorrências mencionadas acima necessitam de oxigênio dissolvido e água para ocorrer. Sem a presença de água não seria possível formar os radicais  $HO^\bullet$  [14].

Deste modo, os processos de oxirredução tem sua eficiência relacionada diretamente ao processo de recombinação dos pares  $e^-/h^+$ , conseqüentemente existindo uma relação tal que, quanto menor a taxa de recombinação, maior a eficiência do semicondutor. Desta maneira, a eficiência do processo fotocatalítico

pode ser favorecida pela existência de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador [20].

As lacunas ( $h^+$ ) formadas na superfície das partículas do semicondutor possuem alto poder oxidante devido a potenciais bastante positivos (+2.0 a +3.5 V), que reagem com a água ou com grupos de  $OH^-$  pré-adsorvidos na superfície do catalisador, resultando assim na produção de radicais hidroxila ( $HO^\bullet$ ) [21]. As reações de redução, por sua vez, podem ocorrer entre os elétrons agora presentes na banda de condução e o oxigênio, produzindo íons superóxidos, os quais podem produzir peróxido de hidrogênio. Este por sua vez, produz radicais hidroxila [22].

Assim como a catálise heterogênea, a fotocatalise heterogênea é um processo baseado em cinco etapas principais, sendo elas [23]:

1. Transferência dos reagentes da fase fluida para a superfície do fotocatalisador;
2. Adsorção de reagentes na superfície do fotocatalisador;
3. Reação na fase adsorvida:
  - 3.1. Absorção de fótons pelo sólido (não fotoquímica);
  - 3.2. Criação de elétrons e lacunas foto-induzidas;
  - 3.3. Reações de transferência de elétrons (neutralização de cargas, formação de radicais, reações na superfície);
4. Dessorção de produtos finais;
5. Remoção dos produtos finais para a fase fluida.

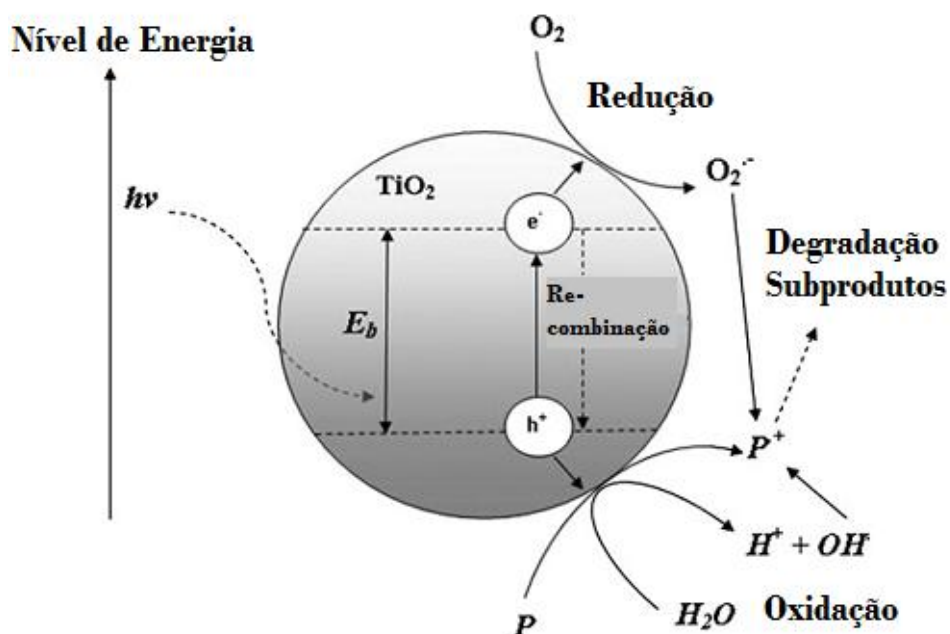
No caso do dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), a ativação ocorre quando a superfície deste catalisador é iluminada com uma energia maior ou igual à sua energia de *band gap* (3,2 eV para anatase e 3,0 eV para rutílo) e o único elétron presente em sua órbita externa será foto-excitado para a banda de condução vazia em foto-segundos deixando uma lacuna na banda de valência. A Figura 2 ilustra o mecanismo de formação de um par elétron/lacuna quando da irradiação de um  $h\nu$  (energia) adequado. O comprimento de onda do fóton que geralmente corresponde a tal energia é de  $\lambda = 400$  nm. Em seguida, é apresentada a cadeia de reações oxidativas-redutivas que ocorre na superfície do catalisador em um meio aerado, aquoso e contendo poluentes orgânicos [14]:

1. Fotoexcitação:  $TiO_2 = h\nu \rightarrow e^- + h^+$

2. Aprisionamento do transportador de carga:  $e^-_{bv} \rightarrow e^-_p$
3. Aprisionamento do transportador de carga:  $h^+_{bv} \rightarrow h^+_p$
4. Recombinação elétron-lacuna:  $e^-_p + h^+_{bv} (h^+_p) \rightarrow e^-_{bv} + \text{calor}$
5. Captura do elétron foto-excitado:  $(O_2)_{ads} + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$
6. Oxidação das hidroxilas:  $HO^- + h^+ \rightarrow HO^\bullet$
7. Foto-degradação pela  $HO^\bullet$ :  $R-H + HO^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$
8. Foto-lacunas diretas:  $R + h^+ \rightarrow R^{\bullet+} \rightarrow \text{intermediários/produtos finais da degradação}$
9. Protonação dos superóxidos:  $O_2^{\bullet-} + HO^\bullet \rightarrow HOO^\bullet$
10. Co-captura de elétrons:  $HOO^\bullet + e^- \rightarrow HO_2^-$
11. Formação de  $H_2O_2$ :  $HOO^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$

Este processo chama-se fotocatalise indireta devido ao fato de o agente causador da degradação do contaminante ter sido gerado durante o processo fotocatalítico. A degradação também pode-se dar de forma direta, sendo que neste caso o contaminante é oxidado diretamente pela lacuna positiva da banda de valência, sem a necessidade de radicais hidroxilas [24]. Em processos de purificação de ar/água, estes mecanismos, direto e indireto, ocorrem de forma concomitante [25].

Figura 2: Formação foto-induzida do par electron/lacuna em uma partícula de  $TiO_2$  na presença de um poluente (P) em meio aquoso. Adaptado de [19].



### 3.2. Anodização

Anodização é um processo eletroquímico simples utilizado na preparação de camadas espessas de óxidos crescidos em metais, com o intuito de aumentar a resistência à corrosão/desgaste, para promover maior adesão de tintas/colas, assim como com fins de decoração da superfície do metal anodizado. A anodização de metais válvula, como o Al e Ti, tem sido extensivamente estudada por diversos motivos. Um metal válvula é definido como sendo um metal que, quando em seu estado oxidado, permite a passagem de corrente se utilizado como cátodo, mas se opõe ao fluxo de corrente quando utilizado como ânodo. Sobretudo, estruturas nanoporosas produzidas a partir da anodização do alumínio são atualmente amplamente conhecidas como base para a diversas utilizações em escala nanométrica [26].

Mais recentemente, a anodização de titânio para a produção de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tem sido intensamente estudada devido ao fato desta morfologia apresentar melhores propriedades fotocatalíticas se comparada com óxido de alumínio nanoporoso anódico (AAO) ou com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [6,26].

### 3.3. Titânio

Descoberto em 1971 na forma de  $\text{FeTiO}_3$  pelo inglês William Gregor, o titânio é um metal de cor clara e brilhosa com baixa densidade e alta resistência mecânica. Este metal constitui cerca de 0,63% da crosta terrestre, sendo assim o nono metal mais abundante, perdendo apenas para o alumínio, ferro e magnésio. Este metal é utilizado em seu estado puro como também em ligas, para aplicações onde características como resistência à corrosão, baixo peso e alta resistência mecânica são importantes, como por exemplo, na indústria aeroespacial e médica [27]. Sua alta resistência a corrosão está associada a sua pronunciada tendência à passivação. Este filme passivo de  $\text{TiO}_2$  é extremamente fino, apresentando uma espessura entre 10 e 100 Å. A Tabela 2 apresenta algumas das principais características do elemento titânio.

Tabela 2: Algumas propriedades físicas e termodinâmicas do Ti em seu estado puro.

<b>Densidade</b>	<b>Volume molar</b>	<b>Ponto de fusão</b>	<b>Ponto de ebulição</b>		
4,51 g.cm <sup>-3</sup>	10,64 cm <sup>3</sup>	1668°C	3287°C		
<b>Resistividade nΩm</b>					
<b>-195 °C</b>	<b>0 °C</b>	<b>100 °C</b>	<b>300 °C</b>	<b>700 °C</b>	
46	390	580	900	1420	
<b>Caracterização magnética</b>			Paramagnética		
<b>Energia livre padrão para a formação de óxido kJ/mol O<sub>2</sub></b>					
	<b>25°C</b>	<b>227°C</b>	<b>727°C</b>	<b>1227°C</b>	<b>1727°C</b>
<b>Ti + O<sub>2</sub> → TiO<sub>2</sub></b>	-889	-845	-766	-678	-594

### 3.4. Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

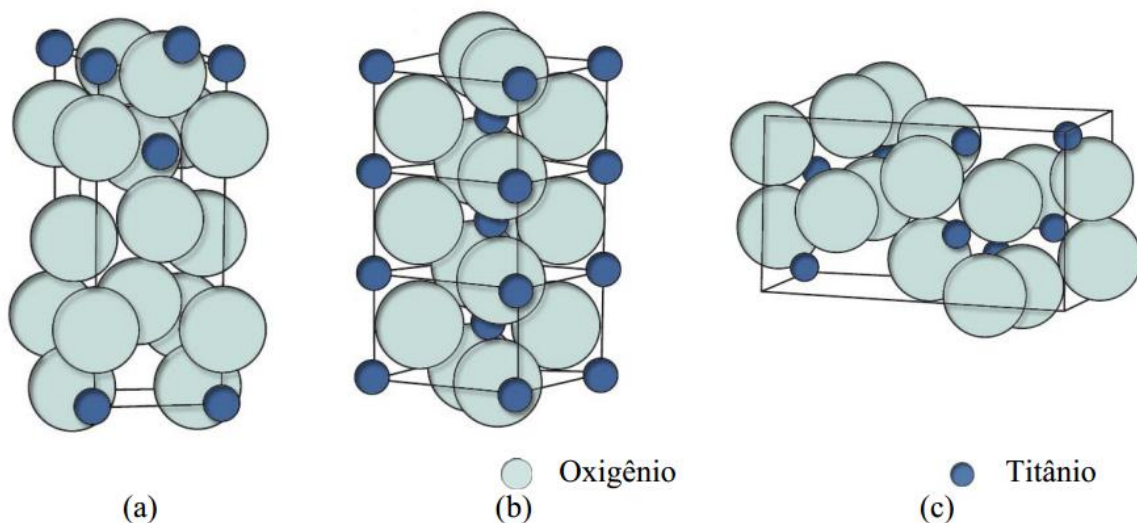
Dentre os vários materiais semicondutores conhecidos, o óxido de titânio ou titânia (TiO<sub>2</sub>) tem se mostrado o mais adequado para uma gama de aplicações na área ambiental [28]. O dióxido de titânio é de extrema importância e interessante devido à sua versatilidade e propriedades, dentre elas, possuir alto índice de refração à luz visível e semicondutância fotossensível [29], ser biológica e quimicamente inerte, resistente à corrosão tanto química quanto devido à incidência luminosa em uma ampla faixa de pH, ser insolúvel em água, ser não tóxico e apresentar relativamente baixo custo. Podem ser citadas também características como a possibilidade de ser imobilizado sobre sólidos e sua alta atividade fotoquímica. Este material é amplamente utilizado em cosméticos, pigmentos de tintas brancas, revestimentos anticorrosão, em bloqueadores solares, assim como carga em outros produtos [29,30].

O TiO<sub>2</sub> se torna ainda mais interessante devido à sua capacidade de ativação pela radiação UV natural, isto é, uma pequena parte da radiação solar. Isto se deve ao fato de o dióxido de titânio possuir uma separação energética apropriada entre as bandas de valência e condução, a qual pode ser superada pela energia apresentada por um fóton solar. A energia das bandas de valência e condução do TiO<sub>2</sub> são respectivamente de +3,1 e -0,1 eV, sendo o *gap* de energia de +3,2 eV, facilmente absorvendo luz UV ( $\lambda < 387$  nm) [30]

Em 1972, Fujishima e Honda publicaram o primeiro trabalho tratando da separação fotocatalítica da água a partir da utilização de um eletrodo de  $\text{TiO}_2$  sob luz ultravioleta (UV) [31]. Desde então, muito tem sido investido em pesquisa em materiais baseados em  $\text{TiO}_2$ , bem como em suas diferentes estruturas e morfologias, com intuito de aplicações em sistemas fotovoltaicos, fotocatalíticas, fotoeletrocromática e sensores.

O óxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalinas distintas, sendo estas o rutilo, a anatase e a brookita ou broquito. O rutilo apresenta organização cristalina tetragonal e é uma fase estável em termos termodinâmicos. A anatase que apresenta uma organização tetragonal e a brookita que é romboédrica, são por sua vez fases metaestáveis que podem sofrer transformações exotérmicas e irreversíveis para o rutilo [32,33]. Certos fatores, como por exemplo, cristalinidade, impurezas, tamanhos de grãos, natureza de dopantes e método de preparação podem afetar a temperatura na qual ocorre esta transformação [32,34,35]. A Figura 3 apresenta um esquema das estruturas cristalinas dos diferentes óxidos de titânio.

Figura 3: Estruturas cristalinas das fases do óxido de titânio a) anatase, b) rutilo e c) brookita. Adaptado de [32].



As fases anatase e rutilo possuem a capacidade de absorver radiação UV, entretanto o rutilo pode absorver comprimentos de onda próximos ao da luz visível, atuando então em um espectro mais amplo. Desta maneira, pode-se crer em um primeiro momento que o rutilo seja um fotocatalisador mais eficiente, porém, é na fase anatase que a titânia apresenta sua maior capacidade fotocatalítica [33]. Uma das explicações para este fenômeno está na diferença das bandas de energia

destas duas variedades do  $\text{TiO}_2$  [32]. Isso se deve ao fato de a banda de condução da anatase ser, quando comparada a do rutilo, mais negativa, tendo assim um poder redutor superior, apresenta desta forma, uma taxa de formação de  $\text{OH}^\bullet$  maior do que o rutilo e brookita [36] e logo a uma atividade fotocatalítica mais alta [32] promovida por uma baixa taxa de recombinação de elétrons e vacâncias devido a mais elevada absorção de oxigênio durante o processo [36].

#### **3.4.1. $\text{TiO}_2$ nanoestruturado**

Os primeiros trabalhos a respeito do  $\text{TiO}_2$ , em sua grande maioria, foram baseados em sistemas monocristalinos e fundamentalmente no entendimento de mecanismos fundamentais [37,38], sendo então a maior parte destes conduzidos a partir de cristais de rutilo altamente disponíveis e em menor quantidade com base na fase anatase. Com o reconhecimento sobre a importância de pesquisas no campo de morfologias nanométricas, a citar, área superficial e propriedades de transporte de carga, uma vasta quantidade de trabalhos foi dedicada para a síntese de diferentes pós normalmente utilizados em suspensão, com tamanho, cristalinidade e orientação variáveis. Sua obtenção pode se dar a partir da utilização de processos hidrotérmicos, inclusos microondas e ultrassonificação [39], hidrólise de compostos como  $\text{TiCl}_4$  ou alcóxido [40], combustão gel [41] e processos de pirólise [42]. Nas últimas décadas, nanoestruturas definidas, como nanotubos, *nanorods* e nanofios vêm sendo sintetizadas, tendo como base processos das mais variadas naturezas.

A partir do momento em que nanotubos orientados arbitrariamente são formados de forma compacta sobre a superfície de um eletrodo conectado à sistemas elétricos, diversas vantagens ligadas a geometria tubular, como por exemplo, fornecer um direcionamento unidimensional para os elétrons gerados para o eletrodo, podem ser prejudicadas. Desta forma, com o advento da formação anódica de estruturas de  $\text{TiO}_2$  auto-organizadas, novos esforços tem sido empregados na pesquisa de materiais baseados neste óxido, visto que, a partir de então, estas estruturas tubulares de óxido poderiam ser geradas sobre um substrato metálico, que posteriormente serviria diretamente como foto-ânodo em processos fotocatalíticos [43].

A formação de camadas de óxido a partir da anodização do Ti já vem sendo estudada a décadas, visto que nas mais variadas condições de eletrólito, geralmente ácidas, soluções com contendo sais e solventes orgânicos, a obtenção de camadas compactas de óxido é obtida com um aumento crescente na espessura em uma faixa crescente linear de potencial aplicado [44]. A condição oposta é aquela na qual se dá a remoção uniforme do óxido, agora solúvel devido à alta solubilidade de  $Ti^{4+}$ , que ocorre em geral em presença de ácido perclórico ou eletrólitos com alta concentração de fluoreto. Esta condição é a base para o processo conhecido como eletropolimento [45]. Contudo, em 1999, Zwillling *et al.* [46,47], viria a relatar que a anodização do Ti em eletrólitos contendo fluoreto resultariam na formação de cadeias de nanotubos de  $TiO_2$  organizadas sobre a superfície metálica.

A primeira geração de nanotubos foi sintetizada em eletrólitos ácidos aquosos, com diâmetro aproximado de 100 nm e comprimento limitado a cerca de 500 nm, tendo como fator limitante a alta taxa de dissolução do  $TiO_2$  [48], apresentando irregularidades agudas em suas paredes e desordem de maior amplitude.

Através do controle do gradiente de pH dentro dos tubos em formação foi possível reverter os problemas de dissolução excessiva de  $TiO_2$ , criando-se então uma segunda geração de nanotubos baseada na utilização de soluções neutras protetoras ou soluções tampão neutras como  $(NH_4)SO_4$ , NaF, KF e  $NH_4F$ , tornando possível desta forma a síntese de tubos com  $\sim 6\mu m$  [49,50].

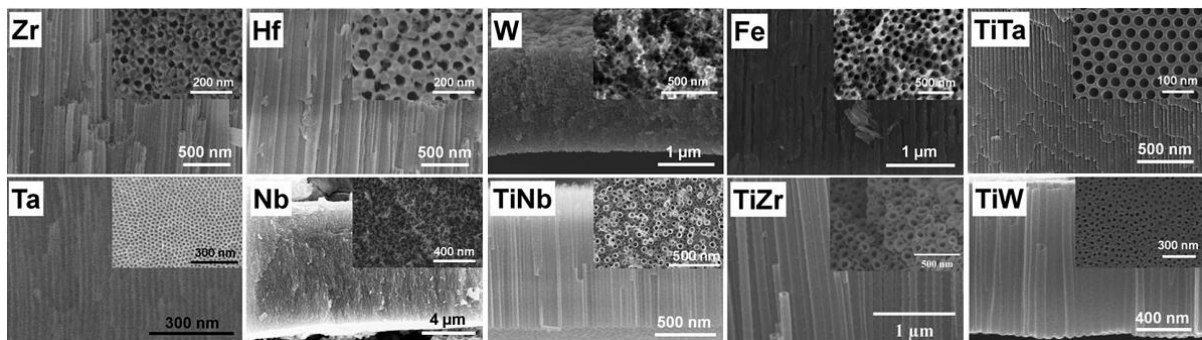
A terceira geração de nanotubos de  $TiO_2$  consiste em estruturas crescidas em eletrólitos (praticamente) isentos de água. Os primeiros trabalhos, conduzidos em eletrólitos tendo como base a glicerina mostraram a possibilidade de produção de estruturas com paredes extremamente lisas e comprimentos que excedem 7  $\mu m$ , enquanto que com a utilização de ácido acético ( $CH_3COOH$ ), nanotubos com diâmetros consideravelmente pequenos poderiam ser obtidos [51]. Entretanto, em meios tendo como base o etilenoglicol, tubos de cerca de 260  $\mu m$  de comprimento, diâmetro variando de 10 nm até  $> 200$  nm e com geometria e arranjo hexagonal praticamente ideais puderam ser produzidos [52,53]. Dentre os avanços em termos



de processo, também pode ser citada a utilização de ultrassom no banho durante o processo de anodização [54].

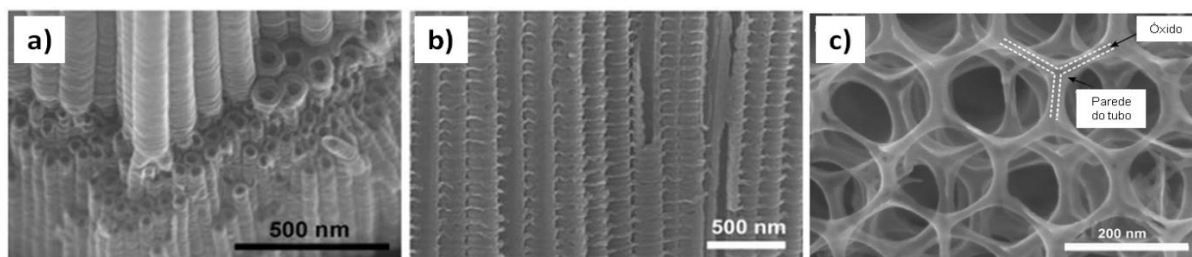
Em eletrólitos contendo fluoreto, este tipo de estrutura ordenada pode ser formada não apenas sobre o Ti, mas também em uma série de ligas desse metal, como por exemplo, TiNb [55], TiTa [56], TiZr [57,58], TiMo [59], TiAl [60], Ti(Nb,Sn) [61], assim como tendo como base também outros metais de transição puros, como, Zr [62–65], Hf [66], W [67], Fe [68,69], Nb [70,71], Ta [72] e V [73,74]. Algumas destas estruturas são apresentadas na Figura 4 [45].

Figura 4: Imagens de seção transversal obtidas por MEV de camadas de nanotubos ou nanoporos produzidas por anodização em diferentes metais e ligas metálicas [43].



Diferentes parâmetros podem ser variados no processo de anodização para viabilizar a formação de diferentes morfologias que apresentam geometrias sofisticadas a partir do metal base. Dentre estas estruturas, podem ser citadas, camadas compactas sob a estrutura tubular [43] camadas tubulares empilhadas [58] [75] e tubos ramificados [76]. Através da variação de potencial ao longo do processo de anodização, empilhamento de camadas de tubos com diferentes diâmetros podem ser produzidas [43]. Se esta variação de tensão for otimizada e intermitente, morfologias do tipo bambu podem ser obtidas, as quais apresentam vantagens devido a suas altas áreas superficiais aliadas à alta integridade mecânica [76]. Subsequentes modificações, isto é, pós-anodização, podem ser utilizadas na criação de novas morfologias, sendo este o caso da estrutura conhecida como *nanolace*, que é obtida através do ataque químico da estrutura bambu original [76]. A Figura 5 apresenta exemplos destas estruturas.

Figura 5: Exemplos de morfologias obtidas por anodização de TiO<sub>2</sub>; a) camadas empilhadas e ramificadas, b) tipo bambu, c) nanolace. Adaptado de [76].



Neste caso, a principal vantagem em se trabalhar com morfologias superficiais diferenciadas de materiais com características fotocatalíticas é principalmente a alta área superficial ativa, vale ser citado que a área superficial específica dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> está tipicamente contida em uma faixa entre 30-60m<sup>2</sup>/g (BET) [43].

### 3.5. Nanotubos de TiO<sub>2</sub>

#### 3.5.1. Mecanismos de Formação

O crescimento anódico de um óxido compacto na superfície de um metal e a formação de nanotubos é fundamentalmente controlado pela competição entre dois processos: formação anódica do óxido, representada pela Equação 1,



e dissolução química do óxido como um complexo fluorado solúvel, representada pela Equação 2,



Tendo então, como a reação global de complexação direta de cátions transportados em regime de campo alto na interface oxido/eletrólito representada pela Equação 3,



A Equação 1 descreve o crescimento de um óxido em uma superfície metálica anodizada em um eletrólito livre de fluoretos. As espécies de metal oxidado reagem com os íons O<sup>2-</sup> provenientes da H<sub>2</sub>O para a formação da camada de óxido.

A partir de então, o contínuo crescimento desta camada de óxido é regida pelo transporte iônico (O<sup>2-</sup> e Ti<sup>4+</sup>) através do óxido em crescimento. Este processo é

chamado autolimitante, visto que com a aplicação constante de tensão, a força motriz para crescimento do óxido é reduzida progressivamente, a qual acarreta uma redução exponencial da corrente e assim ocasiona o crescimento de uma camada de óxido compacta e de espessura finita [51]. Caso os íons  $Ti^{4+}$  que estejam presentes em uma região próxima da interface oxido/eletrólito não tenham se tornado solúveis pela complexação, em grande parte dos eletrólitos, uma camada de hidróxido porosa e não compacta precipitará na superfície, exercendo efeitos de retardamento difusional [44].

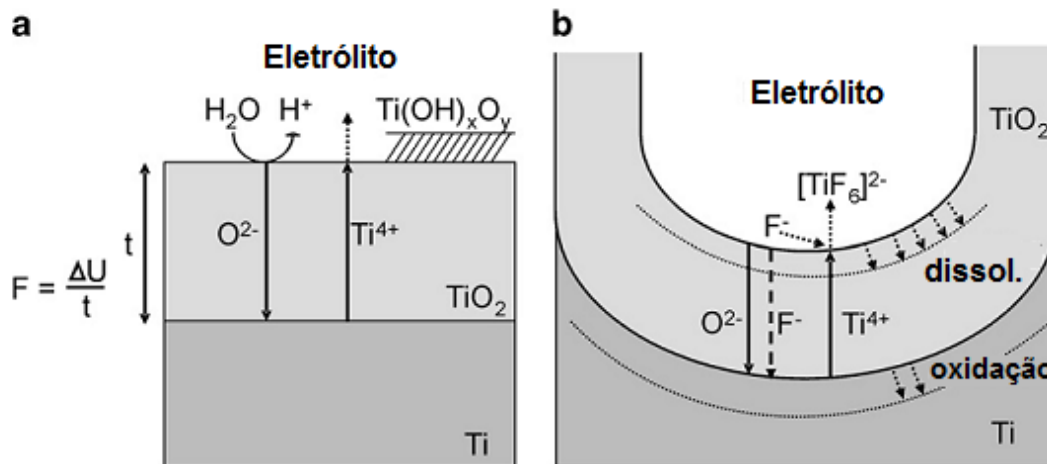
Desta forma, a formação de nanotubos é uma consequência direta da competição entre a taxa de dissolução química ( $r_c$ ) do Ti pelo ataque causado pelo fluoreto e a taxa de formação eletroquímica ( $r_e$ ), incluindo a oxidação do Ti e o campo induzido pelo ataque do  $TiO_2$ . A taxa de crescimento dos nanotubos de  $TiO_2$  é fortemente dependente da magnitude tanto de  $r_c$  quanto de  $r_e$ . Porém, é postulado que a relação  $r_e/r_c$  entre tais taxas tem maior influência no princípio da formação dos nanotubos do que estas taxas influenciam separadamente. Em casos nos quais esta relação apresenta um valor muito próximo da unidade, o ataque químico aparece como o processo dominante, e em casos extremos pode levar à corrosão do substrato de Ti em eletrólitos contendo fluoreto. Desta forma não ocorrerá a formação de uma estrutura nanotubular, mas sim a formação aleatória de poros na superfície do substrato. Contudo, para valores mais altos de  $r_e/r_c$ , a formação de uma estrutura nanotubular é esperada, no entanto este pode não ser o caso para valores muito altos desta relação, onde a dominância de  $r_e$  favorece uma camada de óxido compacta [77].

Quando em presença de íons fluoreto, a situação torna-se menos direta, como é apresentado na Figura 6. Este fato se deve primordialmente devido a dois aspectos do íon fluoreto [51]:

- 1) A habilidade de formar complexos  $[TiF_6]^{2-}$  solúveis em água, de acordo com a reação (2) apresentada anteriormente;
- 2) Seu pequeno raio iônico que fazem deles íons adequados para a entrada na estrutura então em crescimento do  $TiO_2$ , e o permite adicionalmente ser transportado através do óxido devido ao campo aplicado (competindo com o transporte de  $O^{2-}$ ).

A formação deste complexo leva ao ataque (dissolução) permanente do  $\text{TiO}_2$  formado e previne a precipitação de  $\text{Ti(OH)}_x\text{O}_y$ . Íons  $\text{Ti}^{4+}$ , ao chegarem na interface óxido/solução, são complexados para  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , como na reação (3) apresentada, antes da precipitação de  $\text{Ti(OH)}_x\text{O}_y$ .

Figura 6: Representação esquemática do processo de anodização do Ti, (a) sem a presença de fluoretos (camada de óxido compacta não tubular) e (b) em presença de fluoreto (resultando em camadas tubulares). Adaptado de [51].



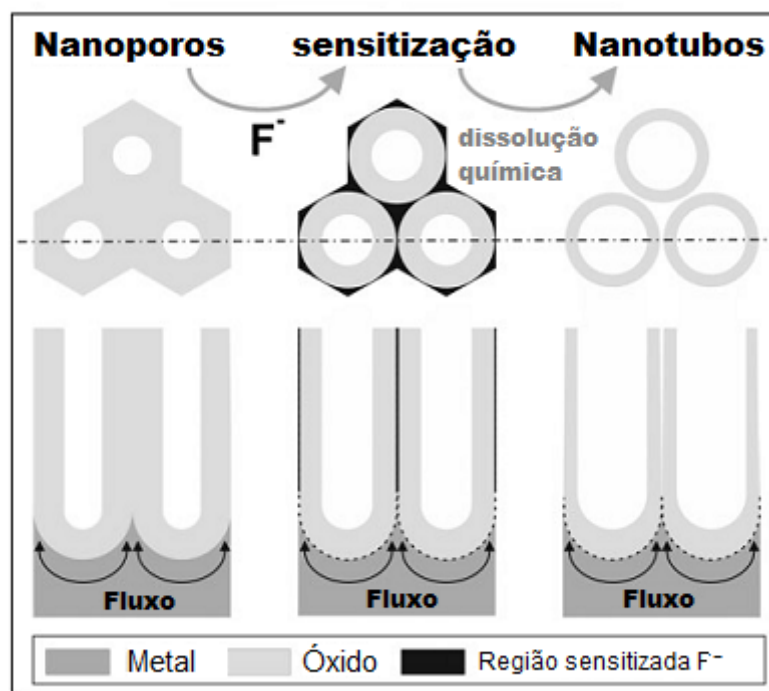
Na competição difusional de entrada entre os íons  $\text{F}^-$  e  $\text{O}^{2-}$ , o íon  $\text{F}^-$  apresenta uma taxa de migração estimada em cerca de duas vezes a taxa para o íon  $\text{O}^{2-}$ , causando, conseqüentemente, a formação de uma camada rica em flúor na região de interface entre o óxido e o substrato metálico, isto é, na região inferior aos nanotubos, assim como também entre os tubos. Esta região rica em fluor acaba por se tornar mais favorável a dissolução química, ou seja, a camada nanotubular passa por um processo de sensibilização nestas localidades. Portanto, para elementos que formam fluoretos pouco solúveis, o que acontece é a produção de camadas porosas, enquanto que para metais como o Ti, que formam fluoretos altamente solúveis em água, este processo de sensibilização torna-se responsável para transição de morfologias porosas para tubulares [78]. Um esquema representativo deste processo é mostrado na Figura 7.

Após certo tempo de polarização, a espessura da camada de óxido, assim como a densidade de corrente alcançam um valor limite, fato que pode ser explicado pelo desenvolvimento de um estado estacionário. Durante a anodização, o crescimento contínuo do óxido ocorre na interface interna do sistema, isto é,

substrato/óxido, ao passo que a dissolução química da camada de óxido acontece simultaneamente. O estado estacionário é estabelecido quando a taxa de crescimento do poro na interface óxido/substrato é idêntica a taxa de dissolução da camada de óxido na interface externa [79]. Nesta situação, a camada nanotubular de óxido simplesmente consome o metal base, neste caso Ti, sem que exista acréscimo na sua espessura.

É importante destacar que a dissolução do óxido ocorre ao longo de toda a extensão dos tubos, acarretando assim uma formação em “v”, isto é, uma morfologia cônica, sendo então que as paredes mais próximas do topo dos tubos possuem significativamente menor espessura do que as paredes de sua base [57].

Figura 7: Esquema representando a transição de poros para tubos devido ao efeito da sensibilização. Adaptado de [80].



### 3.5.2. Fatores que alteram a estrutura da camada nanotubular

#### 3.5.2.1. Acabamento superficial pré anodização

Um dos fatores que influenciam a morfologia e estrutura da camada nanotubular de  $TiO_2$  é o acabamento superficial do substrato prévio ao processo de anodização. A estrutura conhecida como “nanograss” é uma camada desordenada presente na parte tubular mais externa, isto é, topo dos nanotubos, formada devido ao ataque excessivo a estas estruturas.

A formação desta estrutura é decorrente da exposição do óxido formado primeiramente durante a anodização ao eletrólito durante períodos longos necessários para o desenvolvimento dos nanotubos que tenham um comprimento adequado às aplicações fotocatalíticas. Este ataque químico acaba por promover a perda de espessura das paredes dos nanotubos até a completa desintegração de partes destas paredes [11]. Desta forma, a formação desta estrutura desordenada acaba por prejudicar as aplicações deste material, visto que a utilização de  $\text{TiO}_2$  como semicondutor depende diretamente de sua superfície e aspecto morfológico.

Uma opção para sanar este problema é baseada em estudos que indicam que superfícies de Ti polidas, que passem por processos de anodização em eletrólitos contendo  $\text{F}^-$ , apresentam uma camada comparativamente compacta de rutilo formada nos primeiros estágios da anodização. Esta camada apresenta uma maior resistência ao ataque químico, desta forma podendo atuar como camada protetora para as partes mais externas dos nanotubos que estão se desenvolvendo durante a anodização, promovendo desta forma a obtenção de uma camada nanotubular alinhada e ordenada. Vale acrescentar que para tempos mais longos de exposição ao eletrólito, esta camada acaba eventualmente por se dissolver, agindo então como uma camada de sacrifício[11].

Estudos apontam claramente que estruturas nanotubulares que não apresentam esta cobertura desordenada (*nanograss*) apresentam uma resposta de foto-corrente significativamente mais alta [11]. Porém, um ponto a ser considerado é o de que se por um lado a desordem no topo dos nanotubos acaba por gerar um aumento na taxa de recombinação, por outro lado, este fator trabalha na diminuição do efeito reflexivo do foto-eletrodo, sendo desta forma relativamente positivo.

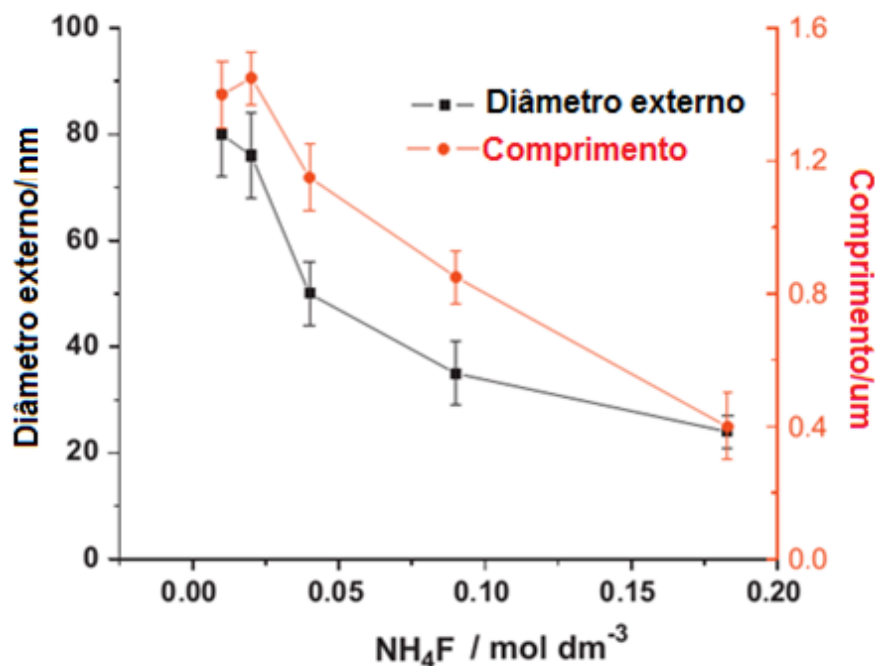
Outra consequência positiva da preparação superficial do substrato pré anodização está no fato de que com uma superfície polida evita-se a distribuição irregular do campo elétrico, responsável pelo crescimento dos tubos, que acarretaria em diferentes taxas de crescimento e conseqüentemente cadeias irregulares de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ [81].

### 3.5.2.2. Efeito da concentração de NH<sub>4</sub>F

De acordo com o mecanismo proposto por Macak *et al.*, é esperado o aumento da taxa de dissolução química ( $r_c$ ) dos nanotubos de dióxido de titânio com o aumento na concentração de NH<sub>4</sub>F, enquanto que a taxa de formação eletroquímica destas estruturas ou diminuirá ou será independente deste aumento [82]. Portanto, a partir desta informação, assume-se que a variação na concentração de NH<sub>4</sub>F está grandemente associada a uma alteração da razão  $r_e/r_c$ , e conseqüentemente, à formação e morfologia da estrutura formada no titânio anodizado neste meio.

Xie *et al.*, em seu estudo sobre a influência da concentração de NH<sub>4</sub>F, associa esta variável ao comportamento da curva de resposta da corrente pelo tempo ( $I_{xt}$ ) em processos de anodização com os demais parâmetros mantidos constantes. Foi descrito que para valores de concentração  $\leq 0,02\text{mol/L}$  existe uma queda brusca de corrente com um subsequente aumento suave e após vários minutos a estabilização do valor de corrente. Esta queda brusca pode ser explicada pela formação de uma camada compacta de óxido e o aumento suave consecutivo a um ataque localizado ou “*pitting*” neste óxido pelo fluoreto. Para valores  $\geq 0,04\text{mol/l}$  de NH<sub>4</sub>F, as curvas se mantêm constantes nos primeiros minutos com uma queda suave para o restante do tempo de crescimento do óxido. De forma geral, foi constatado que o aumento na concentração de NH<sub>4</sub>F causa uma diminuição na razão  $r_e/r_c$  e taxa total de crescimento, isto é, a concentração de NH<sub>4</sub>F causa maior impacto em  $r_c$  do que em  $r_e$  e um valor alto é prejudicial para o crescimento dos nanotubos [10]. Neste mesmo estudo, foi observado que maiores concentrações de NH<sub>4</sub>F acarretam três principais variações na morfologia dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>, sendo elas: aparecimento da estrutura conhecida como *nanograss* em sua superfície, diminuição do diâmetro externo e comprimento dos tubos. A Figura 8 apresenta uma representação gráfica deste comportamento.

Figura 8: Representação do comportamento do diâmetro externo e comprimento dos nanotubos em função da concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Adaptado de [77].



### 3.5.2.3. Quantidade de $\text{H}_2\text{O}$

O volume de  $\text{H}_2\text{O}$  contido no eletrólito durante o processo de anodização também contribui diretamente para severas variações na morfologia da camada nanotubular de  $\text{TiO}_2$ . Entre os principais efeitos pode-se citar a relação direta entre volume de água e diâmetro dos tubos, isto é, com a diminuição no volume de água no eletrólito uma conseqüente diminuição no diâmetro ocorre. Este fato pode estar relacionado com a redução da resistência elétrica (IR) do eletrólito, visto que a taxa de crescimento dos tubos de  $\text{TiO}_2$   $r_{\theta}/r_c$  sofre alterações [49].

Outro efeito interessante relacionado com a variação de volume de água no eletrólito é a presença da camada de óxido, já referida neste trabalho anteriormente como “*nanograss*”. *Macak et al* verificou em um de seus estudos que em anodizações procedidas a 20V por 3 horas realizadas em eletrólitos contendo glicerina e uma concentração fixa de  $\text{NH}_4\text{F}$  de 0,27M, com maior teor de  $\text{H}_2\text{O}$  (neste caso 16,7% de  $\text{H}_2\text{O}$ ) que esta camada de óxido, encontrada geralmente sobre os nanotubos, não está mais presente. O autor associa esse fenômeno à total dissolução do *nanograss*. Com teores menores de  $\text{H}_2\text{O}$  (0% e 0,67%), utilizando-se o mesmo tempo de exposição ao eletrólito, o *nanograss* está presente na superfície



da camada nanotubular anodizada [82]. Indicando, então, que a dissolução desta camada de óxido aconteceria nestas condições apenas para tempos de anodização mais altos que 10 horas [51]. Um ponto importante a ser considerado é que para o autor a presença de *nanograss* estaria associada à formação de uma camada inicial de  $\text{TiO}_2$  que acaba por não ser dissolvida durante o processo de anodização, sendo que a para outros autores já citados [11], a presença do *nanograss* é decorrente justamente da falta de uma camada de  $\text{TiO}_2$  (rutílo) compacta formada nos primeiros momentos do processo de anodização.

O aumento da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  no eletrólito leva ainda a um aumento no diâmetro dos tubos formados. Isto se deve ao aumento na condutividade do meio, isto é, menor queda no IR, sendo responsável desta maneira por um maior potencial efetivo no eletrodo de trabalho (Ti) durante o processo de anodização, podendo este fato ser baseado em valores de diâmetro obtidos em processos de anodização realizados com a utilização de eletrólitos aquosos, que podem chegar a cerca de 100nm [44,50]. Em eletrólitos com maior teor de água, altas o suficiente para que apresentem comportamento similar à eletrólitos aquosos, pode ser observado que devido à diferenças periodicamente repetidas na taxa de dissolução e formação do óxido, uma morfologia do tipo bambu pode ser percebida na parede dos tubos, com a formação de nodos onde a parede apresenta-se mais espessa [82].

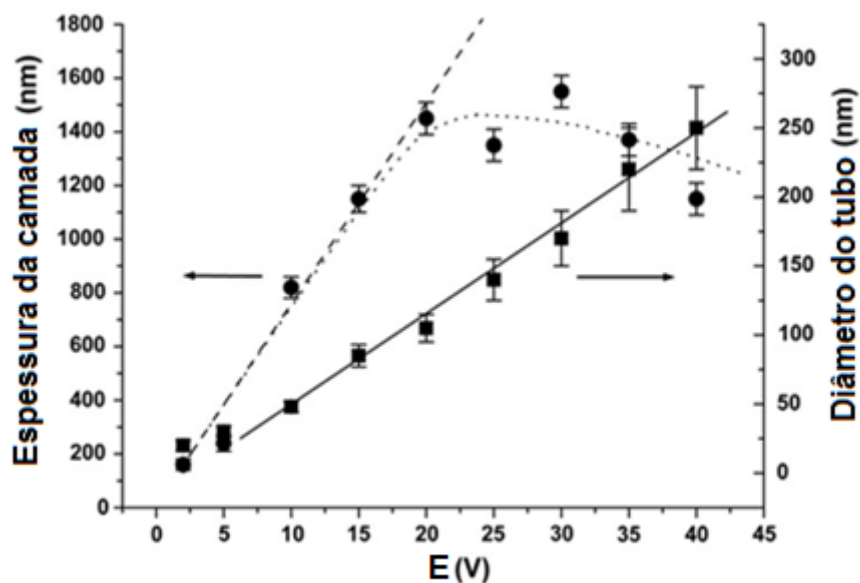
#### **3.5.2.4. Tensão aplicada (E)**

Em termos de controle do diâmetro dos tubos, o fator chave é a tensão (diferença de potencial) de anodização [51,82], sendo que para o caso particular do  $\text{TiO}_2$ , uma grande variedade de diâmetros dos nanotubos pode ser obtida. Estudos mostram que a dependência existente entre a tensão aplicada durante o processo de anodização e o diâmetro tubular é basicamente linear, sendo que aproximações quanto à relação entre estes fatores pode ser apontada como sendo de 5 nm/V. Em eletrólitos orgânicos contendo  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{F}$ , pode ser esperada uma faixa de diâmetros que varia de 20 a 300 nm em tensões variando entre 2 a 40V [82], sendo que, para tensões mais elevadas do que 40V, as camadas formadas podem apresentar-se de forma não organizada. Este nível de controle sobre o diâmetro e logo, sobre a morfologia da camada de nanotubos produzida, confere um potencial significativo para este material em aplicações onde o diâmetro tubular deve ser

controlado para fins específicos, como por exemplo, em aplicações onde um tamanho definido é desejado para incorporação de espécies biológicas.

O efeito da tensão aplicada na anodização não está restrito apenas em variações do diâmetro dos tubos, este parâmetro apresenta-se influente também no comprimento dos tubos, isto é, na espessura da camada tubular. Porém, o comportamento perante a variação de tensão neste caso ocorre de forma linear até cerca de 20V. Para tensões maiores que esta, a camada mantém uma espessura praticamente constante. Este comportamento pode ser observado na Figura 9. Este fenômeno pode ser relacionado com a significativa perda de espessura das paredes dos tubos por dissolução química do óxido ao longo do tempo [57].

Figura 9: Representação da dependência da espessura da camada anodizada e diâmetro dos tubos em função do potencial aplicado em sistemas contendo H<sub>2</sub>O e NH<sub>4</sub>F. Adaptado de [82].



A espessura do fundo dos tubos, isto é, de sua base, também apresenta variações de acordo com a tensão aplicada. Aparentemente, há a presença permanente de uma camada de óxido no fundo dos tubos, como discutido anteriormente na secção referente aos mecanismos de formação desta estrutura, sendo que também esta se dá de forma linearmente proporcional. O crescimento deste óxido “novo” no fundo dos nanotubos ao longo do tempo, pode ocorrer de acordo com mecanismos de oxidação de campo alto, que pode ser equacionado de

forma a apresentar uma razão de crescimento contida em uma faixa entre 2 e 2,5 nm/V [83].

Para a aplicação de um determinado potencial no processo de anodização, é importante que exista um acréscimo gradual de tensão partindo-se de 0V até a tensão aplicada desejada. Estudos apontam que variações bruscas, isto é, maiores do que 1V/s, estruturas irregulares podem ser obtidas, devendo ser levada em consideração, então, a taxa de aplicação de tensão no primeiro estágio da anodização [44].

### **3.5.2.5. Viscosidade do eletrólito**

Alguns experimentos realizados, adotando misturas compostas por etilenoglicol, glicerina e água como eletrólitos, demonstram a influência da viscosidade sobre a geometria dos tubos formados. Os tubos formados nestes meios, tipicamente, apresentam uma aparência regular ao longo de todo seu comprimento, sendo que, além disso, apresentam, em geral, um aumento significativo em seu comprimento [79]. Esta regularidade estaria relacionada com a atenuação de picos locais do fluxo de espécies formadas na reação, isto é, ausência de valores diferentes de pH dentro e principalmente no topo do tubo em formação devido a variações no transiente de corrente quando da utilização de eletrólitos viscosos. Isto pode ser explicado pelo fato de que a difusão é o fator determinante no balanço da acidificação local, Uma forma de remediação nas flutuações de corrente então é a utilização de eletrólitos viscosos, onde a constante de difusão  $D$  é reduzida, visto que para processos controlados por difusão, segundo a relação de Stoke-Einstein, é diretamente proporcional a razão  $1/\eta$ , onde  $\eta$  representa a viscosidade da solução [84].

### **3.5.2.6. Temperatura**

A influência que a temperatura exerce sobre a morfologia nanotubular pode ser entendida de maneira indireta. Isto pode ser explicado entendendo-se a relação que a temperatura apresenta sobre a relação de formação eletroquímica da camada de óxido de titânio e sua dissolução química, relação esta que dita a formação da camada nanotubular anódica.

Desta maneira, um aumento na temperatura é relacionado com um aumento na taxa de dissolução química, porém esta relação é menos clara para a formação eletroquímica do óxido, pois esta pode ser limitada por outros fatores que afetam a magnitude da densidade de corrente desenvolvida no sistema durante o processo de anodização, como por exemplo, a concentração de íons  $F^-$  presente no eletrólito. Tomando esta influência como base, tem-se que para mais altas concentrações (>0,17% em peso de  $NH_4F$ ) de  $F^-$ , temperaturas elevadas favorecem a dissolução química do óxido em comparação com a sua formação, proporcionando então uma contínua diminuição na espessura da camada tubular com o aumento da temperatura, sendo que desta maneira, estruturas nanotubulares são observadas apenas para temperaturas mais baixas de processamento. Diferentemente, para concentrações mais baixas de  $F^-$ , a espessura da camada de nanotubos aumenta proporcionalmente com o aumento da temperatura de anodização até aproximadamente  $50^\circ C$ , tendo-se que para temperaturas ainda mais elevadas o comprimento mantém-se constante [77]. Sendo assim, a temperatura de anodização influencia o comprimento dos tubos formados, se mostrando dependente da concentração de  $F^-$ .

Em relação ao diâmetro dos tubos formados, tem-se que com o aumento da temperatura de anodização, menores diâmetros são obtidos devido a um aumento na taxa de dissolução química do óxido [85].

Casos interessantes a serem citados são aqueles em que nanoestruturas parcialmente cristalinas podem ser obtidas diretamente no processo de anodização com o emprego de altas temperaturas ( $\sim 180^\circ C$ ) durante o mesmo, formando assim materiais com considerável atividade fotocatalítica sem a necessidade de tratamento térmico posterior. Isto demonstra que além da morfologia do  $TiO_2$ , sua estrutura cristalina pode sofrer modificações devido a variações de temperatura durante sua formação [86].

### **3.5.2.7. Tempo de anodização**

Partindo-se do conhecimento discutido acerca dos mecanismos de formação das estruturas tubulares de  $TiO_2$  em eletrólitos contendo íons  $F^-$ , passa-se à discussão sobre a continuidade do processo de anodização por tempos variados e suas consequências. Primeiramente, é conhecida a influência do tempo na

espessura da camada de óxido, isto é, no comportamento dos tubos, tendo-se que com a formação da camada compacta de óxido, a subsequente formação de porosidades e em estágios seguintes o “aprofundamento” dos tubos (aumento de comprimento a partir do fundo destes) com a continuidade do processo, dá-se o aumento contínuo dos tubos. Porém, vale lembrar que concomitantemente ao crescimento tubular a contínua dissolução dos seus topos e paredes mais externas é um processo em andamento, sendo que desta forma, este balanço entre formação e dissolução dos tubos acaba por limitar o crescimento [44,79].

### **3.5.3. Estrutura e composição dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>**

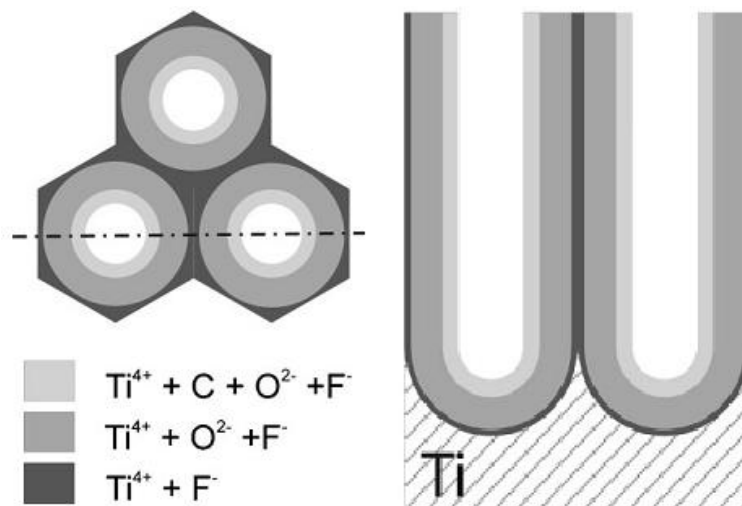
A combinação de propriedades intrínsecas do TiO<sub>2</sub> (atividade fotocatalítica, biocompatibilidade, entre outras) com a geometria nanoestruturada bem definida gera uma categoria de materiais com excelentes propriedades e desempenho. Após o processo de anodização, o TiO<sub>2</sub>, como obtido, apresenta-se tipicamente amorfo, mas, para a maior parte das aplicações funcionais, a estrutura cristalina anatase é desejada. A estrutura amorfa obtida na anodização pode ser facilmente convertida para cristalina através da aplicação de um tratamento térmico adequado [87]. Para estruturas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>, em temperaturas superiores a 280°C, a formação de anatase é observada, sendo que com o aumento na temperatura de tratamento, esta conversão é continuamente favorecida. Em temperaturas de aproximadamente 500°C se dá o aparecimento da fase rutilo, sendo que a partir de então, com o acréscimo de temperatura, há um aumento na formação desta fase.

Tendo em vista que a fase anatase é preferível para numerosas aplicações, na maioria dos casos, um recozimento a 450°C é utilizado. Para temperaturas mais elevadas, da ordem de ~ 700-800°C, a integridade estrutural dos tubos é perdida, tendo que o completo colapso (cristalização do rutilo) pode acontecer a aproximadamente 900°C [80].

Como obtidos, os nanotubos são compostos por TiO<sub>2</sub> com pequenas quantidades de hidróxidos. Dependendo do eletrólito utilizado, íons como SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> podem ser incorporados à estrutura, estando presentes em quantidades significantes. Da mesma maneira, consideráveis quantidades de fluoretos provenientes do eletrólito são incorporados durante o crescimento anódico do TiO<sub>2</sub>, porém devido ao processo de tratamento térmico, em temperaturas em torno de

300°C, estes agregados desaparecem quase que completamente, ocorrendo então uma redução no teor de hidróxidos presentes na superfície dos tubos [88]. Uma estrutura distinta é formada sobre os nanotubos quando da anodização em eletrólitos orgânicos, sendo que esta pode se apresentar como uma camada externa rica em carbono oriundo da decomposição do eletrólito durante a anodização. Nestes eletrólitos então, a estrutura nanotubular apresenta-se em camadas, tendo na parte exterior uma camada rica em flúor decorrente do processo de sensibilização, na parte mais central das paredes o  $\text{TiO}_2$ , e no interior uma camada pouco aderente composta principalmente por  $\text{TiO}_2$  e  $\text{OH}^-$  rica em carbono [80]. A Figura 10 apresenta um esquema desta estrutura.

Figura 10: Esquema da composição dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados a partir de eletrólitos orgânicos. Adaptado de [80].



#### 3.5.4. Aplicações dos nanotubos de $\text{TiO}_2$

A princípio, qualquer aplicação em que o  $\text{TiO}_2$  seja utilizado em sua forma compacta ou em pó pode ser uma potencial aplicação para os nanotubos deste material. O  $\text{TiO}_2$ , em suas variadas morfologias, incluindo principalmente a nanotubular, são atualmente estudadas e aplicadas em diversas áreas da ciência e tecnologia, sendo as principais relacionadas à áreas clássicas da fotocatalise, como degradação de poluentes, hidrólise da água e sínteses orgânicas [5]. Após as primeiras pesquisas relacionadas a utilização de  $\text{TiO}_2$  em processos fotocatalíticos na década de 1970 [31], uma intensa série de estudos apresenta como foco este material. Dentre as justificativas para este fato, podem ser citadas características

referentes a este excelente fotocatalisador, como por exemplo: estabilidade, baixo custo de preparação e poder oxidante suficientemente grande para sua utilização em decomposição de compostos orgânicos indesejados [51]. Devido a sua natureza semicondutora, aplicações em áreas como a de materiais auto-limpantes e anti-embassantes também vem sendo estudadas [10]. A seguir, algumas das principais aplicações do TiO<sub>2</sub> nanotubular em processos fotocatalíticos são apresentadas.

#### **3.5.4.1. Degradação de poluentes e destruição de entidades biológicas indesejadas**

Na área de degradação de poluentes orgânicos, o objetivo principal do fotocatalisador é a degradação de carcinogênicos, orgânicos nocivos presentes em efluentes industriais, assim como manter a estabilidade durante o processo de incidência de luz. Particularmente devido a sua estabilidade, o TiO<sub>2</sub> é tido como o catalisador mais adequado para aplicações ambientais.

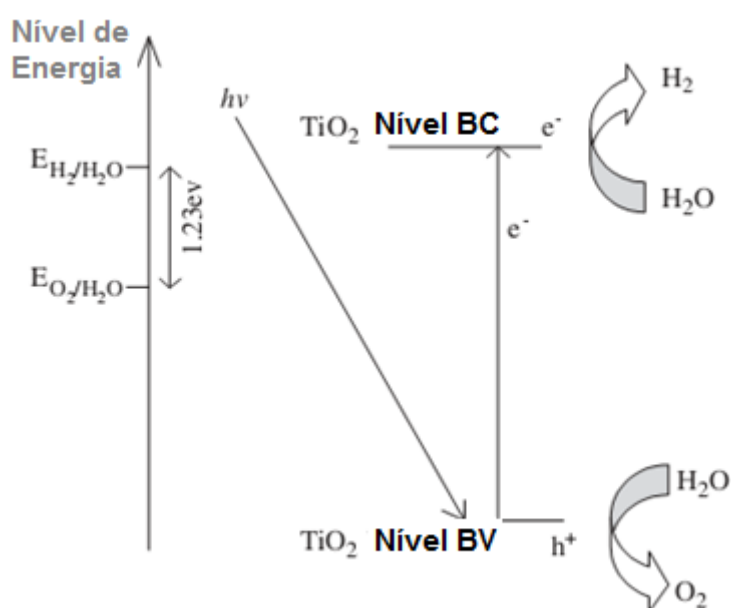
Diversos compostos orgânicos tóxicos como, compostos organoclorados, pesticidas aromáticos, bifenilos Policlorados (PCB), dioxinas, diclorodifeniltricloroetano (DDT), azo-corantes e outros, podem ser degradados de forma relativamente rápida por fotocatalise, deixando poucos traços de compostos intermediários. Vários desses processos tem sido pesquisados a partir da utilização de nanotubos de TiO<sub>2</sub>. De maneira similar, camadas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> foram utilizadas na deradação de poluentes gasosos causadores de irritação e também na fotoredução de Cr<sup>6+</sup>. Uma vantagem considerável das camadas nanotubulares sobre os pós está na sua aplicabilidade em fluxos estáticos através dos reatores, incluindo possivelmente o emprego de tensões de auxilio, porém esta abordagem não tem sido tão explorada até o momento. Assim como a maior parte dos compostos orgânicos, bactérias e células cancerosas podem ser destruídas até certo ponto [5,7,89].

#### **3.5.4.2. Decomposição da água (produção de gás hidrogênio)**

A partir dos primeiros relatos da separação fotoeletroquímica da água em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> com a utilização de TiO<sub>2</sub> por Fujishima e Honda [31] nos últimos 40 anos, este processo tem gerado intensa pesquisa e interesse transdisciplinar. Uma gama de compostos semicondutores inorgânicos, principalmente óxidos de metais de transição e nitretos, tem sido considerados em relação a suas eficiências como

fotocatalisadores heterogêneos para a decomposição de água. Para o  $\text{TiO}_2$ , na banda de condução, a situação é tal que os potenciais de redução e oxidação das reações  $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$  e  $\text{H}^+ \rightarrow 1/2\text{H}_2$ , respectivamente, são muito próximas, isto é, a geração de  $\text{H}_2$  e a formação de  $\text{O}_2^-$  competem entre si. Na banda de valência, a formação de  $\text{O}_2$  a partir da água pode ser realizada por diversos caminhos, inclusive através do emprego de radicais que podem reagir com o  $\text{O}_2$ . A Figura 11 apresenta um esquema da decomposição fotocatalítica da água.

Figura 11: Mecanismo para a produção fotocatalítica de hidrogênio com a utilização de  $\text{TiO}_2$ . Adaptado de [19]



As taxas de reação dos processos fotocatalíticos sobre  $\text{TiO}_2$  puro em água é tipicamente limitado por processos de transferência de carga de espécies redox. Por isso, na banda de condução, geralmente, catalisadores como Pt são utilizados para promover a evolução de  $\text{H}_2$ , já para a evolução de  $\text{O}_2$ , são empregados catalisadores como  $\text{IrO}_2$  ou  $\text{RuO}_2$  e/ou agentes que possam promover a captura de lacunas, como por exemplo  $\text{CH}_3\text{OH}$ , que estimulam a taxa da reação global.

O  $\text{TiO}_2$  (e suas possíveis formas modificadas) foi e ainda hoje é o primeiro e mais estudado material para o uso na decomposição da água em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ . Isso é devido a características como estabilidade contra fotocorrosão, comparativamente baixo custo e também pelo fato de que vários pós produzidos em escala nanométricas (pigmentos) já são disponíveis comercialmente. Para a decomposição da água, o  $\text{TiO}_2$  apresenta maior eficiência como foto-ânodo em um arranjo



fotoeletroquímico, do que quando utilizado em suspensão. Para uma alta taxa de transferência nas reações que englobam o processo, foto-ânodos com alta área superficial são mais utilizados, sendo que estes são normalmente compostos por partículas de  $\text{TiO}_2$  aglomeradas sobre um contato de fundo. Mais recentemente, foi sugerido que camadas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  podem ser ainda mais promissoras do que camadas de partículas visando uma alta eficiência fotocatalítica devido a sua geometria bem definida e a possibilidade de fácil incorporação de catalisadores e dopantes, que possibilitem uma absorção mais ampla no espectro da luz visível [5].

#### **3.5.4.3. Redução de $\text{CO}_2$**

Reações fotocatalíticas sobre  $\text{TiO}_2$  não estão limitadas apenas à quebra de moléculas orgânicas ou oxidação de compostos, mas também é potencialmente útil na redução de moléculas altamente estáveis, como é o caso do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). A redução fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre óxidos semicondutores leva a formação de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCHO}$  e outras moléculas com cadeias carbônicas maiores. Este tipo de conversão fotocatalítica é considerada devido à possibilidade de remediações climáticas através da diminuição de gases que colaboram para o efeito estufa, além de que os produtos da redução de  $\text{CO}_2$  acabam sendo compostos químicos úteis. Outra informação importante é o fato de que esta reação de redução pode ser acelerada por metais catalisadores (Pd, Rh, Pt, Au,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,) depositados sobre o  $\text{TiO}_2$ , melhorando fortemente assim a foto-redução para  $\text{CH}_4$  (em ordem decrescente) [5,43].

#### **3.5.4.4. Membranas**

Para aplicações fotocatalíticas, uma das estruturas mais promissoras é a membrana denominada de *free standing*. A síntese dessas estruturas envolve o crescimento de camadas nanotubulares, sua remoção do substrato e a abertura do fundo dos tubos. Desde os primeiros sucessos com esta estrutura, técnicas envolvendo choques de potencial, variação no potencial/sonicação, anodização em duas etapas, ou até abordagens químicas menos confiáveis tem sido testadas. De maneira geral, os resultados recentes mostram que procedimentos utilizando fotolitografia e anodização através de uma camada de Ti em uma camadas base de Al são as técnicas mais confiáveis e reprodutíveis [5,10,43].

### 3.6. Método de Taguchi

O Método de Taguchi, desenvolvido pelo japonês Dr. Genichi Taguchi é um método de planejamento experimental que permite a investigação do efeito que diferentes parâmetros têm sobre a média e variação na eficiência das características que definem quão bem um processo está funcionando. O design de experimentos proposto por Taguchi envolve a utilização de um arranjo ortogonal para a organização de parâmetros que afetem o processo estudado, assim como o nível em que eles devem ser variados. Ao invés de testar todas as possíveis combinações como em um planejamento de experimentos fatorial, este método testa pares de combinações, permitindo a coleta de apenas os dados necessários com mínimo de carga experimental possível, conseqüentemente gerando economia de tempo e recursos de pesquisa.

Sua principal vantagem esta em ser um método direto e fácil, aplicável em diferentes situações de engenharia, sendo uma ferramenta simples, porém eficaz. Pode ser utilizada para avaliar rapidamente qual deve ser o foco principal de um projeto de pesquisa, assim como na identificação de problemas em processos de produção com dados já obtidos. A desvantagem está na falta de resultados que possam caracterizar a interação dos resultados estudados [90].

Para que possa ser determinado o efeito que cada variável apresentada sobre um determinado produto ou valor de saída, a razão sinal/ruído (SN) deve ser calculada para cada experimento, tendo como o objetivo a avaliação sua eficiência ou influência em um determinado sistema. Abaixo, são apresentadas as equações utilizadas no cálculo da razão sinal/ruído.

$$SN_i = 10 \log \frac{\bar{y}_i^2}{s_i^2}, \text{ onde}$$

$$\bar{y}_i = \frac{1}{N_i} \sum_{u=1}^{N_i} y_{i,u}$$

e

$$s_i^2 = \frac{1}{N_i - 1} \sum_{u=1}^{N_i} (y_{i,u} - \bar{y}_i)^2$$

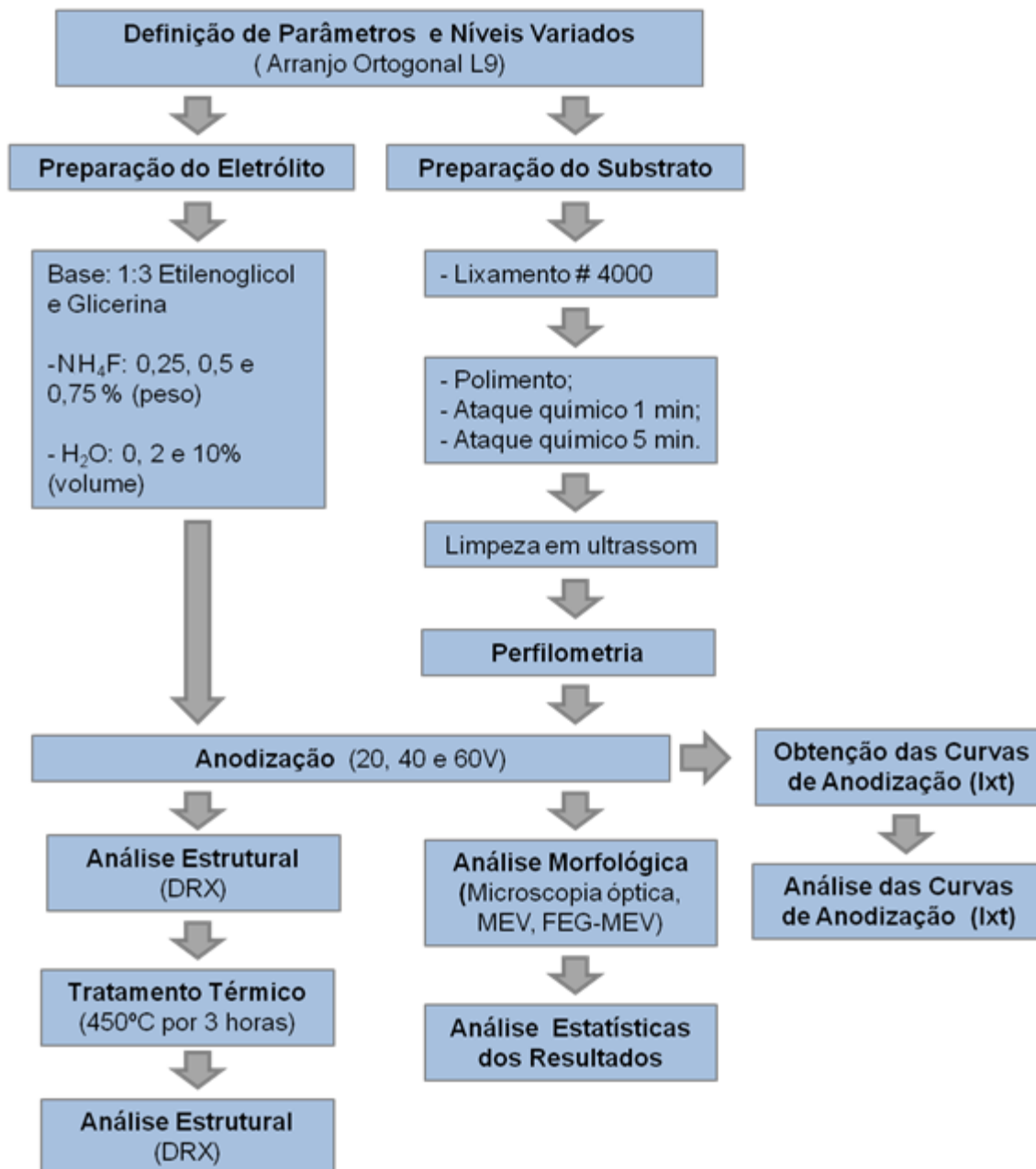
Sendo  $i$  = Número de experimentos,  
 $u$  = Número da repetições;  
 $N_i$  = número de testes por experimento,

Uma vez calculados os valores da razão SN para cada parâmetro e nível, é calculada a faixa ( $\Delta$ ) que representa a diferença entre os valores extremos de SN para um mesmo parâmetro, tendo-se que quanto maior este valor, maior é a influência do parâmetro na característica do processo. Isto acontece pois desta maneira, uma mesma variação no sinal acaba por causar um maior efeito no valor de saída, no caso deste trabalho, uma característica morfológica [90].

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia empregada neste trabalho é representada no fluxograma apresentado na Figura 12 abaixo.

Figura 12: Fluxograma do procedimento experimental empregado no estudo realizado



### 4.1. Planejamento de experimentos (Taguchi)

Os passos principais seguidos quando da utilização do método de Taguchi neste trabalho foram:

- 1) Definição do objetivo do processo e resultados esperados. No caso deste trabalho a obtenção de estruturas nanotubulares a partir do processo de anodização e o entendimento do efeito dos parâmetros de processo nesta morfologia;
- 2) Determinação dos principais parâmetros que afetem o processo, sendo necessário que estes sejam controláveis, e níveis nos quais serão variados;
- 3) Criação de um arranjo ortogonal, indicando o número e condições de cada experimento a ser realizado. A seleção do arranjo ortogonal fica a cargo do número de parâmetros e níveis de variação de cada um deles;
- 4) Condução dos experimentos indicados no arranjo proposto, visando a coleta de dados necessários para a análise;
- 5) Análise de dados para a determinação do efeito dos diferentes parâmetros na morfologia estudada.

Na Tabela 3, é apresentado o arranjo ortogonal utilizado em um sistema onde foram analisados os efeitos de 4 diferentes parâmetros (P1, P2, P3 e P4) em 3 níveis (1, 2, 3 e 4) de acordo com o método de Taguchi.

Tabela 3: Arranjo ortogonal (L9) proposto por Taguchi para estudo de processo, variando-se 4 parâmetros em 3 diferentes níveis.

<b>Experimento</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>
<b>1</b>	1	1	1	1
<b>2</b>	1	2	2	2
<b>3</b>	1	3	3	3
<b>4</b>	2	1	2	3
<b>5</b>	2	2	3	1
<b>6</b>	2	3	1	2
<b>7</b>	3	1	3	2
<b>8</b>	3	2	1	3
<b>9</b>	3	3	2	1

Dentro do método utilizado foram escolhidos quatro parâmetros (fatores) essenciais do processo, para que através de sua variação pudesse ser estudada os seus efeitos nos parâmetros morfológicos de saída analisados sendo eles: pré-tratamento químico (P1), volume de H<sub>2</sub>O (P2), potencial aplicado (P3) e concentração de NH<sub>4</sub>F (P4) no eletrólito. A variação destes fatores, por sua vez, foi realizada com base em três diferentes níveis, a citar, 1) baixo, 2) médio e 3) alto. A relação dos fatores e níveis empregados em cada experimento são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Descrição dos fatores e níveis utilizados nos experimentos

Fatores	Níveis		
	Baixo: 1	Médio: 2	Alto: 3
<b>Pré-tratamento químico</b>	Sem	1min	5min
<b>Volume de H<sub>2</sub>O na solução de anodização</b>	ET/GL*	ET/GL +2%H <sub>2</sub> O	ET/GL +10%H <sub>2</sub> O
<b>Potencial aplicado para anodização</b>	20V	40V	60V
<b>NH<sub>4</sub>F (% peso) na solução de anodização</b>	0,25%	0,5%	0,75%

\* ET (Etilenoglicol) e GL (Glicerina)

A Tabela 5 apresenta a descrição dos experimentos realizados com base nos níveis aplicados para cada fator considerado.

Tabela 5: Descrição dos experimentos realizados baseados nos níveis e fatores analisados

Experimentos	Pré tratamento químico	Níveis		
		% H <sub>2</sub> O	Potencial	NH <sub>4</sub> F
1	Sem	0%	20V	0,25%
2	Sem	2%	40V	0,5%
3	Sem	10%	60V	0,75%
4	1min	0%	40V	0,75%
5	1min	2%	60V	0,25%
6	1min	10%	20V	0,5%
7	5min	0%	60V	0,5%
8	5min	2%	20V	0,75%
9	5min	10%	40V	0,25%

O pH dos eletrólitos foram medidos com a utilização de um pHmetro SANXIN modelo PHS-3D e seus valores são apresentados na Tabela 6. Estes valores não apresentam tendência aparente sendo difícil a justificativa de suas variações.

Tabela 6: Valores de pH dos eletrólitos usados em cada experimento.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	6,20	6,46	6,55	6,42	6,08	6,32	6,21	6,23	6,21

## 4.2. Materiais empregados

Os corpos de prova utilizados em forma retangular foram retirados de uma chapa de titânio (Ti-cp grau 2). As dimensões dos corpos de prova usados foram de 34 mm x 4 mm. Na Tabela 7 segue a composição nominal da chapa de Ti utilizada de acordo com dados cedidos pelo fornecedor, de acordo com a norma ASTM B348-11 [91]. Para cada condição estudada, foram realizados três experimentos.

Tabela 7: Composição química nominal do Ti-cp grau 2 utilizados nesta pesquisa

Elemento (Máx.)	%	Elemento (Máx.)	%
C	0,08	Cr	0,0
Fe	0,3	Ru	0,0
O	0,25	Al	0,0
Co	0,25	Nb	0,0
H	0,015	V	0,0
N	0,03	Mo	0,0
Ni	0,0	Pd	0,0
Zr	0,0	Outros	0,4

### 4.3. Preparação do substrato metálico

O fator “pré-tratamento químico” foi baseado em diferentes preparações do substrato metálico, sendo que para os três níveis aplicados, a sequência de preparação foi a seguinte:

- Nível 1: Lixamento (granulometria 4000) + polimento mecânico;
- Nível 2: Lixamento (granulometria 600) + polimento mecânico + ataque químico (imersão por 1 minuto, na solução de Kroll);
- Nível 3: Lixamento (granulometria 600) + Polimento mecânico + ataque químico (imersão por 5 minutos na solução).

O polimento foi realizado utilizando-se pasta de diamante 1µm como abrasivo. Para o ataque químico, o reagente Kroll, comumente para a revelação de microestruturas de Ti e suas ligas, foi utilizado [92]. Este reagente foi preparado seguindo a seguintes quantidades: 10mL HF e 5ml HNO<sub>3</sub> diluídos em 85mL de H<sub>2</sub>O. Os substratos já preparados foram limpos via ultrassom em acetona e posteriormente isolados com fita teflon de maneira a restringir a região anodizada à uma área conhecida de 60 mm<sup>2</sup>.



#### 4.4. Análise da rugosidade dos substratos metálicos

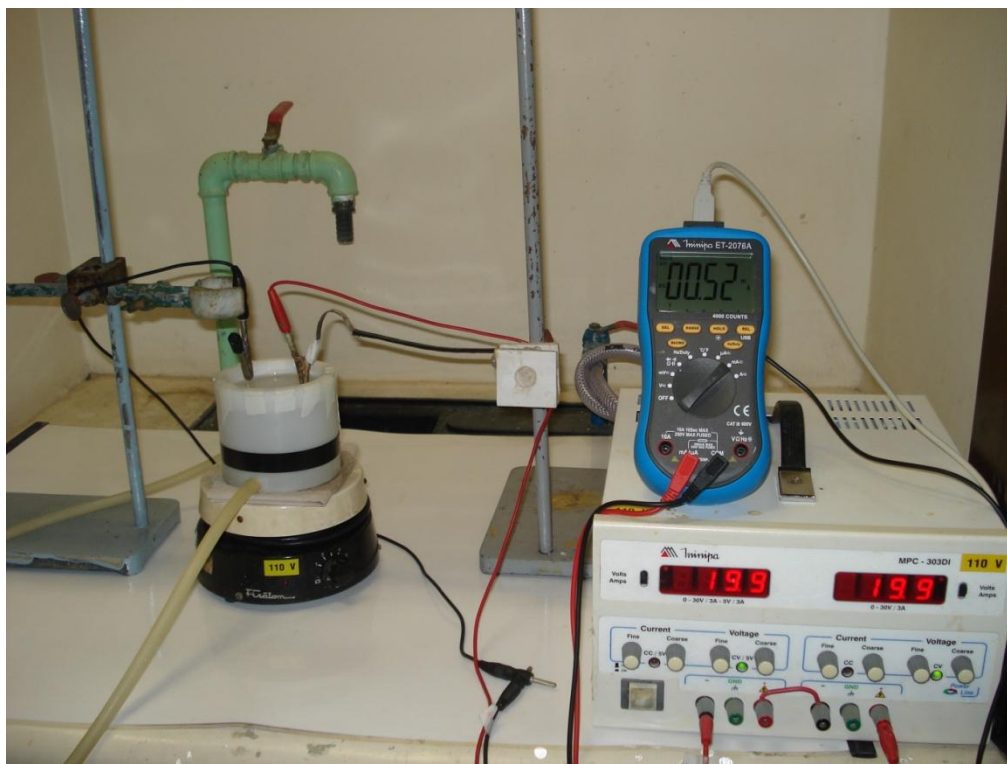
Para avaliação da rugosidade e mais importante, da variação quantitativa desta característica entre as condições de substrato escolhidas, as superfícies polidas, atacadas por 1 minuto e por 5 min foram analisadas através de um ensaio de perfilometria. Para isso, um perfilômetro de contato, modelo CETR – PRO5003D foi empregado.

#### 4.5. Anodização

No processo de anodização, foi utilizada uma fonte de tensão Minipa modelo MPC-303DI com limite de tensão de 60V. O acompanhamento e aquisição de dados de corrente foram realizados com o uso de um multiteste Minipa modelo ET-2076A, ligado em série à fonte de tensão e integrado ao software TCXX. A montagem do sistema pode ser vista na

Figura 13.

Figura 13: Sistema utilizado para a anodização das amostras.



A preparação do eletrólito se deu a partir da dissolução sob agitação e a temperatura ambiente do sal fluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), quando presente, em uma

solução composta por etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ) e glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) em uma proporção de 1:3 [12], respectivamente, e água deionizada de acordo com a especificação do experimento realizado.

#### **4.6. Tratamento térmico**

O tratamento térmico, visando a cristalização das amostras, foi realizado em um forno Sanchis tipo mufla. O tratamento foi realizado ao ar a  $450^\circ C$  por 3 horas com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$  e resfriamento realizado no interior do forno. Não houve variação de parâmetros no processo de tratamento entre as amostras, sendo que forma tratadas ao mesmo tempo.

Após a produção de amostras de acordo com os experimentos estipulados, foi realizada a caracterização das mesmas, tendo em vista a avaliação dos parâmetros de saída. Para isto, foram realizadas análises levando-se em consideração a variação na estrutura e, principalmente, morfologia da camada tubular de óxido sintetizada.

#### **4.7. Análise morfológica**

##### **4.7.1. Microscopia óptica**

Para a obtenção das imagens via microscopia óptica foi utilizado um microscópio Olympus modelo CX31, tendo interface com o software Motic Images Plus 2.0 para a aquisição de imagens.

##### **4.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG)**

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tradicional foram obtidas em um microscópio JEOL Modelo JSM-6510LV com tensão de 20kV, localizado na universidade FEEVALE. Em decorrência da necessidade de uma maior magnitude de aumento para a realização de medidas de características de diâmetro e espessura de parede dos tubos, imagens foram também obtidas com a utilização de um Microscópio Eletrônico de Varredura Ambiental FEI, modelo Quanta 200 FEG, no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

##### **4.7.3. Análise de imagens**

As imagens obtidas por microscopia foram analisadas, no que diz respeito às medidas realizadas neste trabalho, com a utilização do software ImageJ.

Tratamentos nas imagens (contraste, brilho, cor) foram realizadas neste mesmo software quando necessário.

#### **4.7.4. Análise do comportamento da corrente (Ixt)**

Para a aquisição de dados das curvas de variação de corrente em função do tempo (Ixt), foi utilizado o software TCXX com interface com o multíteste utilizado associado ao sistema de anodização. Isto tornou possível então a direta aquisição dos dados de corrente. A plotagem dos gráficos foi realizada no software Matlab.

#### **4.8. Análise estrutural**

A análise para identificação e avaliação da estrutura cristalina das amostras anodizadas, anterior e posteriormente ao processo de tratamento térmico, foram realizadas por Difração de Raios-X (DRX), Philips X-Ray Analytical Equipment X'Pert-MPD System, console PW3040/00 equipado com tubo de raios-X PW3373/00 com ânodo de Cu. Após obtidos os dados da análise, os picos presentes foram identificados com o uso do software X'Pert High Score.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise da rugosidade dos substratos metálicos

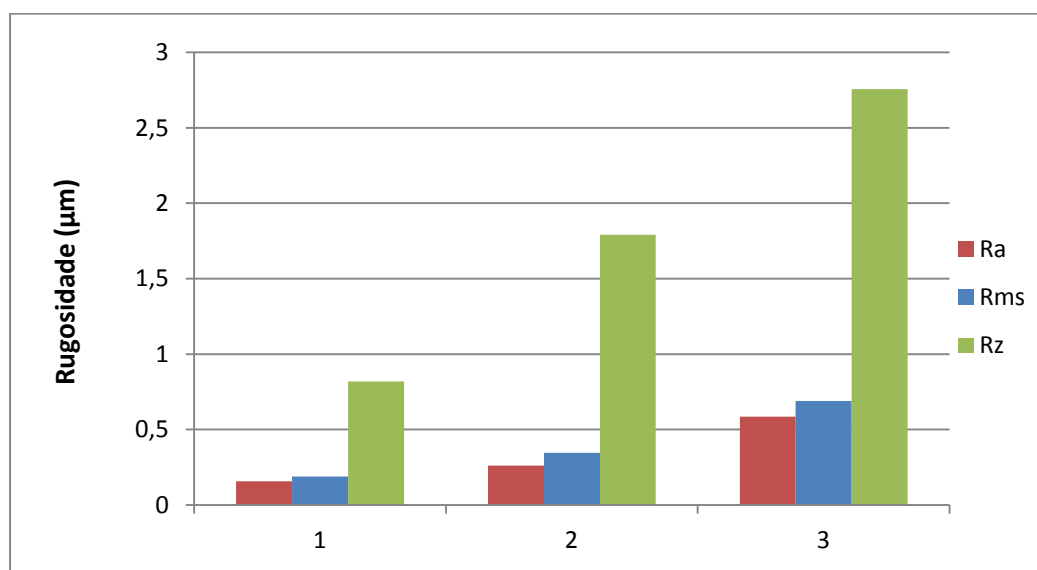
De forma a justificar a escolha de três diferentes tratamentos superficiais com o intuito de avaliar a influência que as características superficiais do substrato, em termos de rugosidade, tem sobre a morfologia dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  produzidos, são apresentados na Tabela 8 os valores de rugosidade para os substratos submetidos a três diferentes tipos de pré-tratamento.

Tabela 8: Valores de rugosidade dos substratos utilizados

Amostra	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rms ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
Polida	$0,16 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,05$
Atacada 1 min	$0,26 \pm 0,10$	$0,35 \pm 0,12$	$1,79 \pm 0,47$
Atacada 5 min	$0,58 \pm 0,40$	$0,69 \pm 0,44$	$2,76 \pm 1,31$

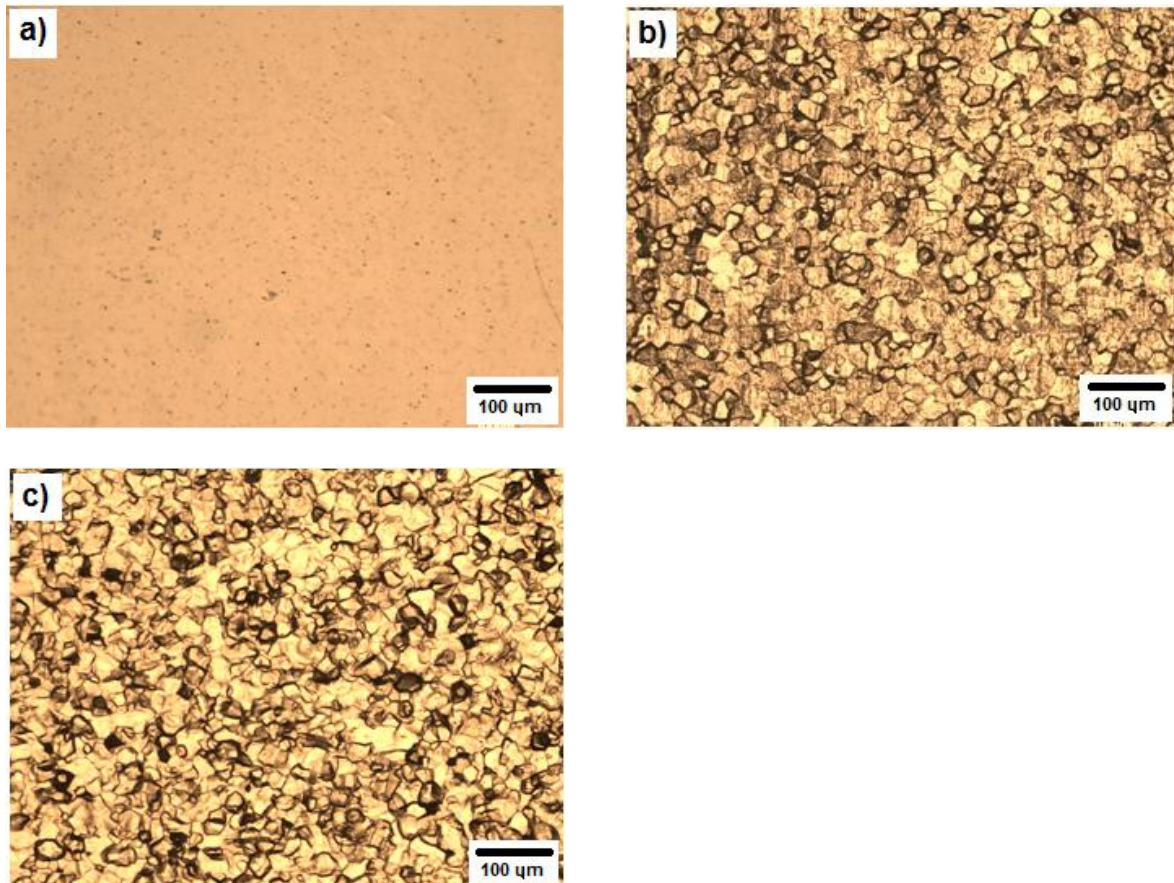
Com base nestes valores, uma representação gráfica é apresentada na Figura 14. Pode ser observada um crescimento linear dos valores de rugosidade com o tempo de ataque químico, o que leva a conclusão de que os substratos utilizados podem levar a uma avaliação eficaz do efeito deste parâmetro através de sua variação nos intervalos de tempo escolhidos.

Figura 14: Representação gráfica dos valores de rugosidade para as superfícies utilizadas nos experimentos. 1) Polida; 2) Ataque químico por 1 min; 3) Ataque químico por 5 min.



A Figura 15 apresenta imagens obtidas por microscopia óptica dos substratos utilizados nos processos de anodização. Como pode ser notada, a textura apresenta-se visualmente diferente entre os substratos, sendo que com o aumento no tempo de ataque químico os efeitos na textura superficial são consideráveis.

Figura 15 : Imagens obtidas por microscopia optica dos substratos de Ti pré anodização, a) polido; b) ataque químico por 1 min e c) ataque químico por 5 min.



## 5.2. Análise da morfologia da camada nanotubular de $\text{TiO}_2$

As imagens das Figuras 16 a 24 foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foram utilizadas para determinar a espessura da camada de óxido formada, avaliar a uniformidade dos tubos formados, presença de uma cobertura desordenada de  $\text{TiO}_2$  e aderência aparente da camada anodizada como obtida.

Figura 16: Imagem produzida através do experimento 1, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular.

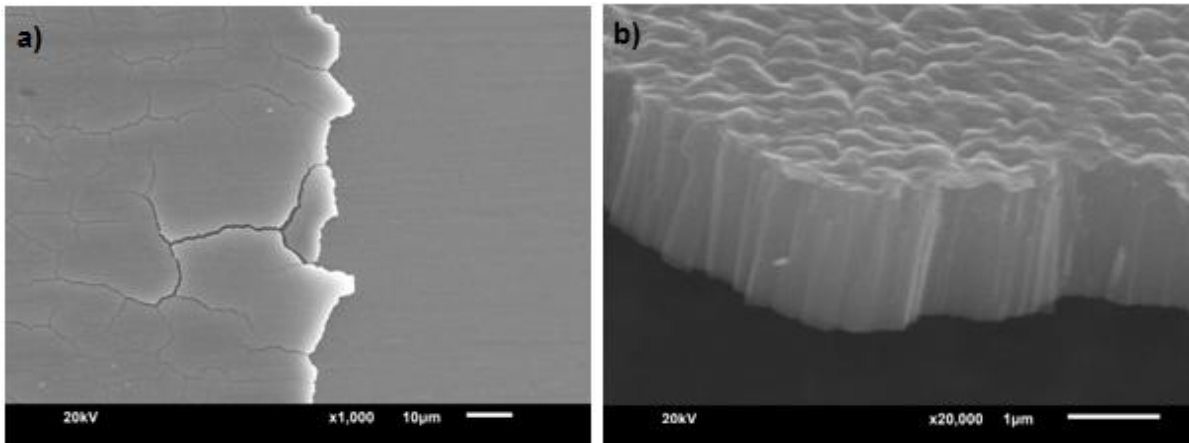


Figura 17: Imagem produzida através do experimento 2, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular.

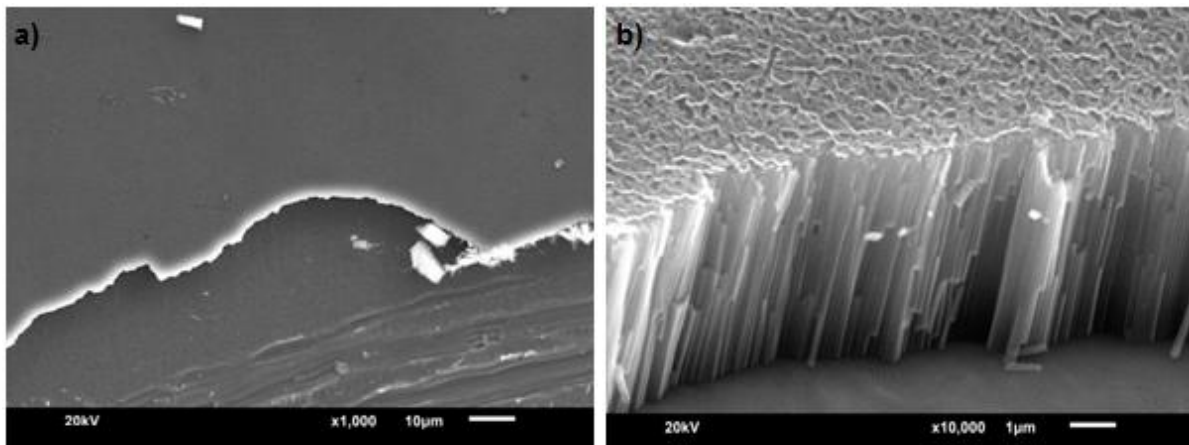


Figura 18: Imagem produzida através do experimento 3, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular.

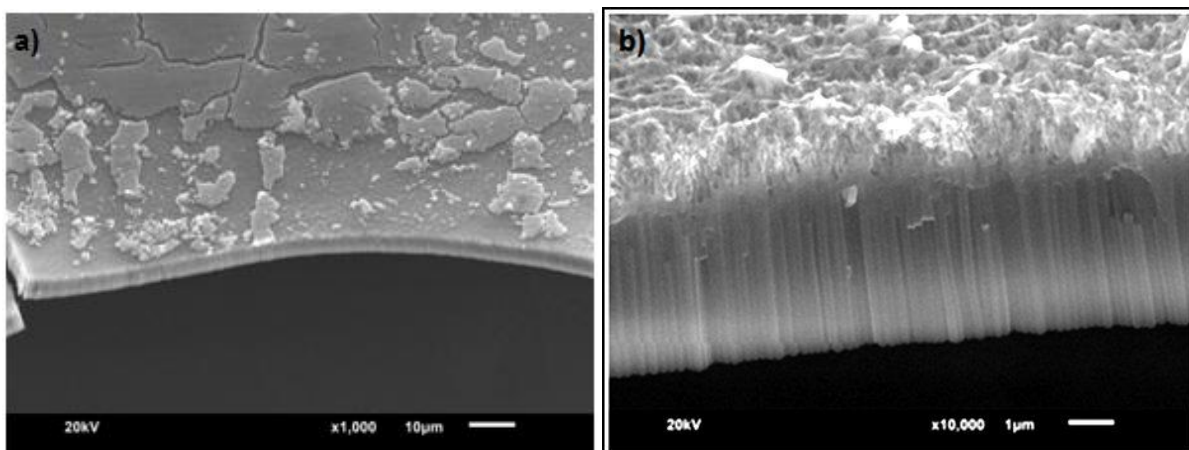


Figura 19: Imagem produzida através do experimento 4, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular.

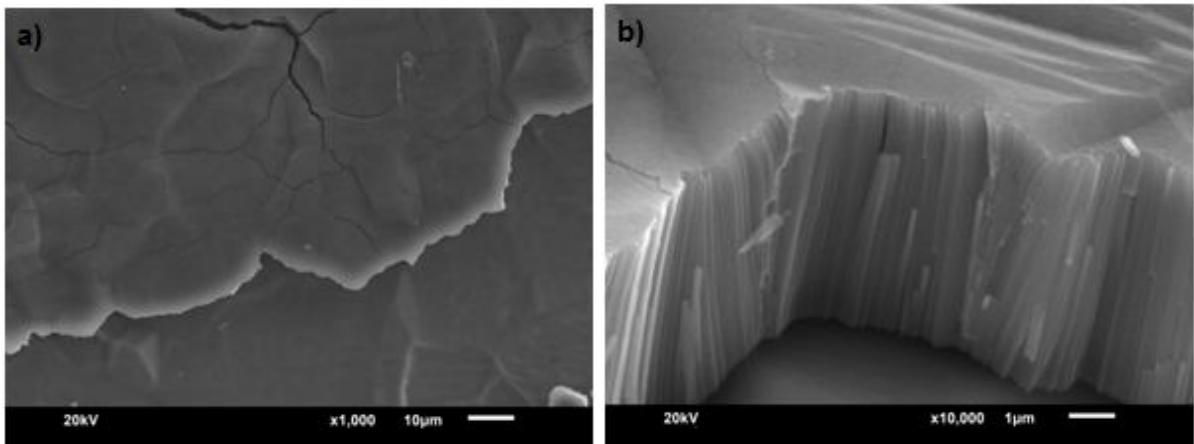


Figura 20: Imagem produzida através do experimento 5, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular.

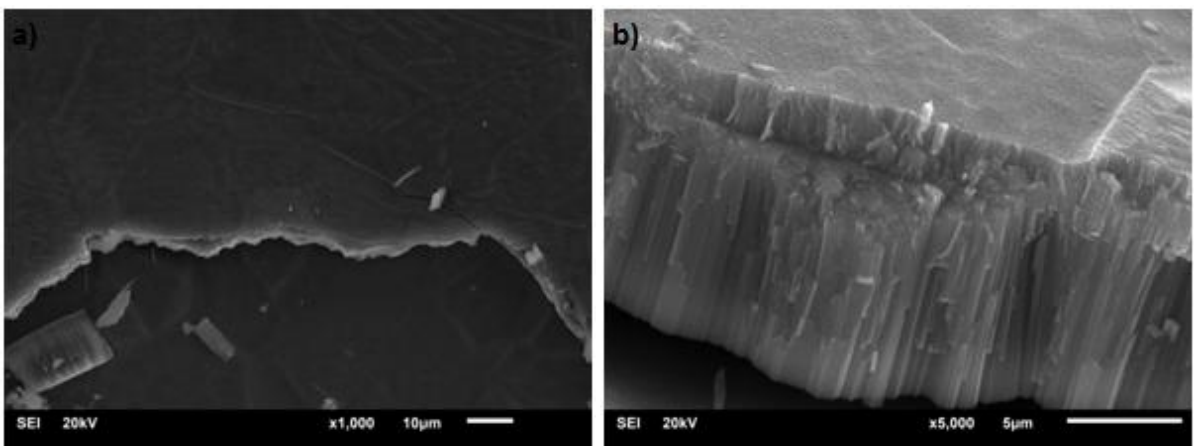


Figura 21: Imagem produzida através do experimento 6, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular.

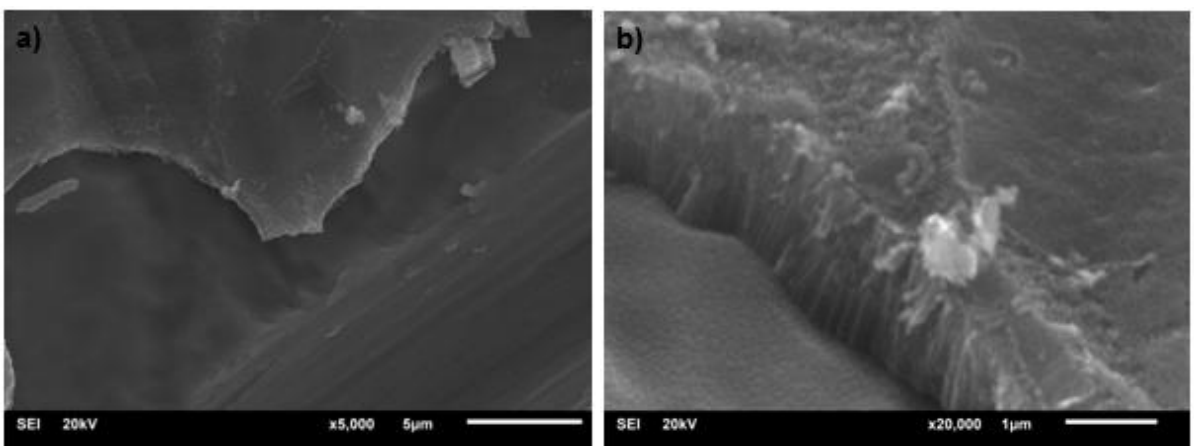


Figura 22: Imagem produzida através do experimento 7, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular.

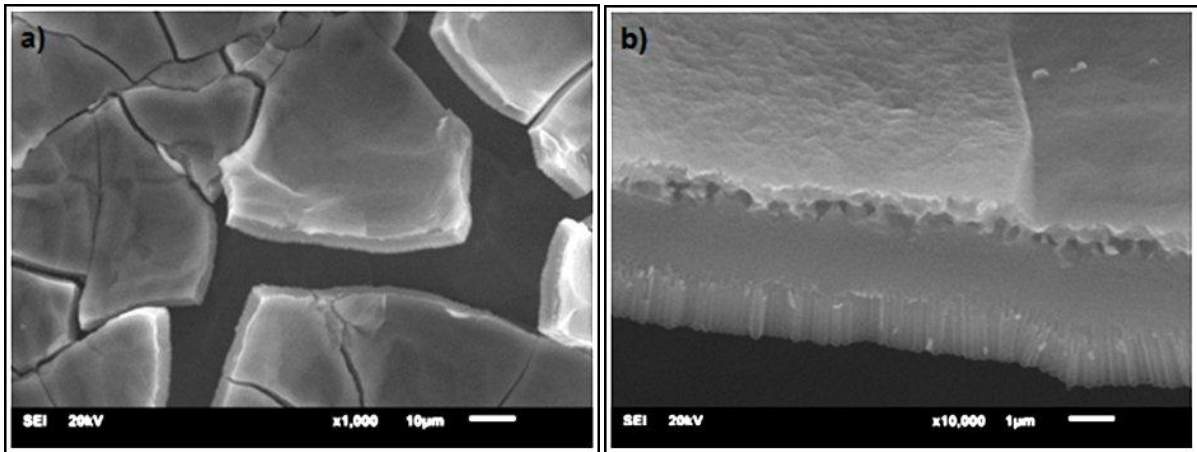


Figura 23: Imagem produzida através do experimento 8, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular.

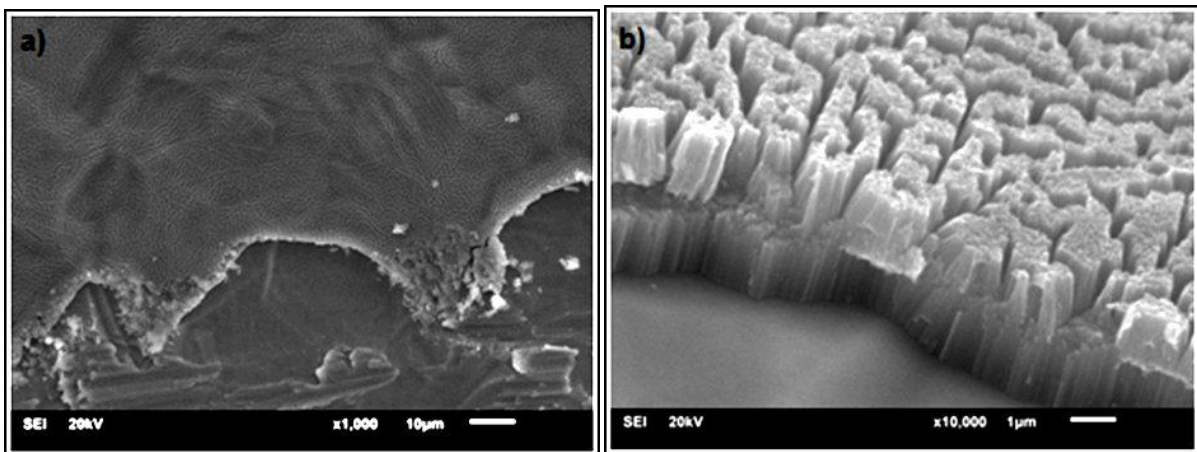


Figura 24: Imagem produzida através do experimento 9, obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura, a) Imagem de topo b) Vista lateral da camada nanotubular.

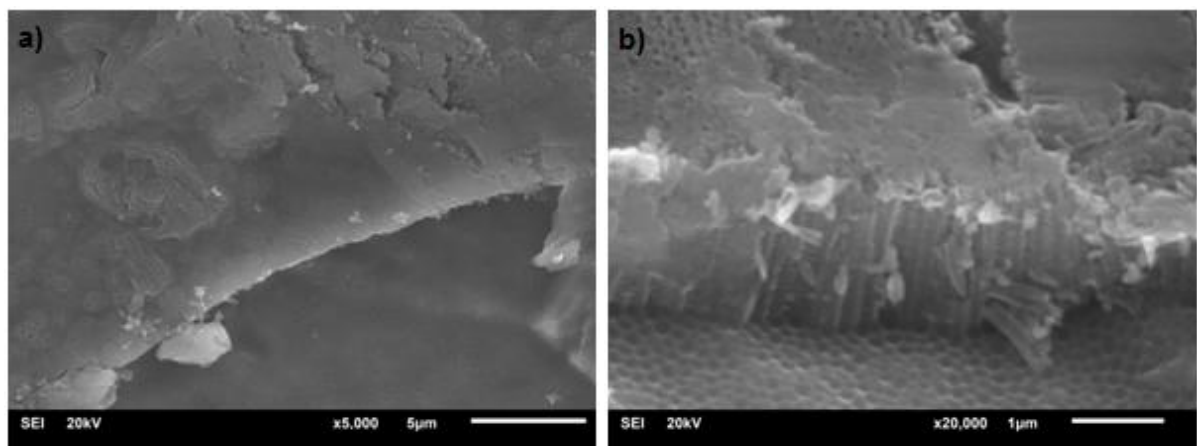


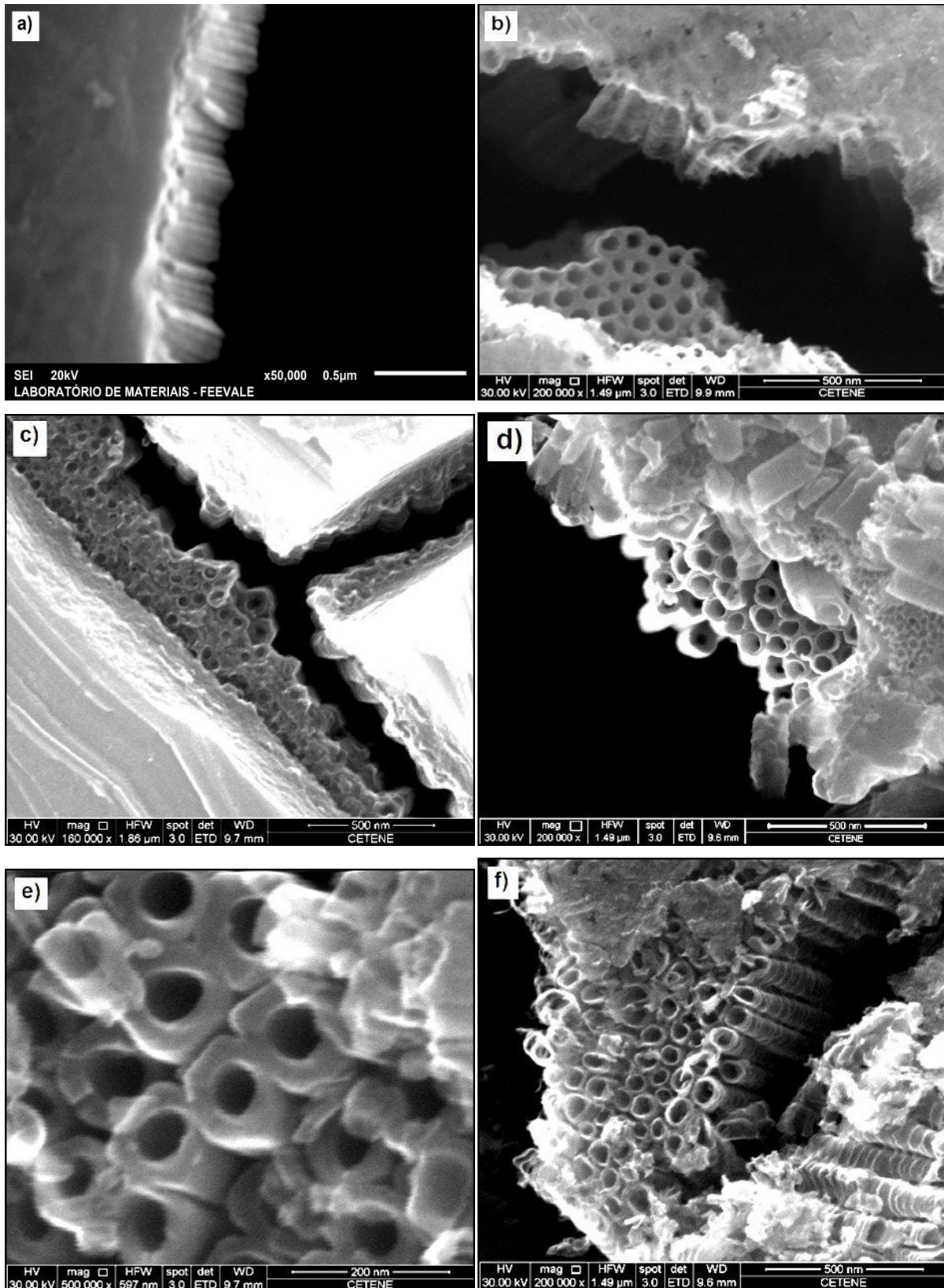


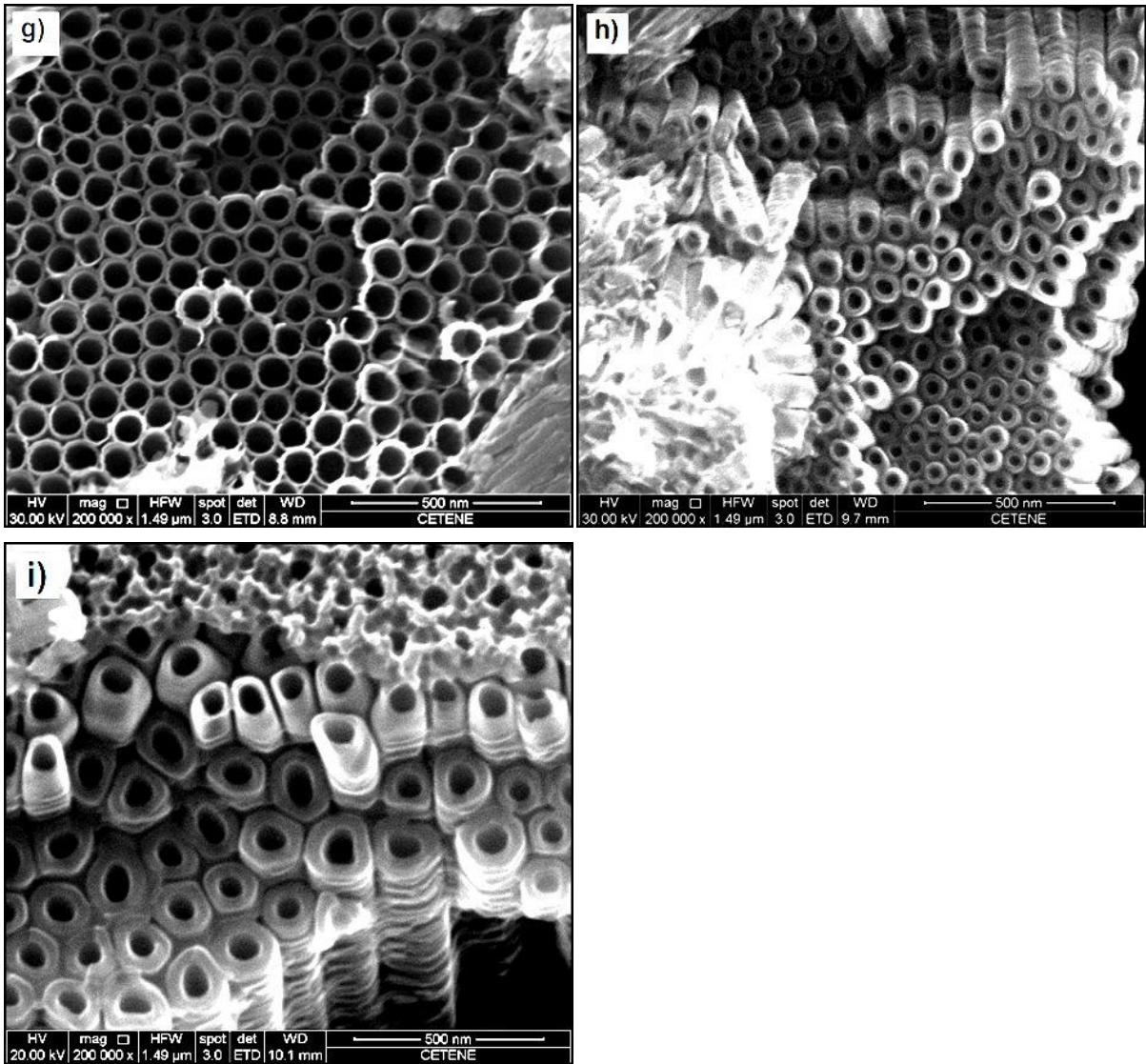
Tabela 9: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre a espessura da camada de óxido, obtidos a partir da análise de Taguchi.

<b>Experimento</b>	<b>Média de valores (nm)</b>	<b>Desvio Padrão (nm)</b>	<b>SN</b>	
<b>1</b>	1519,67	± 8,02	45,55	
<b>2</b>	4544,67	± 91,31	33,94	
<b>3</b>	6126,33	± 131,70	33,35	
<b>4</b>	5276,67	±195, 68	28,61	
<b>5</b>	10879,33	± 525, 47	26,32	
<b>6</b>	1807,00	± 59,76	29,61	
<b>7</b>	3333,33	± 32,33	40,26	
<b>8</b>	2666,33	± 180,25	23,39	
<b>9</b>	1460,33	± 127,29	21,18	
<b>Nível</b>	<b>Pré-trat.</b>	<b>%H<sub>2</sub>O</b>	<b>Tensão</b>	<b>%NH<sub>4</sub>F</b>
<b>1</b>	37,61	38,14	32,85	31,02
<b>2</b>	28,18	27,88	27,91	34,60
<b>3</b>	28,28	28,05	33,31	28,45
<b>Δ</b>	9,43	10,26	5,40	6,15
<b>Ranking</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>3</b>

Devido a necessidade de uma maior magnitude para análise e medição de características como diâmetro interno e externo e espessura de parede dos tubos, as imagens obtidas por MEV-FEG foram utilizadas (com exceção das amostras obtidas nos experimentos 1 e 9, onde as imagens foram obtidas por MEV convencional). Estas imagens são dispostas na Figura 25.

Figura 25: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG) das amostras obtidas nos experimentos, a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5; f) 6; g) 7; h) 8 e i) 9.





Com base nestas imagens e na escala de aumento, foram obtidas as medidas necessárias para a análise de Taguchi. Para cada característica foram medidos pelo menos três tubos aparentemente representativos do conjunto tubular da amostra. Estes dados, assim como a classificação de influências sobre o diâmetro externo e interno e espessura da parede dos tubos formados, estão contidos nas Tabelas 10 a 12.

Tabela 10: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre o diâmetro externo dos nanotubos obtidos a partir da análise de Taguchi.

<b>Experimento</b>	<b>Média de valores (nm)</b>	<b>Desvio Padrão (nm)</b>	<b>SN</b>	
<b>1</b>	59,85	± 7,05	18,56	
<b>2</b>	86,96	± 8,24	20,46	
<b>3</b>	95,07	± 16, 46	15,19	
<b>4</b>	93,38	± 9,04	20,26	
<b>5</b>	126,54	± 12, 98	19,76	
<b>6</b>	83,06	± 1,75	33,52	
<b>7</b>	111,90	± 11,25	19,94	
<b>8</b>	74,69	± 2,12	30,93	
<b>9</b>	172,17	± 6,78	28,09	
<b>Nível</b>	<b>Pré-trat.</b>	<b>%H<sub>2</sub>O</b>	<b>Tensão</b>	<b>%NH<sub>4</sub>F</b>
<b>1</b>	18,07	19,59	27,67	22,14
<b>2</b>	24,51	23,72	22,94	24,64
<b>3</b>	26,32	25,60	18,30	22,13
<b>Δ</b>	8,25	6,01	9,37	2,51
<b>Ranking</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>4</b>

Tabela 11: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre o diâmetro interno dos nanotubos obtidos a partir da análise de Taguchi.

<b>Experimento</b>	<b>Média de valores (nm)</b>	<b>Desvio Padrão (nm)</b>	<b>SN</b>	
1	29,81	± 2,74	20,71	
2	48,90	± 5,37	19,17	
3	36,40	± 5,28	16,74	
4	53,61	± 6,82	17,88	
5	62,09	± 9,49	16,28	
6	56,29	± 1,61	30,84	
7	74,36	± 5,03	23,38	
8	36,18	± 3,10	21,32	
9	98,27	± 7,24	22,64	
<b>Nível</b>	<b>Pré-trat.</b>	<b>%H<sub>2</sub>O</b>	<b>Tensão</b>	<b>%NH<sub>4</sub>F</b>
1	18,87	20,65	24,29	19,88
2	21,67	18,92	19,90	24,46
3	22,45	23,41	18,80	18,65
<b>Δ</b>	3,57	4,49	5,49	5,81
<b>Ranking</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>

Tabela 12: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre a espessura das paredes dos nanotubos obtidos a partir da análise de Taguchi

Experimento	Média de valores (nm)	Desvio Padrão (nm)	SN	
1	30,04	± 5,60	14,53	
2	38,06	± 13,46	8,34	
3	58,68	± 15,55	11,43	
4	39,78	± 7,37	14,59	
5	64,45	± 10,36	15,84	
6	26,77	± 0,70	31,61	
7	37,64	± 8,85	12,47	
8	38,51	± 1,66	27,32	
9	73,89	± 13,67	14,61	
Nível	Pré-trat.	%H <sub>2</sub> O	Tensão	%NH <sub>4</sub> F
1	11,60	13,86	24,29	14,99
2	20,68	17,33	12,68	17,64
3	18,13	19,22	13,25	17,78
Δ	9,08	5,35	11,81	2,79
Ranking	2	3	1	4

A partir destes resultados, perceber-se que com exceção da espessura da camada de óxido formado (comprimento), a tensão aplicada exerce um efeito principal na morfologia dos tubos formados, isto é, no diâmetro externo e interno, assim como na espessura das paredes, estando assim em concordância com experimentos e modelos propostos na literatura [82].

Segundo as medidas realizadas nas imagens, pode ser visto que a concentração de fluoreto tem forte influência apenas no diâmetro interno dos tubos. Sabendo que a formação destas estruturas é justamente função dos íons de F<sup>-</sup> o contínuo aprofundamento dos poros a partir de sua interação com o Ti e formação do complexo [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> este resultado pode ser esperado [51]. Percebendo-se que a

grande influência da concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$  de forma aguda é restrita apenas ao diâmetro interno dos tubos, visto que segundo as medidas este parâmetro, entre aqueles avaliados, tem a menor influência tanto sobre o diâmetro externo quanto na espessura das paredes. Isto indica que a influência do  $\text{F}^-$  está baseada na formação do poro, tendo então que a espessura da parede apresenta-se conseqüentemente como função do diâmetro externo. Enquanto a concentração de  $\text{F}^-$  dita a escavação do interior dos tubos, a tensão aplicada é responsável por guiar o processo de sensibilização, o qual ao longo da anodização define o limite e logo a separação entre os tubos.

Os resultados obtidos indicam baixa influência do volume de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre as características morfológicas transversais dos tubos formados, porém seu efeito é percebido de forma mais intensa sobre a espessura da camada de  $\text{TiO}_2$ . Este fato pode ser relacionado à viscosidade do eletrólito, que como citado anteriormente neste trabalho [79], promove a modificação no comprimento dos nanotubos em um processo de anodização em presença de  $\text{F}^-$ . Vale salientar, contudo, que a total extensão da camada de óxido é composta pelas estruturas tubulares e, em geral, por uma cobertura de óxido não tubular. Esta cobertura com apresenta morfologia essencialmente variável, tanto em espessura quanto em regularidade e densidade aparente.

Os valores calculados reforçam a necessidade do estudo relacionado às características superficiais do substrato previamente ao processo de anodização, visto que este parâmetro se mostrou comparativamente influente na espessura da camada de óxido, diâmetro externo e espessura da parede dos nanotubos.

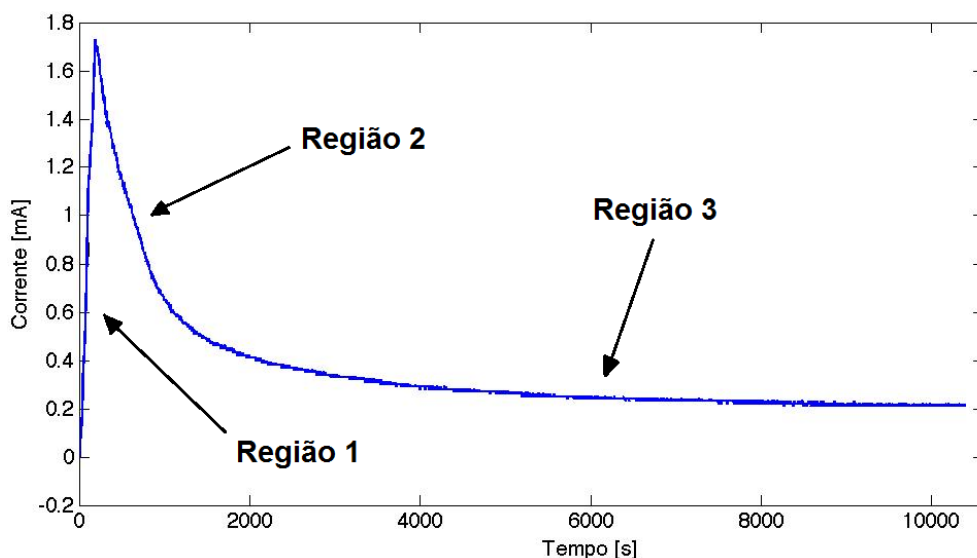
Um ponto importante a ser discutido é a aparente estreita relação entre o diâmetro externo e a espessura da parede, sendo que apresentam o mesmo ranking de influência sofrida pelos parâmetros variados neste estudo. De acordo com as considerações feitas anteriormente, a diferença entre as características de diâmetro externo e espessura da parede podem ser essencialmente relacionados aos mecanismos de formação, porém deve-se levar em consideração a geometria interna longitudinal cônica dos tubos [57]. Isto porque, devido à presença da camada de óxido sobre os tubos, a exposição das estruturas nanotubulares necessária para que sejam realizadas as medidas através de imagens de topo

foram realizadas mecanicamente. Neste processo, pode ter ocorrido o corte dos tubos em alturas diferentes, promovendo assim certa discrepância entre as medidas de diâmetro interno. Deve ser salientado, contudo, que apesar desta ser uma problemática possivelmente limitante no processo de medição destes valores, buscou-se sempre a medida de uma região visualmente representativa e de topo dos tubos.

### 5.3. Análise do comportamento da corrente (Ixt)

As curvas que representam a variação de corrente elétrica pelo tempo em processos de anodização, como os realizados neste trabalho, podem ser divididos em três regiões distintas, de acordo com o seu comportamento. Na Figura 26, correspondente ao experimento 1, esta divisão é demonstrada de forma esquemática.

Figura 26: Esquema representando a separação de curvas Ixt em regiões com comportamentos distintos.



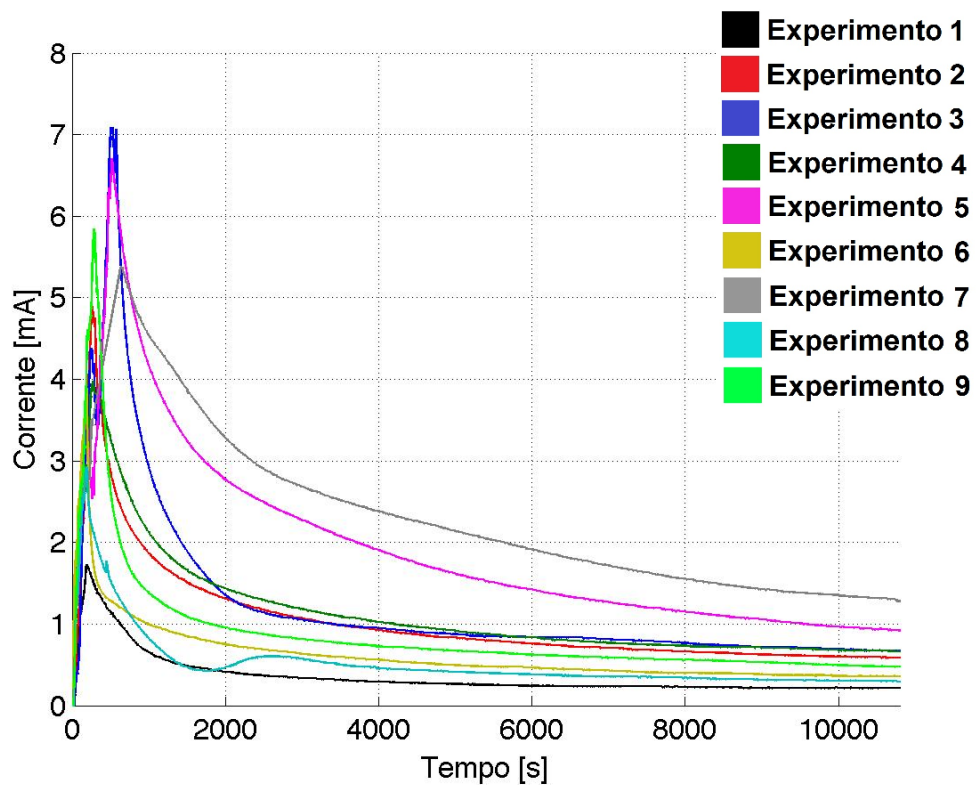
Uma descrição para os diferentes comportamentos segue tal que: 1) Região de grande variação positiva, isto é, aumento da corrente. Esta região representa a resposta do sistema ao aumento constante de tensão, tendo em vista a relação de proporcionalidade existente entre tensão aplicada e corrente elétrica. Apesar de apresentar desde os primeiros instantes a formação e crescimento de uma camada de óxido que apresentando uma maior resistência e conseqüentemente agir de



forma que ocorra uma diminuição na corrente elétrica desenvolvida, esta formação não é suficientemente grande para sobrepor os efeitos do constante aumento de tensão aplicada. 2) Região de queda brusca na intensidade da corrente elétrica. Tendo início a partir do ponto máximo no valor de corrente, que representa o final da rampa de aumento de tensão e início do processo de anodização com tensão aplicada constante (tensão nominal do processo), reflete o aumento na espessura da camada de óxido a partir de mecanismos anteriormente discutidos neste trabalho. Aqui sim, a oposição ao fluxo de elétrons devido ao aumento na resistência aparece como fator ditatorial no comportamento da dinâmica da corrente com o decorrer do processo eletroquímico, visto que não há mais aumento na tensão aplicada. Para as curvas obtidas neste trabalho, esta região pode ser limitada aproximadamente aos primeiros 30 minutos de processamento. Isto pode ser conferido na Figura 27, que apresenta as curvas de corrente em função do tempo ( $I_{xt}$ ) obtidas nos nove experimentos realizados. 3) Esta região é caracterizada por uma diminuição branda na resposta da corrente elétrica à tensão aplicada em função do tempo até uma condição de estado estável, onde o crescimento do óxido ocorre a uma taxa aproximadamente constante [80].

Pode ser vista uma tendência ao comportamento estacionário devido a situação de quase equilíbrio condizente com a formação da estrutura nanotubular e seus mecanismos de formação. Os tempos de anodização utilizados neste estudo são relativamente curtos, porém é sabido que este comportamento suave é seguido também em processos comparativamente mais longos, sendo que a completa estabilização, isto é, o comportamento assintótico não é completamente atingido.

Figura 27: Curvas de corrente em função do tempo dos experimentos realizados.



A partir da Figura 27 percebe-se que a tendência descrita é seguida em todos os experimentos realizados, observando-se, porém, variações claras na magnitude de valores de pico, suavidade na queda de corrente dentro da região 2 descrita e, conseqüentemente, no valor de corrente quando do final dos processos de anodização. A partir das análises estatísticas de Taguchi, foi possível elencar por ordem de influência nos valores de máximo e mínimo de corrente, os parâmetros variados. Estes resultados são apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Tabela 13: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre a corrente máxima desenvolvida, obtidos a partir da análise de Taguchi.

<b>Experimento</b>	<b>Média de valores (mA)</b>	<b>Desvio Padrão (mA)</b>	<b>SN</b>	
<b>1</b>	1,72	± 0,07	27,67	
<b>2</b>	4,74	± 0,28	24,66	
<b>3</b>	6,17	± 0,83	17,34	
<b>4</b>	3,73	± 0,24	23,82	
<b>5</b>	6,76	± 0,21	29,99	
<b>6</b>	4,62	± 1,30	10,87	
<b>7</b>	4,84	± 0,64	17,60	
<b>8</b>	2,66	± 0,26	20,21	
<b>9</b>	4,63	± 1,54	9,4	
<b>Nível</b>	<b>Pré-trat.</b>	<b>%H<sub>2</sub>O</b>	<b>Tensão</b>	<b>%NH<sub>4</sub>F</b>
<b>1</b>	23,22	23,03	19,58	22,35
<b>2</b>	21,56	24,95	19,29	17,71
<b>3</b>	15,74	12,54	21,65	20,46
<b>Δ</b>	7,49	12,41	2,35	4,65
<b>Ranking</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>3</b>

Tabela 14: Dados e ranking de influência dos parâmetros sobre a corrente mínima desenvolvida, obtidos a partir da análise de Taguchi.

Experimento	Média de valores (mA)	Desvio Padrão (mA)	SN	
1	0,21	± 0,01	31,08	
2	0,61	± 0,05	21,22	
3	0,71	± 0,09	17,73	
4	0,66	± 0,01	36,39	
5	0,99	± 0,08	21,40	
6	0,35	± 0,06	15,32	
7	1,02	± 0,34	9,21	
8	0,30	± 0,01	29,54	
9	0,39	± 0,06	16,26	
Nível	Pré-trat.	%H <sub>2</sub> O	Tensão	%NH <sub>4</sub> F
1	23,34	25,56	25,31	22,91
2	24,37	24,06	24,62	15,25
3	18,34	16,44	16,11	27,89
Δ	6,03	9,12	9,20	12,64
Ranking	4	3	2	1

Os cálculos realizados na análise dos valores máximos e finais de corrente apontam diferenças na dependência dos parâmetros avaliados. Para o valor máximo de corrente, tem-se uma maior dependência do volume de H<sub>2</sub>O contido no eletrólito. Pode-se associar este fato à relação entre a corrente de resposta e o aumento de tensão, nos primeiros estágios do processo de formação do óxido e a resistência elétrica apresentada pelo eletrólito, que por consequência da variação de 0 a 10% de H<sub>2</sub>O, certamente sofreu modificações. Além disso, aparece também no ranking obtido, a influência do pré-tratamento químico no valor máximo de corrente. O sentido nesta relação possivelmente se dá pelo aumento na área superficial decorrente do ataque e a dissolução preferencial de certos grãos, representado na

Figura 15. Trata-se neste ponto, da corrente de resposta do sistema, que por sua vez apresenta proporcionalidade direta com a área superficial.

Segundo os dados obtidos, tanto a tensão aplicada, quanto a concentração de  $\text{NH}_4\text{F}$  exercem um papel menor do desenvolvimento da corrente durante a rampa de subida de tensão. Já, para a corrente monitorada ao final do processo de anodização (região 3), os parâmetros que constituem as características do eletrólito (%  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{F}$ ) apresentam maior influência. Nesta etapa do processo então, na qual já está estabelecida a dinâmica de formação da estrutura [80], a resposta da corrente se dá em relação às características químicas, mas ainda sob influência da tensão aplicada que neste ponto mantêm-se constante. A rugosidade do substrato, que apesar de dar forma ao recobrimento de óxido, isto é, o crescimento do óxido acompanha a rugosidade da superfície sem qualquer processo de planificação da mesma, não se impõe como parâmetro influente.

Para melhor entendimento e fácil relação das curvas  $I_{xt}$ , estas foram plotadas e analisadas em grupos, tendo como critério a fixação de um nível variado a cada gráfico. Estas curvas são apresentadas nas Figuras 28 a 31.

Figura 28: Curvas de corrente por tempo com uma variável fixa, a) sem ataque químico; b) ataque de 1 minutos; c) ataque de 5 min.

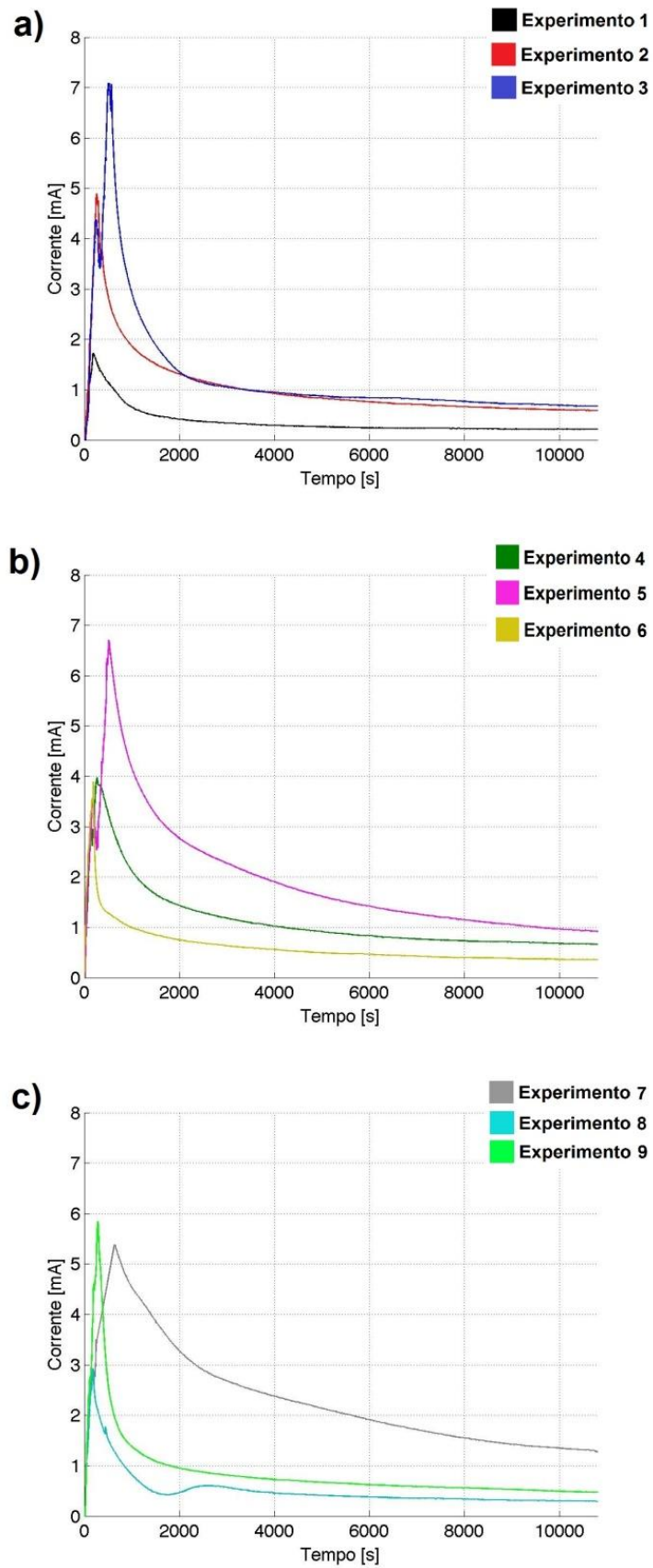


Figura 29: Curvas de corrente por tempo com uma variável fixa, a) 0% H<sub>2</sub>O; b) 2% H<sub>2</sub>O; c) 10% H<sub>2</sub>O.

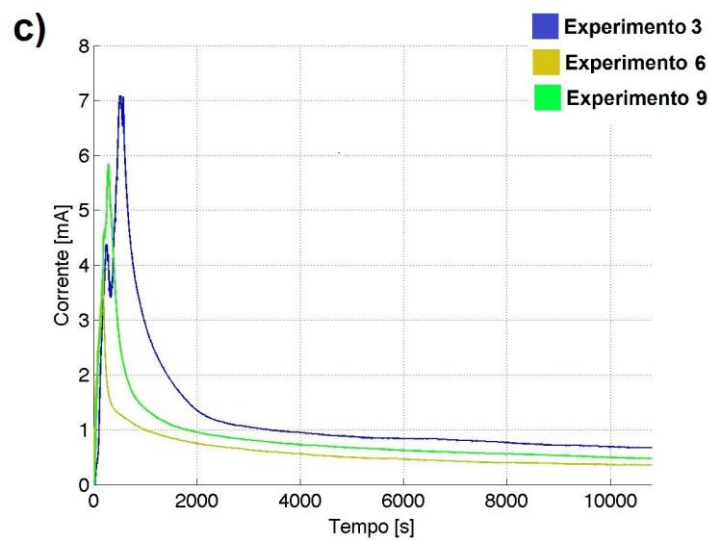
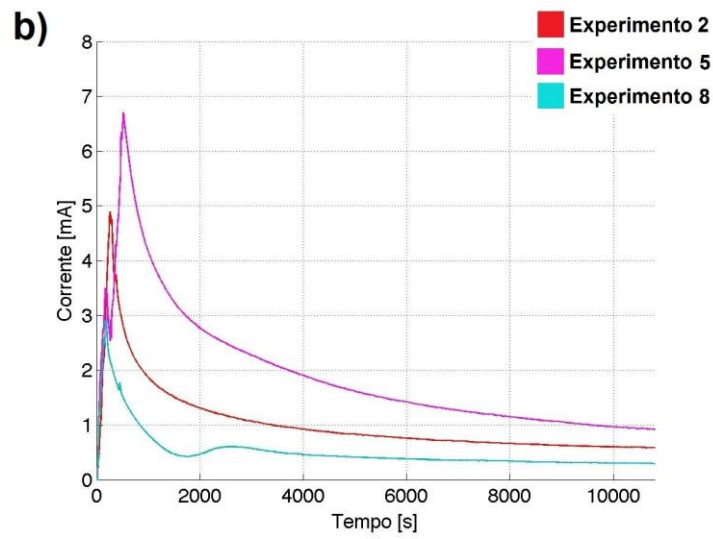
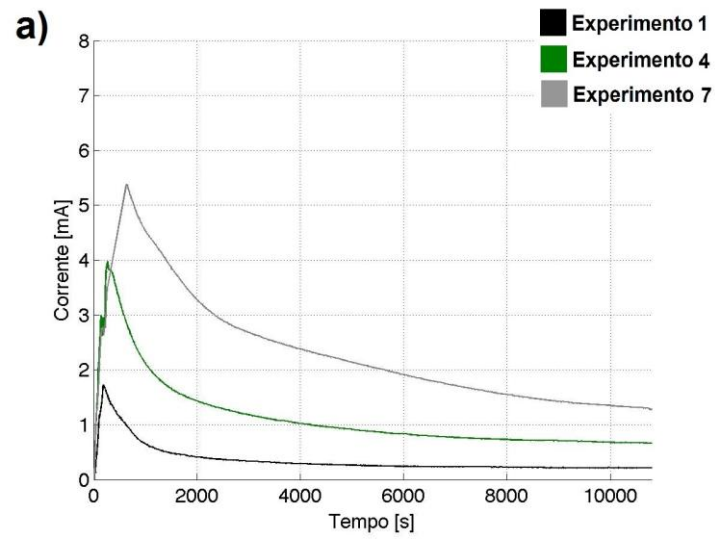


Figura 30: Curvas de corrente por tempo com uma variável fixa, a) 20V; b) 40V; c) 60V.

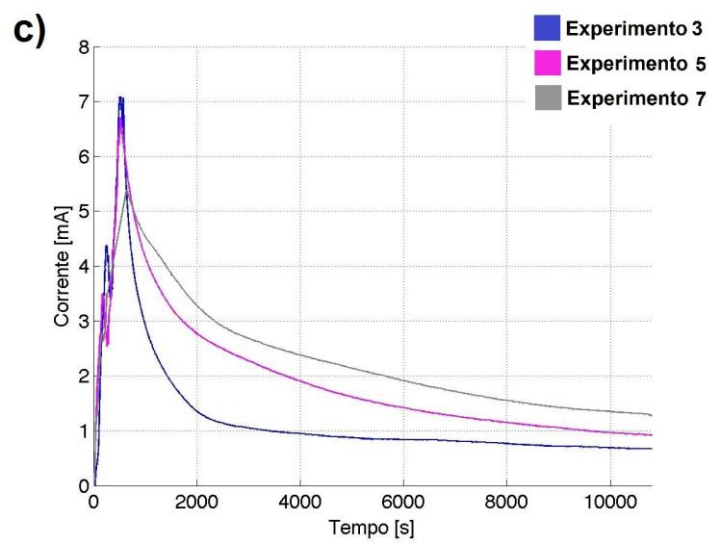
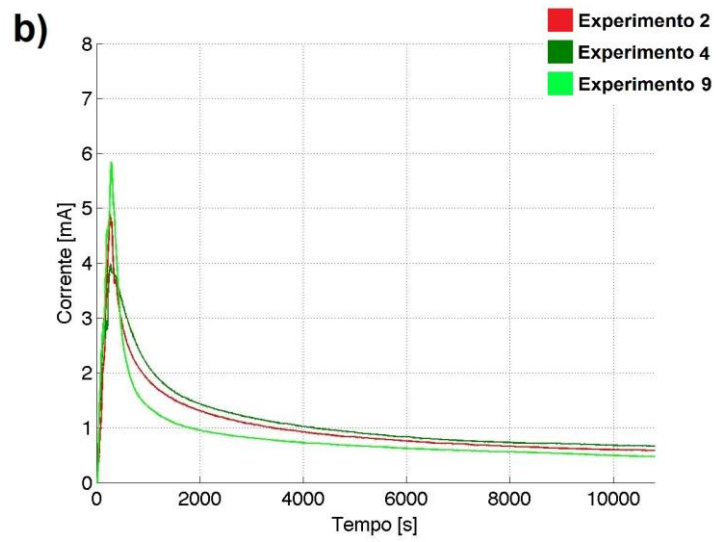
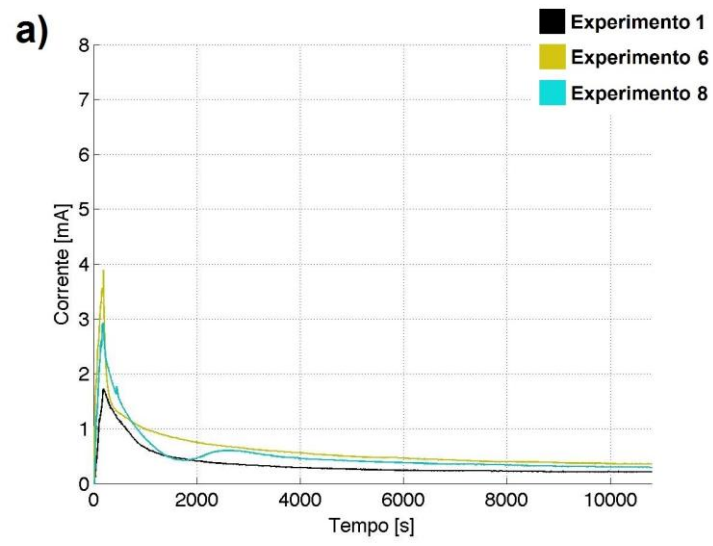
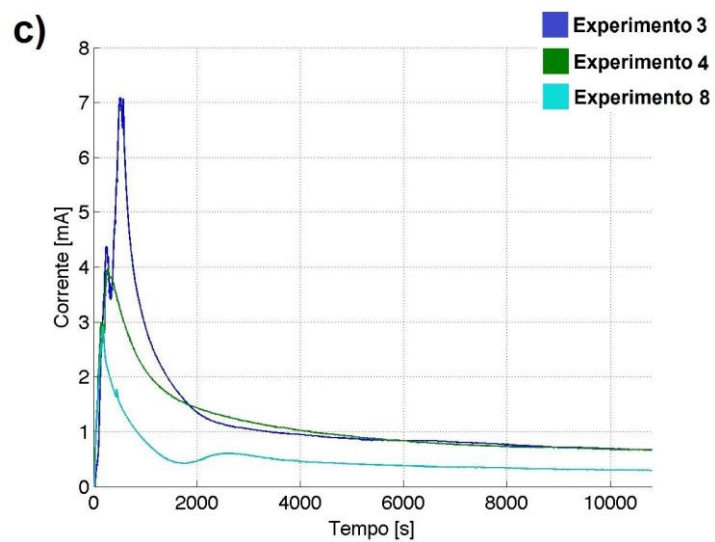
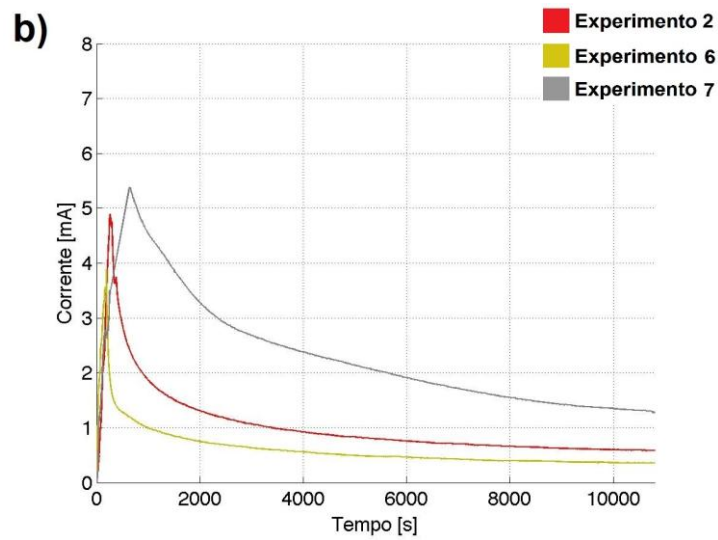
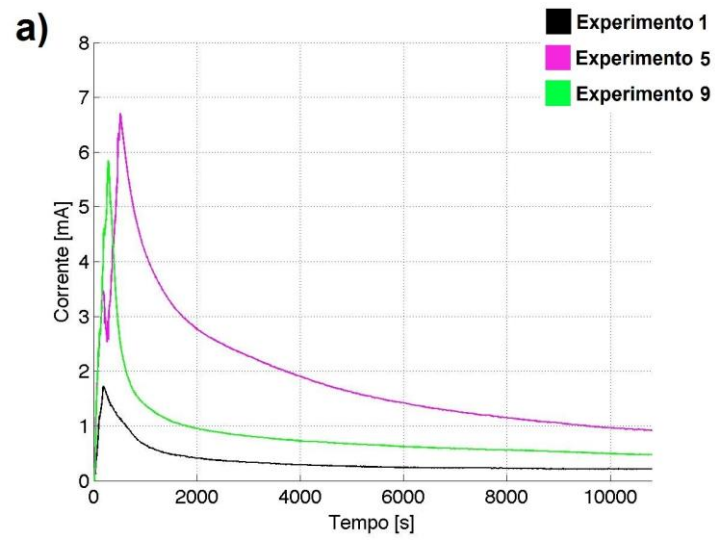




Figura 31: Curvas de corrente por tempo com uma variável fixa, a) 0,25 %  $\text{NH}_4\text{F}$ ; b) 0,5 %  $\text{NH}_4\text{F}$ ; c) 0,75 %  $\text{NH}_4\text{F}$ .



Com a análise dos gráficos, algumas tendências podem ser percebidas, mesmo que, com a fixação de uma variante, continua-se ainda com 3 delas livres, afetando a corrente de diferentes formas e com diferentes intensidades. Entende-se que a limitação do Método de Taguchi é justamente a não consideração das contribuições positivas ou negativas das variáveis entre si, mas em casos particulares, estas tendências podem ser discutidas de forma qualitativa [90].

Comparando-se os níveis de influência dos parâmetros estudados entre as características morfológicas e os valores de corrente medidas, percebe-se uma relação entre os resultados referentes ao diâmetro interno e a corrente final do processo. Esta relação é coerente quando se entende que a formação do interior dos tubos é dada a partir da dissolução pontual do óxido [51]. Logo, é a região onde ocorrem de maneira mais intensa as reações químicas envolvidas com base em suas trocas de carga, e por consequência, a base da magnitude da corrente elétrica gerada. Desta forma, uma similaridade entre a influência de determinados parâmetros é esperada.

Observou-se através das curvas ( $I_{xt}$ ) que além da ação das variáveis controladas no estudo, os valores máximos da corrente são também afetados pela rampa de tensão, que durante seu incremento manual pode não ter ocorrido de forma precisamente constante. Esta variação na taxa  $V/t$ , apesar de mínima, pode ser notada em algumas das curvas, como por exemplo, na curva que representa o experimento 7 na Figura 28 (c) ou naquela do experimento 1 apresentado na Figura 31 (a). Outra particularidade que deve ser citada é a variação de corrente em forma de pico secundário que ocorre na rampa de tensão (experimentos 3, 4 e 5). Este pico aparece devido a necessidade de mudança de fonte de tensão durante o implemento de corrente, já que para as anodizações foram utilizadas duas fontes de tensão em série, com corrente máxima de ~30V cada, sendo necessária uma passagem de aplicação de uma para outra nos casos onde foram utilizados 40 e 60V. Este breve intervalo na subida da tensão, em alguns casos gerou esta queda e retomada na subida de tensão. Diferente desta situação, são as variações de corrente presentes após o máximo de corrente, onde não há mais intervenção externa (acrescimento manual de tensão) no processo. Estas variações podem ser vistas nas curvas referentes aos experimentos 2 e 8. Para estes casos, as variações de corrente partem de fenômenos durante a formação dos tubos que tenham gerado

uma resposta positiva da corrente, sendo uma hipótese a diminuição abrupta de resistência, a qual pode ocorrer em função da exposição momentânea do substrato por fissurações ou outras variações na morfologia desta camada. Esta possibilidade é reforçada pela comparação das curvas referentes ao experimento 8 com seu aumento inesperado de corrente na região de corrente normalmente decrescente e sua imagem obtida em MEV (Figura 23), na qual pode ser vista a aglomeração dos tubos. Que acaba por promover uma menor espessura ou até um possível acesso ao substrato nos contornos destes aglomerados.

A partir da Figura 29 (a e c) pode-se perceber que a quantidade de H<sub>2</sub>O define a intensidade na queda da corrente, podendo ser percebido uma diminuição gradual na suavidade das curvas. Isto indica uma formação mais lenta do óxido (mais lento aumento da resistência) estando assim diretamente ligada a espessura de óxido formada em um determinado período de tempo. Este resultado corrobora com a posição obtida pelo H<sub>2</sub>O no ranking de influência sobre a espessura de camada, deixando clara a sua influência na cinética de crescimento do óxido .

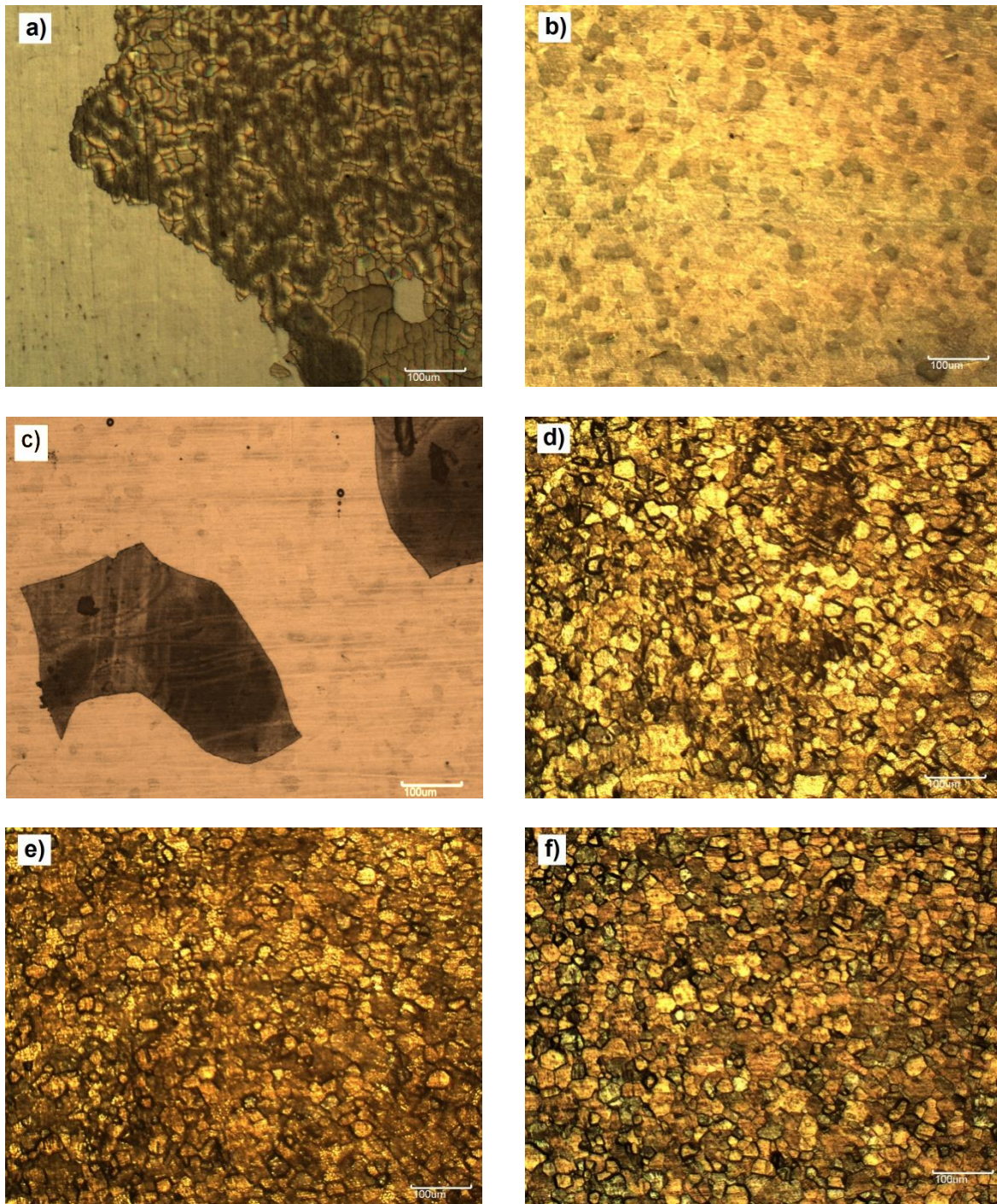
Deve ser notado a forte influência do potencial sobre a corrente, visto que os experimentos que apresentaram maiores valores de corrente final são aqueles onde foi aplicada a tensão máxima (60V) e, em contraste, os experimentos que apresentaram menor valor de corrente final são aqueles onde uma tensão mais baixa (20V) foi imposta. Isto pode ser explicado nesta etapa do processo, onde há uma formação contínua do óxido, sendo assim um aumento contínuo na resistência elétrica do sistema, mas respeitando sempre a relação diretamente proporcional entre corrente e tensão.

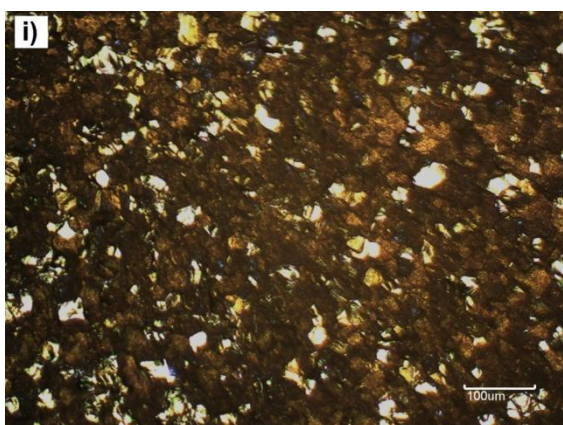
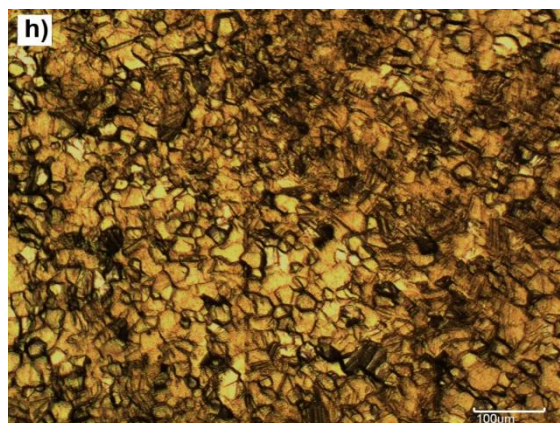
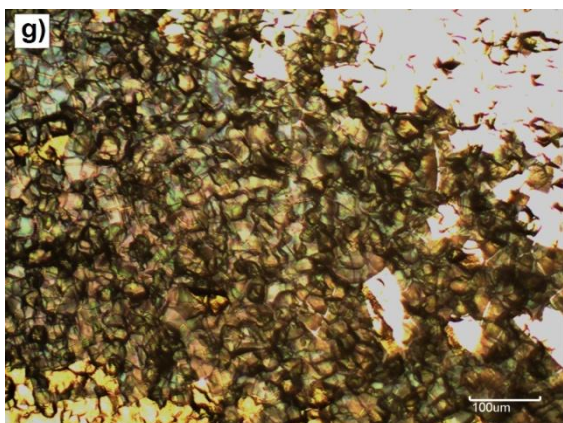
#### **5.4. Avaliação qualitativa da aderência dos filmes como obtidos e nanograss**

A avaliação da aderência do filme de óxido obtido durante a anodização, assim como da morfologia de topo dos tubos (*nanograss*) foi realizada neste estudo de forma qualitativa. Com esta finalidade, foram utilizadas as imagens obtidas por microscopia óptica apresentadas na Figura 32, assim como as imagens obtidas por MEV tradicional. Já para a análise do *nanograss*, as imagens presentes na Figura 25, obtidas por MEV-FEG e as imagens de MEV tradicional foram consideradas. A avaliação da influência dos parâmetros foi feita utilizando-se do mesmo método estatístico utilizado nos demais estudos, porém, para estas duas propriedades, de

forma qualitativa, visto que não foram realizadas medidas, mas sim avaliadas a partir de critérios visuais. Os resultados obtidos nesta avaliação estão dispostos na Tabela 15.

Figura 32: Imagens obtidas por microscopia óptica das superfícies anodizadas. a) Amostra experimento 1; b) Amostra experimento 2; c) Amostra experimento 3; d) Amostra experimento 4; e) Amostra experimento 5; f) Amostra experimento 6; g) Amostra experimento 7; h) Amostra experimento 8 e i) Amostra experimento 9.





A avaliação do nanograss levou em consideração sua espessura aparente e densidade, sendo que valores mais altos foram atribuídos a camadas mais densas e espessas. A Figura 33 apresenta uma imagem mostrando a estrutura nanograss. No caso da aderência, o julgamento levou em consideração o desprendimento da camada de óxido, sendo que para o menor valor tem-se como base a total perda de óxido e o mais elevado o recobrimento total, sem aparecimento de rachaduras ou regiões aparentemente soltas. Foi observado que o desprendimento das camadas anodizadas de óxido ocorreram durante o processo de secagem.

Figura 33: Imagem mostrando a camada de óxido (nanograss) desordenada sobre os nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Obtida pelo experimento 3.

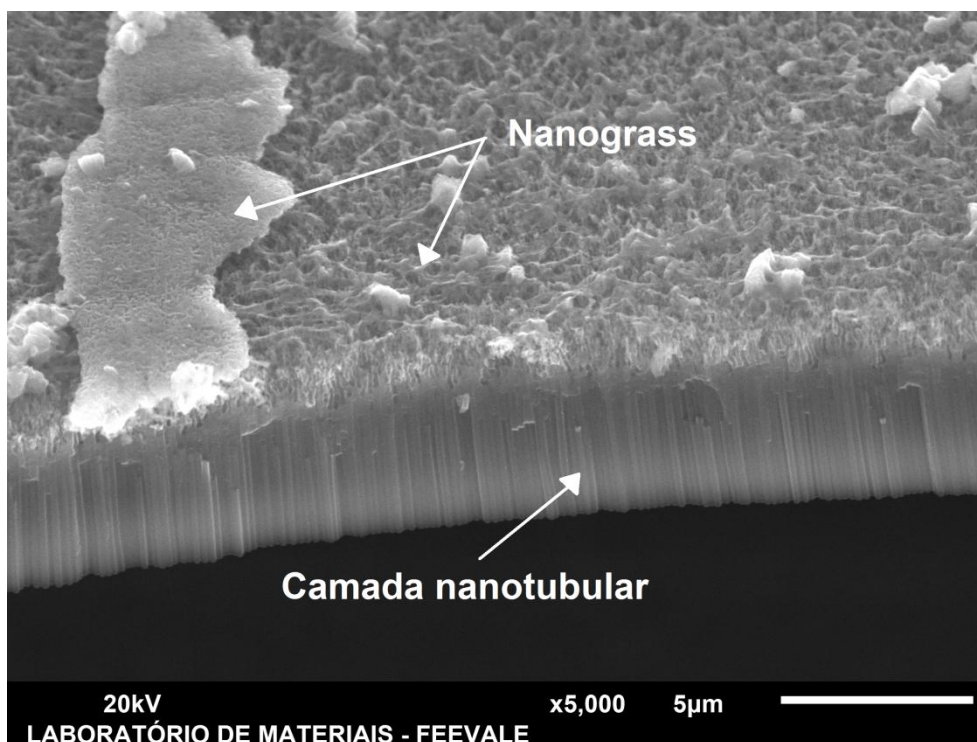


Tabela 15: Ranking qualitativo de influência dos parâmetros estudados sobre a aderência e presença de nanograss.

<b>Aderência</b>				
	<b>Pré tratamento químico</b>	<b>% H<sub>2</sub>O</b>	<b>Tensão</b>	<b>NH<sub>4</sub>F</b>
<b>Ranking</b>	3	1	2	4
<b>Formação de nanograss</b>				
	<b>Pré tratamento químico</b>	<b>% H<sub>2</sub>O</b>	<b>Tensão</b>	<b>NH<sub>4</sub>F</b>
<b>Ranking</b>	1	3	4	2

A partir do resultado obtido para a aderência, nota-se uma maior influência do volume de H<sub>2</sub>O. Isto pode ser relacionado à cinética de formação da camada de óxido, uma vez que constatou-se anteriormente, através de análises das curvas de corrente, que a quantidade de água age sobre a velocidade de formação do óxido e conseqüentemente sobre a espessura do mesmo. Em seguida, aparece a tensão aplicada que apresenta-se bastante influente em outras características morfológicas

estudadas. Apesar do que intuitivamente poderia ser considerado, o pré-tratamento químico que está diretamente ligado à rugosidade superficial comparativamente não exerce forte influência sobre a aderência dos filmes produzidos, sendo então possível concluir que qualquer efeito de ancoramento do óxido formado é inferior a efeitos promovidos por outros parâmetros e/ou interação entre eles.

Através do estudo qualitativo da camada de óxido conhecida como *nanograss*, foi reafirmado o já citado na literatura. Primeiramente que esta morfologia baseia-se no contínuo ataque das paredes dos nanotubos por parte do  $F^-$ , sendo que a concentração de  $NH_4F$  parece influenciar a morfologia do *nanograss* [11,82]. Confirma-se também a influência da rugosidade da superfície sobre a formação desta camada desordenada de óxido presente no topo dos tubos, sendo que este parâmetro posiciona-se como primeiro colocado no ranking obtido [11]. Contudo, torna-se difícil novamente uma relação isolada e direta de melhores condições de *nanograss* com apenas um dos parâmetros estudados, sendo que mesmo tendo-se uma maior influência do pré-tratamento sobre esta estrutura, nem a condição sem ataque ou aquela com maior ataque químico (5 minutos) apresentou valores extremos na avaliação do *nanograss*.

Em geral, para a aplicação do  $TiO_2$  nanoestruturado sobre o substrato metálico precursor, tanto uma boa aderência quanto a ausência ou, ao menos, menor presença de *nanograss* são características desejáveis. Tal fato não descarta a importância das demais características morfológicas estudadas, porém a variação destas depende de sua aplicação específica, enquanto que aderência e ausência da camada de óxido desordenada são comuns a qualquer possível aplicação. Visto que *nanograss* foi formado em todos os experimentos, e entendendo que um filme anodizado sem aderência perde suas possibilidades de aplicação, toma-se a aderência então como característica de corte, e o aspecto do *nanograss* como característica adicional na avaliação da aplicabilidade dos filmes nanoestruturados obtidos. Os experimentos 6 e 9 apresentaram aderência ótima, porém no experimento 9 a morfologia do *nanograss* aparece de forma desfavorável. Portanto, é possível apontar o experimento 6 (ataque químico por 1 minuto; 10% de  $H_2O$ ; 20V e 0,5%  $NH_4F$ ) como melhor opção na produção de amostras que possuam ambas as características, tendo que estas condições combinadas produziram as estruturas com menor presença de *nanograss* e maior aderência conjuntamente.

## 5.5. Análise estrutural

A partir das análises realizadas por DRX, pode-se observar que em um primeiro momento, após o processo de anodização sem um tratamento térmico, o óxido apresenta-se amorfo, sem qualquer sinal de cristalinidade além daqueles que representam o substrato metálico.

Após o tratamento térmico a 450°C por 3 horas e resfriamento no interior do forno, todas as amostras apresentaram a transição cristalina para a fase anatase, sem qualquer presença de rutilo para estas condições de tratamento. Isto está de acordo com informações vistas na literatura [80,88]. Além disso, a variação nos parâmetros de anodização não gera efeitos na estrutura do óxido formado, tendo-se que mesmo com morfologias diferentes, isto é, formações tubulares totalmente distintas, se estas camadas de óxido forem submetida às mesmas condições de tratamento térmico, haverá formação de uma mesma estrutura cristalina.

Esta informação é importante no momento em que a escolha de uma determinada condição é necessária a partir de características morfológicas, mas apesar disso se desejarmos ter certeza de que a estrutura formada não varia com os parâmetros escolhidos. Desta forma, em pesquisas de aplicação específicas não há necessidade de preocupações adicionais quanto à estrutura de TiO<sub>2</sub> formada e suas possíveis particularidades.

Os difratogramas que representam a situação cristalina do material obtido pré e pós tratamento térmico podem ser conferidos a partir das Figuras 34 a 42.



Figura 34: Difratograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 1 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de  $\text{TiO}_2$  (A: anatase e Ti: titânio).

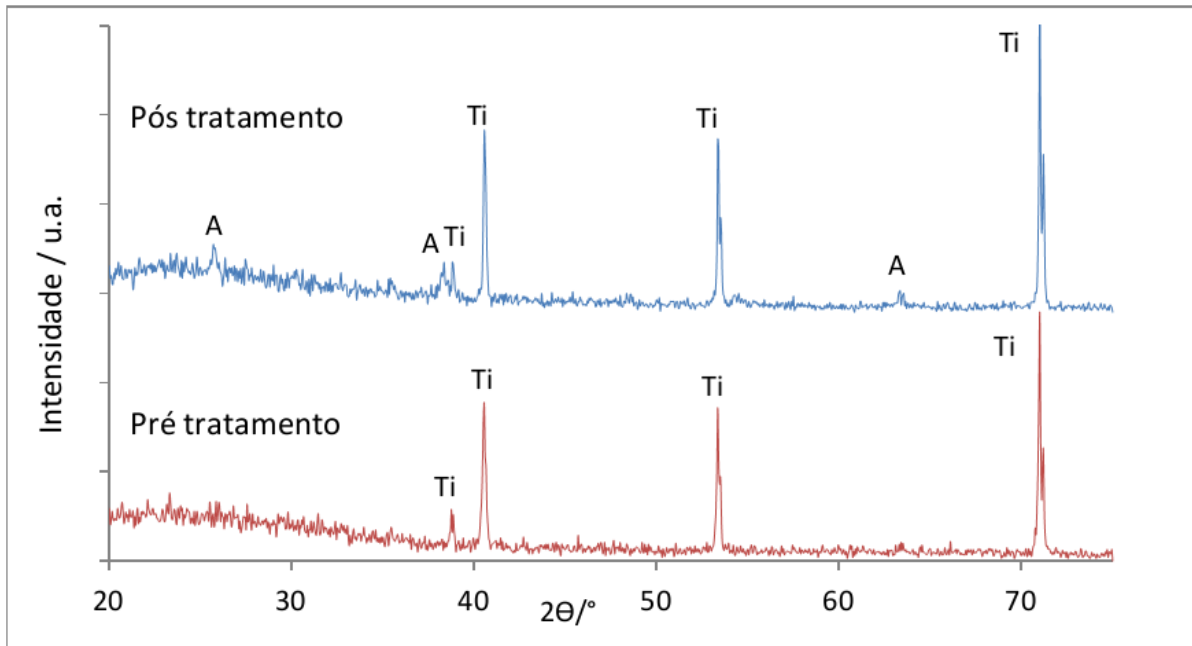


Figura 35: Difratograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 2 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de  $\text{TiO}_2$  (A: anatase e Ti: titânio).

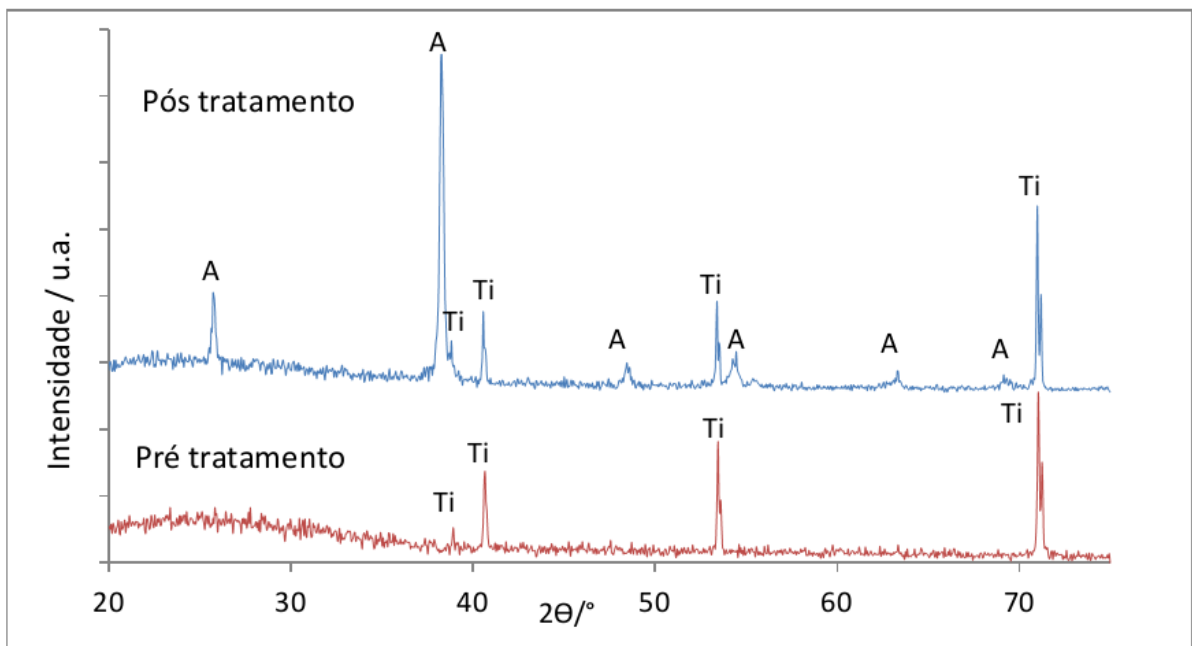


Figura 36: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 3 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de  $\text{TiO}_2$  (A: anatase e Ti: titânio).

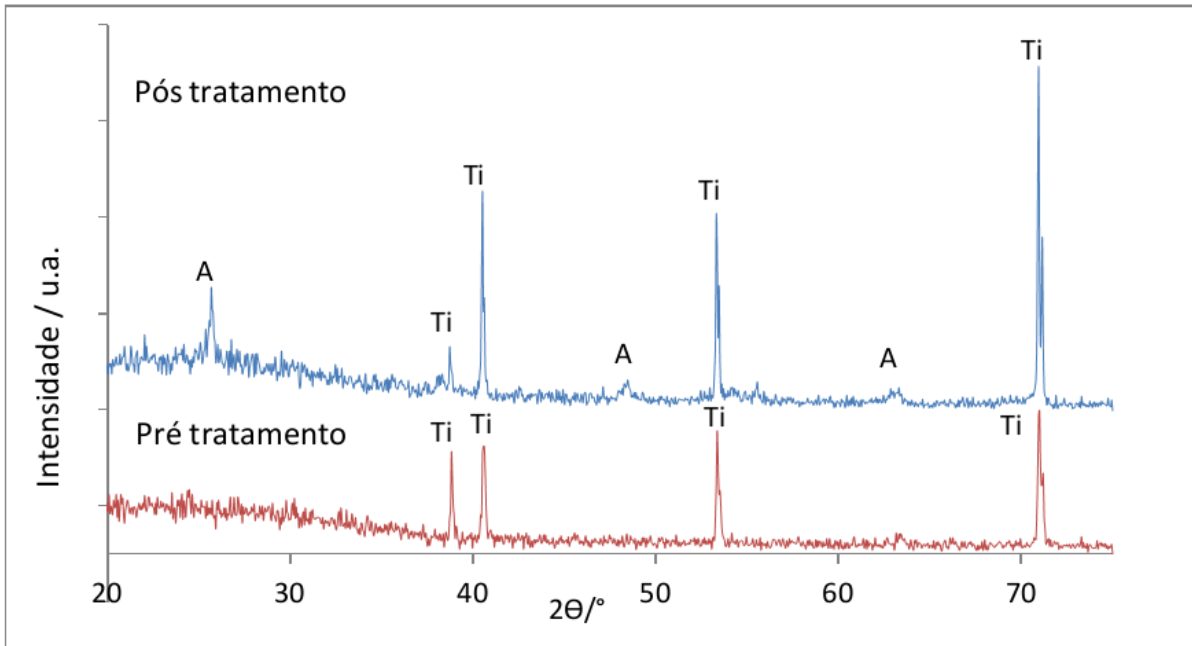


Figura 37: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 4 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de  $\text{TiO}_2$  (A: anatase e Ti: titânio).

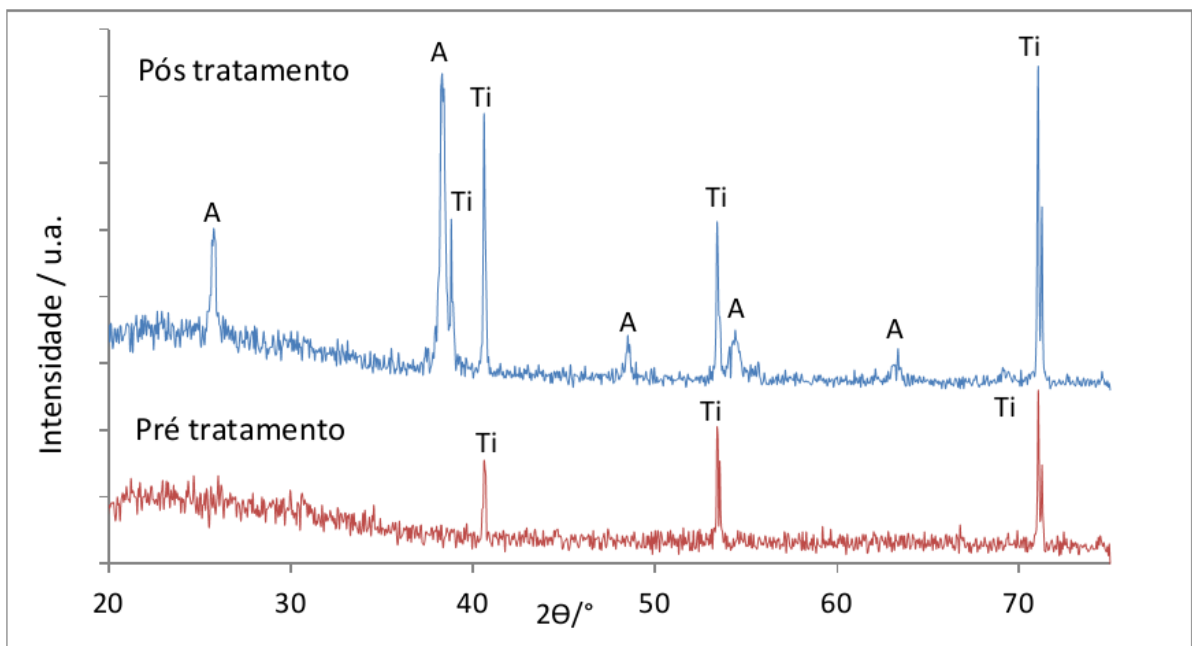


Figura 38: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 5 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de  $\text{TiO}_2$  (A: anatase e Ti: titânio).

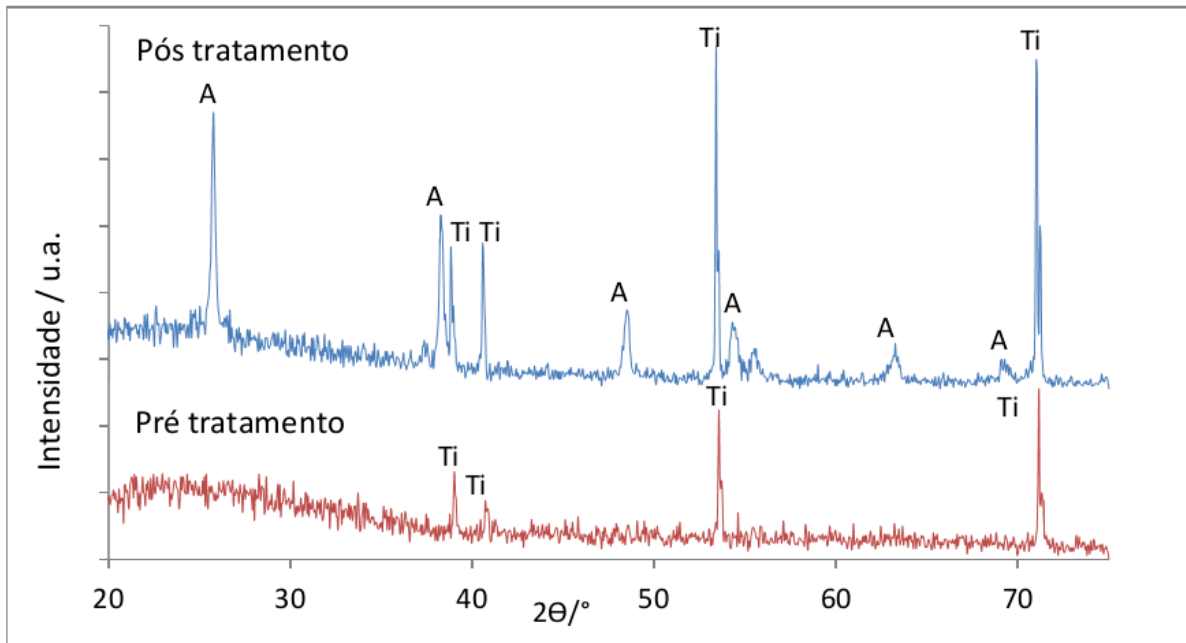


Figura 39: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 6 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de  $\text{TiO}_2$  (A: anatase e Ti: titânio).

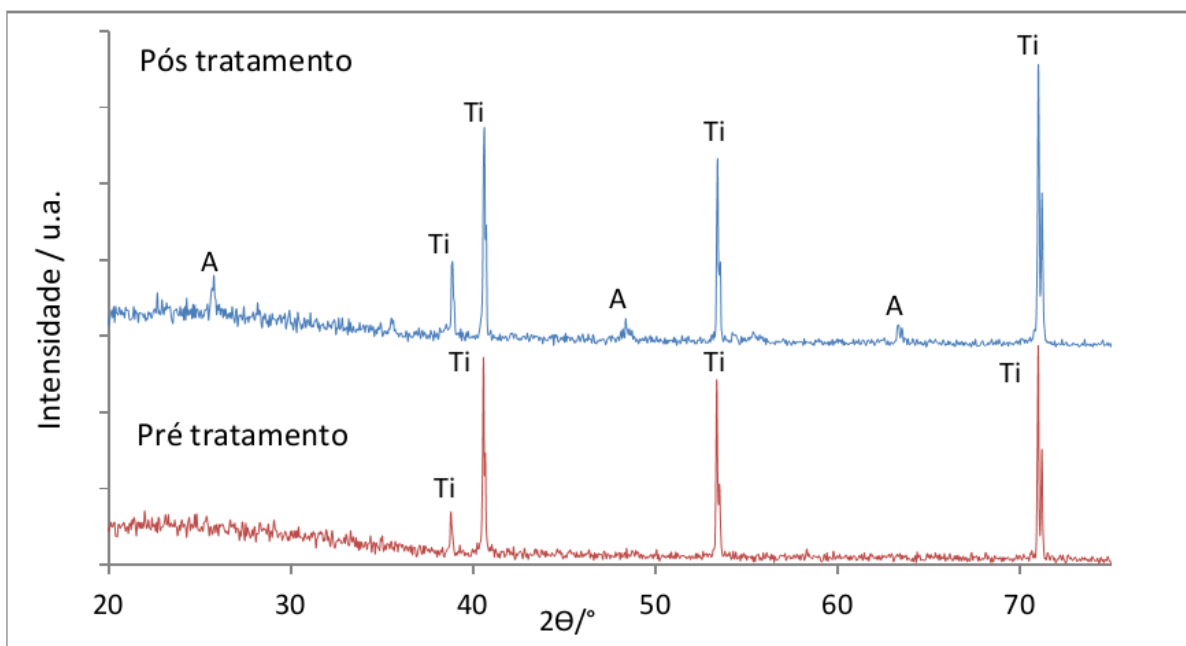


Figura 40: Difratograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 7 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de  $\text{TiO}_2$  (A: anatase e Ti: titânio).

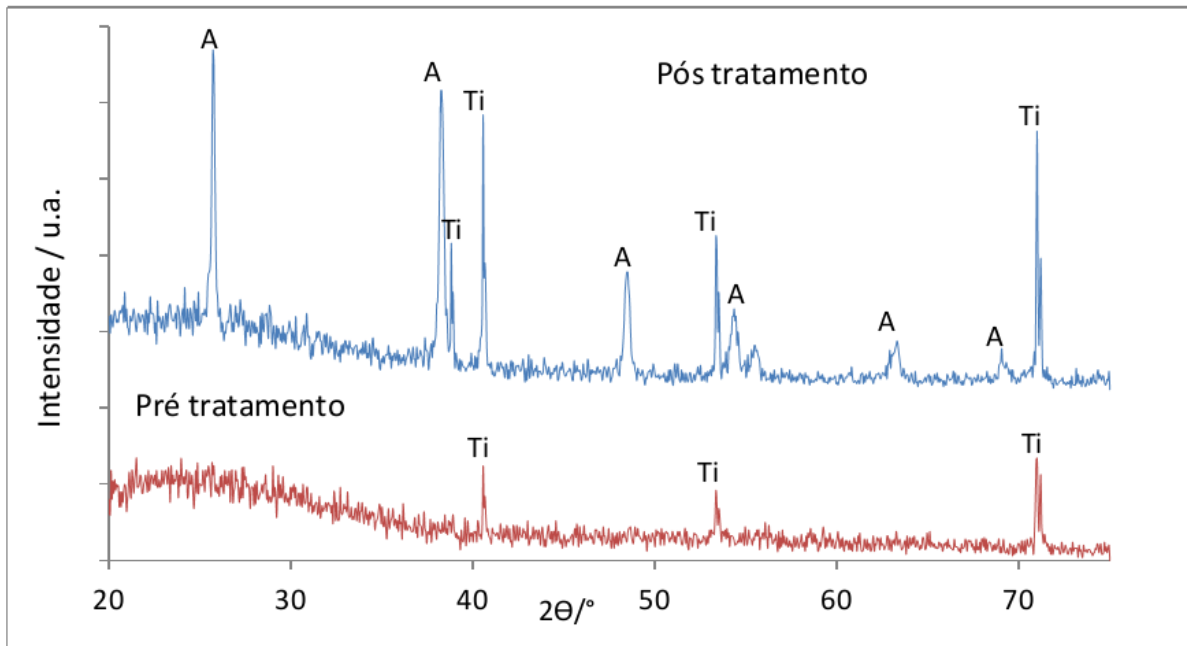


Figura 41: Difratograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 8 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de  $\text{TiO}_2$  (A: anatase e Ti: titânio).

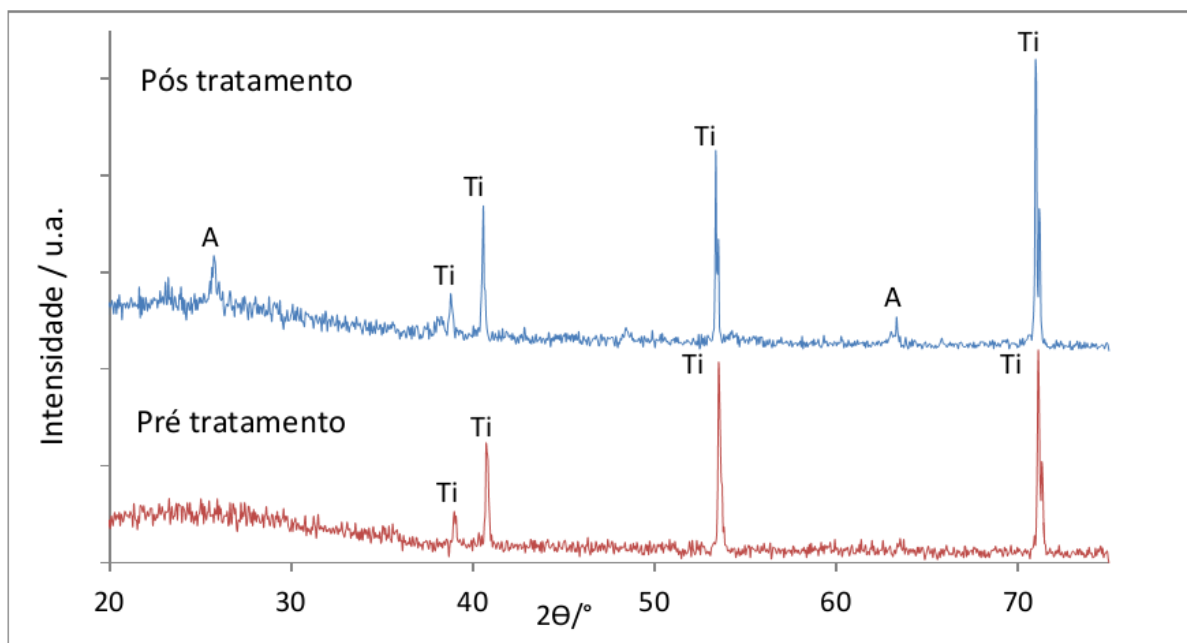
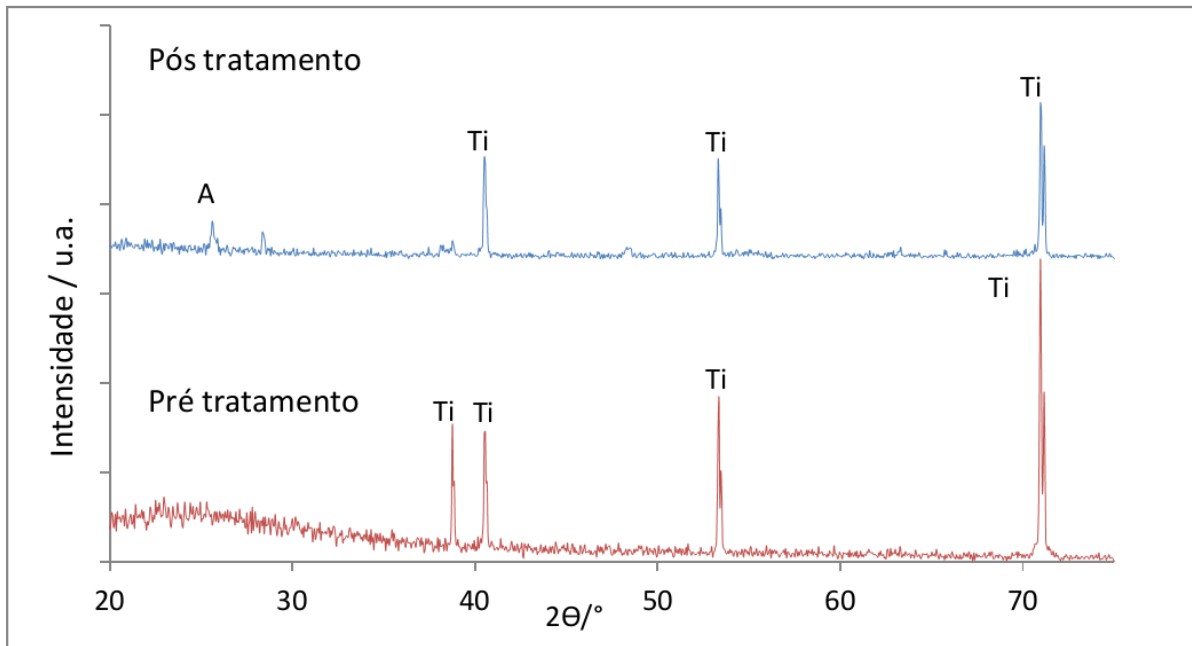


Figura 42: Difratoograma de amostra anodizada com parâmetros do experimento 9 nas situações de pré e pós tratamento térmico para cristalização de  $\text{TiO}_2$  (A: anatase e Ti: titânio).



## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que:

- Existe uma forte dependência entre a morfologia nanotubular obtida por anodização e todas as variáveis avaliadas nesse trabalho, tanto referentes à morfologia do substrato metálico (dependente do pré-tratamento), à composição do eletrólito de anodização ( $\%H_2O$  e  $NH_4F$ ), e também referentes aos parâmetros operacionais empregados durante o processo de anodização (tensão aplicada);

- O método de Taguchi é uma ferramenta eficaz no entendimento do grau de influência de parâmetros envolvidos no processo sobre as características morfológicas de uma estrutura, sendo que além disso permite economia de tempo e material. Porém mostra-se limitado no que diz respeito à avaliação da interação entre parâmetros;

- A tensão aplicada é a variável que exerce maior influência no diâmetro externo e paredes dos nanotubos, porém o diâmetro interno continua a ser controlado pela concentração de  $F^-$ , neste caso  $\% NH_4F$ ;

- A  $H_2O$  apresentou uma forte influência no que diz respeito à espessura da camada de óxidos e conseqüentemente no comprimento dos tubos formados, assim como na aderência dos filmes ao substrato, mostrando ser um parâmetro de grande importância na produção de  $TiO_2$  nanotubular em vista de aplicações tecnológicas;

- O pré-tratamento superficial apresentou forte influência sobre a formação de uma camada indesejada de óxido desordenado (*nanograss*) presente sobre os nanotubos de  $TiO_2$  produzidos assim como na espessura da camada anodizada, isto é, no comprimento dos nanotubos obtidos e em seu diâmetro externo;

- Os parâmetros utilizados no processo que foram considerados nesta pesquisa não exercem influência sobre a estrutura cristalina do  $TiO_2$  formada por meio do tratamento térmico utilizado.

- Dentre os experimentos realizados com diferentes condições, o experimento 6 (ataque químico por 1 min, 10% de  $H_2O$ , 20 V e 0,5% de  $NH_4F$ ) foi o que mostrou melhores resultados em termos de aderência (apresentou adesão) e presença de nanograss (não apresentou nanograss).

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Realização de estudos sobre a influência de parâmetros como temperatura, pH da solução, agitação do eletrólito, condutividade do eletrólito e sua influência no potencial aplicado devido a queda ôhmica do meio e outros sobre a morfologia dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .
- Caracterização quantitativamente dos efeitos da variação de parâmetros sobre a aderência do filme óxido anodizado.
- Análises da influência da morfologia sobre a eficiência de processos fotocatalíticos envolvendo o  $\text{TiO}_2$ .
- Obtenção de maior controle sobre a rampa de acréscimo de tensão nos experimentos.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] Roy P., Albu S. P., and Schmuki P., 2010, "TiO<sub>2</sub> nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops," *Electrochemistry Communications*, 12(7), pp. 949–951.
- [2] Roy P., Kim D., Lee K., Spiecker E., and Schmuki P., 2010, "TiO<sub>2</sub> nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells," *Nanoscale*, 2(1), pp. 45–59.
- [3] Yongkun L., Hongmei Y., Changkun Z., Wei S., Guangfu L., Zhigang S., and Baolian Y., 2013, "Effect of water and annealing temperature of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell."
- [4] Varghese O. K., Gong D., Paulose M., Ong K. G., and Grimes C. A., 2003, "Hydrogen sensing using titania nanotubes," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93(1), pp. 338–344.
- [5] Paramasivam I., Jha H., Liu N., and Schmuki P., 2012, "A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures," *Small*, 8(20), pp. 3073–3103.
- [6] Zlamal M., Macak J. M., Schmuki P., and Krýsa J., 2007, "Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Electrochemistry Communications*, 9(12), pp. 2822–2826.
- [7] Oller I., Malato S., and Sánchez-Pérez J. A., 2011, "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review," *Science of The Total Environment*, 409(20), pp. 4141–4166.
- [8] Zhou Q., Huang Y., and Xie G., 2012, "Investigation of the applicability of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube array for enrichment and determination of polychlorinated biphenyls at trace level in environmental water samples," *Journal of Chromatography A*, 1237, pp. 24–29.
- [9] Tsuchiya H., Macak J. M., Müller L., Kunze J., Müller F., Greil P., Virtanen S., and Schmuki P., 2006, "Hydroxyapatite growth on anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 77(3), pp. 534–541.
- [10] Ghicov A., and Schmuki P., 2009, "Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures," *Chemical Communications*, (20), pp. 2791–2808.
- [11] Kim D., Ghicov A., and Schmuki P., 2008, "TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Elimination of disordered top layers ('nanograss') for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells," *Electrochemistry Communications*, 10(12), pp. 1835–1838.
- [12] Wang C., Chen D., Ping G., Liu S., Huang X., Huang Y., Shu K., and Li J., 2012, "Controllable synthesis of well-ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes in a mixed organic electrolyte for high-efficiency photocatalysis," *Science China Chemistry*, 55(11), pp. 2373–2380.
- [13] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., and Marotta R., 1999, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery," *Catalysis today*, 53(1), pp. 51–59.
- [14] Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., and Saint C., 2010, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Research*, 44(10), pp. 2997–3027.



- [15] Rizzo L., 2011, "Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment," *Water Research*, 45(15), pp. 4311–4340.
- [16] Carp O., Huisman C. L., and Reller A., 2004, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1–2), pp. 33–177.
- [17] Teixeira C. P. A. B., and Jardim W. F., 2004, "Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos. Caderno. Temático, v.3, Instituto de Química UNICAMP, Campinas/ SP."
- [18] Huang C. P., Dong C., and Tang Z., 1993, "Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment," *Waste management*, 13(5), pp. 361–377.
- [19] Ni M., Leung M. K., Leung D. Y., and Sumathy K., 2007, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), pp. 401–425.
- [20] Gomes de Moraes S., Sanches Freire R., and Duran N., 2000, "Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes," *Chemosphere*, 40(4), pp. 369–373.
- [21] Herrmann J.-M., 1999, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catalysis Today*, 53(1), pp. 115–129.
- [22] Ken-ichi Okamoto Y. Y., 1985, "Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder," *Bulletin of The Chemical Society of Japan - BULL CHEM SOC JPN*, 58(7), pp. 2015–2022.
- [23] Herrmann J.-M., 2010, "Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions," *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), pp. 461–468.
- [24] Santana V. S., and Machado N. R. C. F., 2006, "Avaliação da degradação de fenol via fotocatalise direta e sensibilizada," *Acta Scientiarum. Technology*, 28(2), pp. 155–163.
- [25] Espindola J. S., 2010, "Produção Fotocatalítica de Hidrogênio a partir de soluções de Etanol em Água, Dissertação de Mestrado."
- [26] Lee B. G., Hong S.-Y., Yoo J. E., and Choi J., 2011, "Electropolishing for the formation of anodic nanotubular TiO<sub>2</sub> with uniform length and density," *Applied Surface Science*, 257(16), pp. 7190–7194.
- [27] Enghag, 2004, *Encyclopedia of the Elements*, WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA.
- [28] Czanderna A. W., Rao C. N. R., and Honig J. M., 1958, "The anatase-rutile transition. Part 1.—Kinetics of the transformation of pure anatase," *Trans. Faraday Soc.*, 54(0), pp. 1069–1073.
- [29] Da Dalt S., 2012, "Obtenção de Nanocompósitos Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla e TiO<sub>2</sub> e sua Caracterização Estrutural, Óptica e de Atividade Fotocatalítica, Dissertação de Mestrado."
- [30] Yoganarasimhan S. R., and Rao C. N. R., 1962, "Mechanism of crystal structure transformations. Part 3.—Factors affecting the anatase-rutile transformation," *Trans. Faraday Soc.*, 58(0), pp. 1579–1589.

- [31] Fujishima A., and Honda K., 1972, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, 238(5358), pp. 37–38.
- [32] Y. Suwa M. I., 1984, "Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding," *Journal of Materials Science - J MATER SCI*, 19(5), pp. 1397–1405.
- [33] Alves A. K., 2008, "Obtenção de Micro e Nanofibras de TiO<sub>2</sub> por Electrospinning: Caracterização de Propriedades e Avaliação Fotocatalítica," Tese de Doutorado, UFRGS.
- [34] Tsai C.-C., and Teng H., 2004, "Regulation of the Physical Characteristics of Titania Nanotube Aggregates Synthesized from Hydrothermal Treatment," *Chem. Mater.*, 16(22), pp. 4352–4358.
- [35] Saleiro G. T., Cardoso S. L., Toledo R., and Holanda J. N. F., 2010, "Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha (Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic)," *Cerâmica*, 56, pp. 162–167.
- [36] Silva W. L., 2012, "Síntese Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Catalizadores Nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> Dopados com Metais. Dissertação de Mestrado.," UFRGS.
- [37] Thompson T. L., and Yates J. T., 2005, "Monitoring hole trapping in photoexcited TiO<sub>2</sub> (110) using a surface photoreaction," *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(39), pp. 18230–18236.
- [38] Boddy, 1968, "Oxygen Evolution on Semiconducting TiO<sub>2</sub>," *Journal of Electrochemical Society*, 115(2), pp. 199–203.
- [39] Meskin P. E., Gavrilov A. I., Maksimov V. D., Ivanov V. K., and Churagulov B. P., 2007, "Hydrothermal/microwave and hydrothermal/ultrasonic synthesis of nanocrystalline titania, zirconia, and hafnia," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 52(11), pp. 1648–1656.
- [40] Sun A. H., Guo P. J., Li Z. X., Li Y., and Cui P., 2009, "Low temperature synthesis of anatase and rutile titania nanopowders by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> using ammonia gas," *Journal of Alloys and Compounds*, 481(1), pp. 605–609.
- [41] Deorsola F. A., and Vallauri D., 2008, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles through the Gel Combustion process," *Journal of Materials Science*, 43(9), pp. 3274–3278.
- [42] Figgemeier E., Kylberg W., Constable E., Scarisoreanu M., Alexandrescu R., Morjan I., Soare I., Birjega R., Popovici E., and Fleaca C., 2007, "Titanium dioxide nanoparticles prepared by laser pyrolysis: Synthesis and photocatalytic properties," *Applied Surface Science*, 254(4), pp. 1037–1041.
- [43] Paramasivam I., 2012, "Self-Organized Nanotubular Arrays and their Modification for Photocatalytic Applications. Tese de Doutorado."
- [44] Taveira L. V., Macak J. M., Tsuchiya H., Dick L. F. P., and Schmuki P., 2005, "Initiation and Growth of Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes Anodically Formed in NH<sub>4</sub>F/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, 152(10), pp. B405–B410.
- [45] Roy P., Berger S., and Schmuki P., 2011, "TiO<sub>2</sub> nanotubes: synthesis and applications," *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), pp. 2904–2939.

- [46] Zwilling V., Darque-Ceretti E., Boutry-Forveille A., David D., Perrin M. Y., and Aucouturier M., "Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy," *Surface and Interface Analysis*, 27(7), pp. 629–637.
- [47] Zwilling V. A. M., 1999, "Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach," *Electrochimica Acta*, (6), pp. 921–929.
- [48] Castro J. A. P., 2010, "Estudio de la Formación de Nanotubos de Óxido de Titanio Anodizado. Dissertação de Mestrado."
- [49] Macak J. M., and Schmuki P., 2006, "Anodic growth of self-organized anodic TiO nanotubes in viscous electrolytes," *Electrochimica Acta*, 52(3), pp. 1258–1264.
- [50] Macak J. M., Tsuchiya H., and Schmuki P., 2005, "High-Aspect-Ratio TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodization of Titanium," *Angewandte Chemie International Edition*, 44(14), pp. 2100–2102.
- [51] Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., and Schmuki P., 2007, "TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11(1–2), pp. 3–18.
- [52] Albu S. P., Ghicov A., Macak J. M., and Schmuki P., 2007, "250 μm long anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes with hexagonal self-ordering," *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 1(2), pp. R65–R67.
- [53] Macak J. M., Albu S. P., and Schmuki P., 2007, "Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO<sub>2</sub> nanotubes," *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 1(5), pp. 181–183.
- [54] Mohapatra S. K., Misra M., Mahajan V. K., and Raja K. S., 2007, "A novel method for the synthesis of titania nanotubes using sonoelectrochemical method and its application for photoelectrochemical splitting of water," *Journal of Catalysis*, 246(2), pp. 362–369.
- [55] Ghicov A., Yamamoto M., and Schmuki P., 2008, "Lattice Widening in Niobium-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Efficient Ion Intercalation and Swift Electrochromic Contrast," *Angewandte Chemie*, 120(41), pp. 8052–8055.
- [56] Wei W., Berger S., Shrestha N., and Schmuki P., 2010, "Ideal hexagonal order: formation of self-organized anodic oxide nanotubes and nanopores on a Ti–35Ta Alloy," *Journal of the Electrochemical Society*, 157(12), pp. C409–C413.
- [57] Yasuda K., and Schmuki P., 2007, "Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolytes," *Electrochimica acta*, 52(12), pp. 4053–4061.
- [58] Yasuda K., and Schmuki P., 2007, "Electrochemical formation of self-organized zirconium titanate nanotube multilayers," *Electrochemistry communications*, 9(4), pp. 615–619.
- [59] Oliveira N. T., Verdério J. F., and Bolfarini C., 2013, "Obtaining self-organized nanotubes on biomedical Ti–Mo alloys," *Electrochemistry Communications*, 35, pp. 139–141.
- [60] Tsuchiya H., Berger S., Macak J. M., Ghicov A., and Schmuki P., 2007, "Self-organized porous and tubular oxide layers on TiAl alloys," *Electrochemistry Communications*, 9(9), pp. 2397–2402.

- [61] Fornell J., Oliveira N. T. C., Pellicer E., Van Steenberge N., Baró M. D., Bolfarini C., and Sort J., 2013, "Anodic formation of self-organized Ti (Nb, Sn) oxide nanotube arrays with tuneable aspect ratio and size distribution," *Electrochemistry Communications*, 33, pp. 84–87.
- [62] Berger S., Jakubka F., and Schmuki P., 2008, "Formation of hexagonally ordered nanoporous anodic zirconia," *Electrochemistry Communications*, 10(12), pp. 1916–1919.
- [63] Yu W., Wang X., Tang Q., Guo M., and Zhao J., 2014, "Reinforcement of denture base PMMA with ZrO<sub>2</sub> nanotubes," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*.
- [64] Tsuchiya H., and Schmuki P., 2004, "Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolytes," *Electrochemistry Communications*, 6(11), pp. 1131–1134.
- [65] Tsuchiya H., Macak J. M., Ghicov A., Taveira L., and Schmuki P., 2005, "Self-organized porous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> produced by anodization," *Corrosion Science*, 47(12), pp. 3324–3335.
- [66] Tsuchiya H., and Schmuki P., 2005, "Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization," *Electrochemistry Communications*, 7(1), pp. 49–52.
- [67] Tsuchiya H., Macak J. M., Sieber I., Taveira L., Ghicov A., Sirotna K., and Schmuki P., 2005, "Self-organized porous WO<sub>3</sub> formed in NaF electrolytes," *Electrochemistry Communications*, 7(3), pp. 295–298.
- [68] Prakasam H. E., Varghese O. K., Paulose M., Mor G. K., and Grimes C. A., 2006, "Synthesis and photoelectrochemical properties of nanoporous iron (III) oxide by potentiostatic anodization," *Nanotechnology*, 17(17), p. 4285.
- [69] Jagminas A., Mažeika K., Bernotas N., Klimas V., Selskis A., and Baltrūnas D., 2011, "Compositional and structural characterization of nanoporous films produced by iron anodizing in ethylene glycol solution," *Applied Surface Science*, 257(9), pp. 3893–3897.
- [70] Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., and Schmuki P., 2005, "Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium," *Electrochemistry Communications*, 7(1), pp. 97–100.
- [71] Wei W., Lee K., Shaw S., and Schmuki P., 2012, "Anodic formation of high aspect ratio, self-ordered Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanotubes," *Chemical Communications*, 48(35), pp. 4244–4246.
- [72] Wei W., Macak J. M., and Schmuki P., 2008, "High aspect ratio ordered nanoporous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by anodization of Ta," *Electrochemistry Communications*, 10(3), pp. 428–432.
- [73] Yang Y., Kim D., and Schmuki P., 2011, "Electrochromic properties of anodically grown mixed V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–TiO nanotubes," *Electrochemistry Communications*, 13(10), pp. 1021–1025.
- [74] Yang Y., Albu S. P., Kim D., and Schmuki P., 2011, "Enabling the Anodic Growth of Highly Ordered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanoporous/ Nanotubular Structures," *Angewandte Chemie International Edition*, 50, pp. 9071–9075.

- [75] Song Y.-Y., Schmidt-Stein F., Bauer S., and Schmuki P., 2009, "Amphiphilic TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: an actively controllable drug delivery system," *Journal of the American Chemical Society*, 131(12), pp. 4230–4232.
- [76] Albu S. P., Kim D., and Schmuki P., 2008, "Growth of Aligned TiO<sub>2</sub> Bamboo-Type Nanotubes and Highly Ordered Nanolace," *Angewandte Chemie*, 47, pp. 1916–1919.
- [77] Xie Z. B., and Blackwood D. J., 2010, "Effects of anodization parameters on the formation of titania nanotubes in ethylene glycol," *Electrochimica Acta*, 56(2), pp. 905–912.
- [78] Albu S. P., Ghicov A., Aldabergenova S., Drechsel P., LeClere D., Thompson G. E., Macak J. M., and Schmuki P., 2008, "Formation of Double-Walled TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Robust Anatase Membranes," *Advanced Materials*, 20(21), pp. 4135–4139.
- [79] Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., and Schmuki P., 2005, "Formation and properties of anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers," *Electrochemical Communications*, 7, pp. 1133–1137.
- [80] Berger S., Hahn R., Roy P., and Schmuki P., 2010, "Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes: Factors affecting their morphology and properties," *physica status solidi (b)*, 247(10), pp. 2424–2435.
- [81] Albertin K. F., Tavares A., and Pereyra I., 2013, "Optimized Ti polishing techniques for enhanced order in TiO<sub>2</sub> NT arrays," *Applied Surface Science*.
- [82] Macak J. M., Hildebrand H., Marten-Jahns U., and Schmuki P., 2008, "Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621(2), pp. 254–266.
- [83] Schultze J. W., and Lohrengel M. M., 2000, "Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research," *Electrochimica Acta*, 45(15), pp. 2499–2513.
- [84] Tsuchiya H., Taveira L., Aldabergenova S., Schmuki P., and Macak J. M., 2005, "Smooth Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes," *Angewandte Chemie*, 44, pp. 7463–7465.
- [85] Wang D., Liu Y., Yu B., Zhou F., and Liu W., 2009, "TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Tunable Morphology, Diameter, and Length: Synthesis and Photo-Electrical/Catalytic Performance," *Chem. Mater.*, 21(7), pp. 1198–1206.
- [86] Roy P., Dey T., Lee K., Kim D., Fabry B., and Schmuki P., 2010, "Size-selective separation of macromolecules by nanochannel titania membrane with self-cleaning (declogging) ability," *Journal of the American Chemical Society*, 132(23), pp. 7893–7895.
- [87] Beranek R., Tsuchiya H., Sugishima T., Macak J. M., Taveira L., Fujimoto S., Kisch H., and Schmuki P., 2005, "Enhancement and limits of the photoelectrochemical response from anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Applied Physics Letters*, 87(24), pp. 243114–243114.
- [88] Macak J. M., Aldabergenova S., Ghicov A., and Schmuki P., 2006, "Smooth anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes: annealing and structure," *physica status solidi (a)*, 203(10), pp. R67–R69.
- [89] Chatterjee D., and Dasgupta S., 2005, "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6(2), pp. 186–205.

- [90] "Design of experiments via taguchi methods: orthogonal arrays, Disponível em: [https://controls.engin.umich.edu/wiki/index.php/Design\\_of\\_experiments\\_via\\_taguchi\\_methods:\\_orthogonal\\_arrays](https://controls.engin.umich.edu/wiki/index.php/Design_of_experiments_via_taguchi_methods:_orthogonal_arrays)]. Acesso: 02 de Fevereiro de 2014."
- [91] B10 Committee, 2013, Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets, ASTM International.
- [92] Vander Voort G. F., Lampman S. R., Sanders B. R., Anton G. J., Polakowski C., Kinson J., Muldoon K., Henry S. D., and Scott Jr W. W., 2004, "ASM handbook," Metallography and Microstructures, 9, pp. 44073–0002.