



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO_2 PARA ELETRO-OXIDAÇÃO
DE HERBICIDAS

JEFFERSON DA SILVA CUNHA
MESTRANDO

Manaus-AM

2024

JEFFERSON DA SILVA CUNHA

PRODUÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO_2 PARA ELETRO-OXIDAÇÃO
DE HERBICIDAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química, na Linha de Pesquisa Métodos Analíticos e Estudos Ambientais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Neila de Almeida Braga.

Manaus-AM

2024

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C972p Cunha, Jefferson da Silva
Produção de nanotubos de TiO₂ para eletro-oxidação de herbicidas / Jefferson da Silva Cunha . 2024
105 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Neila de Almeida Braga
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Herbicidas. 2. Nanotubos. 3. Eletro-oxidação. 4. Poluentes. I. Braga, Neila de Almeida. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Produção de nanotubos de TiO₂ para eletro-oxidação de herbicidas

JEFFERSON DA SILVA CUNHA

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre (a) em Química.

Aprovado em, 16 de julho de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **NEILA DE ALMEIDA BRAGA**
Data: 18/08/2024 21:45:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

NEILA DE ALMEIDA BRAGA (PPGQ/UFAM)

Presidente/Orientador

Documento assinado digitalmente
 **GIOVANA ANCESKI BATAGLION**
Data: 10/09/2024 19:07:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

GIOVANA ANCESKI BATAGLION (PPGQ/UFAM)

Membro Interno

Documento assinado digitalmente
 **LAIS GIMENES VERNASQUI**
Data: 10/09/2024 13:20:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

LAÍS GIMENES VERNASQUI (LAS/INPE)

Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 16 de julho de 2024.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

À minha orientadora, professora doutora Neila de Almeida Braga. Pela dedicação na orientação deste trabalho, paciência, apoio e sobretudo por todo aprendizado que proporciona constantemente à minha formação.

À minha família, especialmente minha mãe Maria e minha irmã Francismara pelo apoio e compreensão, e ao meu pai Francisco Marques (In memoriam).

Aos meus amigos Mateus Oliveira, Paulo Ricardo, Thamiris Souza, Maria Cleonildes e Deuzilene Salazar, pelo apoio, carinho e companheirismo.

A todos os membros do grupo de pesquisa que compõem os laboratórios LPQI e LAPEC.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e a Universidade Federal do Amazonas (UFAM) pela infraestrutura cedida e oportunidade de desenvolver o curso de Mestrado.

Aos professores que compõem o PPGQ pela contribuição na formação e aprendizado ao longo das disciplinas, e pela dedicação ao programa.

Aos laboratórios CMABio, Central Analítica do IFAM, Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do INPE que possibilitaram a realização de análises pertinentes ao trabalho.

Às Agências de Fomento FAPEAM, CNPQ e CAPES, pelo investimento e incentivo no desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

Diante da necessidade de preservação de recursos hídricos frente aos poluentes emergentes e persistentes, como os herbicidas, surgem novos avanços nos métodos de tratamento de água, como alternativas aos métodos convencionais de tratamento que não são suficientes para remoção dessas substâncias. Nesse contexto, a aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POAs) configura-se como uma possibilidade promissora para a degradação de moléculas potencialmente tóxicas. Nestes processos, a busca por novos materiais avançados que possam potencializar a geração de espécies oxidativas é cenário recorrente na literatura. O emprego de eletrodos de nanotubos de dióxido de titânio (NTTiO₂) produzidos por anodização, se apresenta como uma alternativa promissora e de baixo custo para aplicação em POAs devido as suas propriedades morfológicas e eletroquímicas favoráveis à geração de espécies oxidantes. Com isto, o presente trabalho buscou aplicar os NTTiO₂, obtidos por anodização eletroquímica, no processo de eletro-oxidação do herbicida diquat, sendo este, o primeiro trabalho reportado na literatura especificamente com o uso de NTTiO₂ para eletro-oxidação deste herbicida. Para isto, foram estudados os parâmetros de anodização, inicialmente sendo variado o tempo de síntese, com posterior variação do potencial aplicado, por fim, estudou-se a variação do tempo de tratamento térmico. Em ambos os casos, a síntese foi conduzida em solução contendo 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F com 10 % de água deionizada tipo I em glicerol e a temperatura de tratamento térmico foi de 450°C. Os eletrodos produzidos, foram caracterizados por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Espalhamento Raman e Voltametria Cíclica (VC). Considerando os melhores resultados das análises morfológicas, estruturais e eletroquímicas, o eletrodo foi então aplicado no processo de eletro-oxidação do herbicida diquat, pela metodologia de cronopotenciometria. O resultado das caracterizações dos NTTiO₂, mostraram que com aumento nos valores de diâmetros internos e externos, intensidades da fase anatase do TiO₂ e diminuição da intensidade da fase rutilo, indicaram uma influência da morfologia e estrutura na resposta eletroquímica dos eletrodos produzidos nos tempos de síntese de 50 e 75 h, sendo que, no tempo de 75 horas foi obtido o maior valor de área eletroquímica ativa de 0,28 cm². Também foi observada uma influência da morfologia e estrutura na resposta eletroquímica dos eletrodos produzidos com a variação do potencial, inferida por um aumento na área eletroquímica ativa nos eletrodos produzidos de 10 a 40 V, que apresentou maior área eletroquímica ativa, de 0,33 cm². Em função do melhor resultado de área ativa dos NTTiO₂ produzidos pela variação do tempo de síntese e potencial, o tratamento térmico teve seu tempo variado, sendo constatado um aumento da área ativa e diminuição dos valores de ΔE_p, destacado sobretudo no eletrodo submetido a 120 minutos de tratamento térmico, que apresentou o maior valor de área ativa de 0,43 cm². Portanto, este eletrodo foi aplicado no processo de eletro-oxidação do herbicida diquat. Os experimentos de eletro-oxidação, realizados a uma densidade de 50 mA.cm⁻², resultou em uma degradação de 95,83% após 150 minutos, com um consumo energético de 4,2756 Wh. L⁻¹. O alto percentual de degradação indica que o eletrodo produzido nas condições experimentais é um forte candidato para aplicação em processos oxidativos avançados.

Palavras-chave: Herbicidas, Nanotubos, Eletro-Oxidação, Poluentes.

ABSTRACT

Given the need to preserve water resources in the face of emerging and persistent pollutants, such as herbicides, new advancements in water treatment methods are emerging as alternatives to conventional methods that are insufficient for the removal of these substances. In this context, the application of Advanced Oxidation Processes (AOPs) is a promising possibility for the degradation of potentially toxic molecules. In these processes, the search for new advanced materials that can potentiate the generation of oxidative species is a recurrent scenario in the literature. The use of titanium dioxide nanotube (NTTiO₂) electrodes produced by anodization presents itself as a promising and low-cost alternative for application in AOPs due to its favorable morphological and electrochemical properties for the generation of oxidant species. With this in mind, the present work aimed to apply NTTiO₂, obtained by electrochemical anodization, in the electro-oxidation process of the herbicide diquat, being the first work reported in the literature specifically using NTTiO₂ for the electro-oxidation of this herbicide. For this, the anodization parameters were studied, initially varying the synthesis time, followed by variation of the applied potential, and finally, the variation of the thermal treatment time was studied. In both cases, the synthesis was conducted in a solution containing 0.06 mol.L⁻¹ of NH₄F with 10% type I deionized water in glycerol and the thermal treatment temperature was 450°C. The produced electrodes were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD), Raman Spectroscopy, and Cyclic Voltammetry (CV). Considering the best results of the morphological, structural, and electrochemical analyses, the electrode was then applied in the electro-oxidation process of the diquat herbicide, by the chronopotentiometry methodology. The results of the characterizations of the NTTiO₂ showed that with increases in the values of internal and external diameters, intensities of the anatase phase of TiO₂, and decrease in the intensity of the rutile phase, indicated an influence of the morphology and structure on the electrochemical response of the electrodes produced in the synthesis times of 50 and 75 h, with the highest value of electrochemically active area of 0.28 cm² being obtained at 75 hours. An influence of the morphology and structure on the electrochemical response of the electrodes produced with the variation of potential was also observed, inferred by an increase in the electrochemically active area in the electrodes produced from 10 to 40 V, which presented the highest electrochemically active area of 0.33 cm². Due to the best result of active area of the NTTiO₂ produced by varying the synthesis time and potential, the thermal treatment had its time varied, and an increase in the active area and decrease in the values of ΔE_p were observed, highlighted especially in the electrode subjected to 120 minutes of thermal treatment, which presented the highest value of active area of 0.43 cm². Therefore, this electrode was applied in the electro-oxidation process of the diquat herbicide. The electro-oxidation experiments, carried out at a density of 50 mA.cm⁻², resulted in a degradation of 95.83% after 150 minutes, with an energy consumption of 4.2756 Wh.L⁻¹. The high percentage of degradation indicates that the electrode produced under the experimental conditions is a strong candidate for application in advanced oxidation processes.

Keywords: Herbicides, Nanotubes, Electro-Oxidation, Pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comercialização de Agrotóxicos no Brasil em 2022. Fonte: Painéis de Informações de Agrotóxicos – IBAMA.	15
Figura 2. Estrutura química do dibrometo de diquat. Fonte: (Hassaan; El Nemr, 2020).	22
Figura 3. A célula unitária do TiO ₂ : (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita. Fonte: (Samat <i>et al.</i> , 2016).....	29
Figura 4. Desenho esquemático do processo de anodização eletroquímica. Fonte: (MAIA, 2021).....	32
Figura 5. Esquema das gerações de soluções empregadas no processo obtenção de NNTiO ₂ por anodização. Fonte: Adaptado de (PUGA <i>et al.</i> , 2022).	34
Figura 6. Sistema montado para a anodização eletroquímica.	39
Figura 7. Configuração da célula eletroquímica: (1) Célula eletroquímica, (2) Eletrodo de trabalho, (3) Eletrodo de Referência, (4) Contra-eletrodo, (5) Potenciostato, (6) Computador.	41
Figura 8. Placas antes e após o pré-tratamento e limpeza, respectivamente.	43
Figura 9. Eletrodos de NNTiO ₂ produzidos por: Variação do tempo de síntese: (A) 50 h, (B) 75 h e (C) 100 h; Variação do potencial em tempo de síntese de 75 h: (D) 10 V, (E) 20 V, (F) 30 V, (G) 40 V e (H) 50 V, e Tempo de tratamento térmico com tempo de síntese de 75 h e potencial de 40 V: (I) 60 min, (J) 90 min, (K) 120 min e (L) 150 min.	44
Figura 10. Vista superior de imagens de MEV dos NNTiO ₂ produzidos em: (A) 50 h, (B) 75 h e (C) 100 h em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol em potencial de 25 V.	45
Figura 11. Histogramas de distribuição de DEM e DIM em nanômetros, respectivamente, dos NNTiO ₂ produzidos em: (A e D) 50 h, (B e E) 75 h e (C e F) 100 h em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol em potencial de 25 V.....	46
Figura 12. Vista superior de imagens de MEV dos NNTiO ₂ produzidos em: (A) 10 V, (B) 20 V, (C) 30 V, (D) 40 V e (E) 50 V em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.	47
Figura 13. Histogramas de distribuição de DEM e DIM em nanômetros, respectivamente, dos NNTiO ₂ produzidos em: (A e F) 10 V, (B e G) 20 V, (C e H) 30 V, (D e I) 40 V e (E e J) 50 V em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.	49
Figura 14. Vista superior de imagens de MEV dos NNTiO ₂ produzidos nos tempos de tratamento térmico em: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min, em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.....	50
Figura 15. Histogramas de distribuição de DEM e DIM em nanômetros, respectivamente, dos NNTiO ₂ produzidos em: (A e E) 60 min, (B e F) 90 min, (C e G) 120 min e (D e H) 150 min, em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.	52
Figura 16. Espectros de EDS dos NNTiO ₂ produzidos por: Variação do tempo de síntese: (A) 50 h, (B) 75 h e (C) 100 h; Variação do potencial: (D) 10 V, (E) 20 V, (F) 30 V, (G) 40 V e (H) 50 V, e Tempo de tratamento térmico: (I) 60 min, (J) 90 min, (K) 120 min e (L) 150 min.	53
Figura 17. Difratoogramas de Raios X dos NNTiO ₂ produzidos pela variação do tempo de síntese: 50 h, 75 h e 100 h em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol em potencial de 25 V.	56
Figura 18. Difratoogramas de Raios X dos NNTiO ₂ produzidos pela variação do potencial: (A) 10 V, (B) 20 V, (C) 30 V, (D) 40 V e (E) 50 V em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.....	57

Figura 19. Difratoformas de Raios X dos NTTiO_2 produzidos nos tempos de tratamento térmico em: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min, em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.	59
Figura 20. Intensidades relativas dos planos referentes aos picos mais intensos da fase anatase e rutilo do TiO_2 dos eletrodos produzidos por: (A) Tempo de síntese, (B) Potencial aplicado, (C) Tempo de tratamento térmico.	61
Figura 21. Relação entre os valores calculados de DEM, DIM, TCM e DRC, dos NTTiO_2 produzidos por: (A) Variação do tempo de síntese, (B) Variação do potencial e (C) Tempo de Tratamento Térmico.	64
Figura 22. Espectros Raman dos NTTiO_2 produzidos pela variação do tempo de síntese: 50 h, 75 h e 100 h em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol em potencial de 25 V.	66
Figura 23. Espectros Raman dos NTTiO_2 produzidos pela variação do potencial: 10 V a 50 V em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.	67
Figura 24. Espectros Raman dos NTTiO_2 produzidos nos tempos de tratamento térmico em: 60 min, 90 min, 120 min e 150 min, em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.	67
Figura 25. Processos redox em meio ácido dos NTTiO_2 produzidos por: (A) Variação do tempo de síntese, (B) Variação do potencial e (C) Tempo de Tratamento Térmico.	69
Figura 26. Voltamogramas Cíclicos, sequência de tempo de síntese: (A) Ti, (B) 50 h, (C) 75 h e (D) 100 h em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol em potencial de 25 V.	72
Figura 27. Voltamogramas Cíclicos, sequência potencial: (A) 10 V, (B) 20 V, (C) 30 V, (D) 40 V e (E) 50 V em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.	73
Figura 28. Voltamogramas Cíclicos, sequência tempo de tratamento térmico: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min, em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.	74
Figura 29. Relação de I_{pa} e $v^{1/2}$, sequência tempo de síntese: (A) 50 h, (B) 75 h e (C) 100 h.	76
Figura 30. Relação de ΔE_p e Velocidade de Varredura, sequência tempo de síntese: (A) 50 h, (B) 75 h e (C) 100 h.	77
Figura 31. Relação de I_{pc} e $v^{1/2}$ para: (A) 10 V. E Relação I_{pa} e $v^{1/2}$ para: (B) 20 V, (C) 30 V, (D) 40 V, (E) 50 V, sequência potencial.	78
Figura 32. Relação de ΔE_p e Velocidade de Varredura, sequência potencial: (A) 10 V, (B) 20 V, (C) 30 V, (D) 40 V e (E) 50 V.	79
Figura 33. Relação de I_{pa} e $(V/s)^{1/2}$, sequência tempo de tratamento térmico: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min.	80
Figura 34. Relação de ΔE_p e Velocidade de Varredura, sequência tempo de tratamento térmico: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min.	81
Figura 35. Relação entre os aspectos morfológicos, estruturais e eletroquímicos dos NTTiO_2 produzidos por: (A) Variação do tempo de síntese, (B) Variação do potencial e (C) Tempo de Tratamento Térmico.	83
Figura 36. Curva de calibração do DQ.	84
Figura 37. Espectros UV/Vis da eletro-oxidação de 75 ppm de DQ nas densidades: (A) 25 mA.cm^{-2} , (B) 50 mA.cm^{-2}	86
Figura 38. Valores de Degradação do DQ: (A) Em percentual e (B) Em concentração.	86
Figura 39. Linearidade da relação $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de degradação do DQ.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Padrão de potabilidade para agrotóxicos e metabólitos que representam risco à saúde. Fonte: Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021.	20
Tabela 2. Parâmetros de célula dos polimorfos do TiO ₂ . Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2022).	29
Tabela 3. Estudos acerca da produção de NNTiO ₂ por anodização.....	34
Tabela 4. Valores médios de diâmetros internos, externos e espessura da parede dos NNTiO ₂ , produzidos pela variação do tempo de síntese: 50, 75 e 100 h em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol e potencial de 25 V.....	45
Tabela 5. Valores médios de diâmetros internos, externos e espessura da parede dos NNTiO ₂ , produzidos pela variação do potencial: 10 a 50 V em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.	47
Tabela 6. Valores médios de diâmetros internos, externos e espessura da parede dos NNTiO ₂ , produzidos pela variação de tempo de tratamento térmico: 60 a 150 min, em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol em potencial de 40 V e tempo de síntese de 75 h.	51
Tabela 7. Percentual elementar e proporção de Ti e O na superfície dos eletrodos de NNTiO ₂	54
Tabela 8. Valores de tamanho de cristalito e deformação da rede cristalina, dos NNTiO ₂ , produzidos pela variação do tempo de síntese, do potencial aplicado e do tempo de tratamento térmico.	62
Tabela 9. Valores de área ativa, sequência potencial: 10 a 50 V em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.....	73
Tabela 10. Valores de área ativa, sequência tempo de tratamento térmico: 60 a 150 min em eletrólito 0,06 mol.L ⁻¹ de NH ₄ F/Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.	75
Tabela 11. Consumo energético com variação da tensão de operação ao longo do tempo de eletro-oxidação do DQ em 25 mA.cm ⁻²	87
Tabela 12. Consumo energético com variação da tensão de operação ao longo do tempo de eletro-oxidação do DQ em 50 mA.cm ⁻²	87

LISTA SIGLAS E ABREVIATURAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

DEM – Diâmetro Externo Médio.

DIM – Diâmetro Interno Médio.

DQ – Diquat.

DRC – Deformação da Rede Cristalina.

DRX – Difração de Raios X.

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

EROS – Espécies Reativas de Oxigênio.

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura.

IARC – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer.

I_p – Corrente de Pico.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

NTTiO₂ – Nanotubos de dióxido de titânio.

POAs – Processos Oxidativos Avançados.

PEOAs – Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados.

TDAC – Dissolução Assistida pelo Campo Elétrico.

TCM – Tamanho de Cristalito Médio.

TiO₂ – Dióxido de titânio.

UFAM – Universidade Federal do Amazonas.

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

VC – Voltametria Cíclica.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2 Objetivo Específicos	14
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	15
3.1 Agroquímicos e seus Impactos Ambientais.....	15
3.1.1 Herbicida Diquat	22
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs) como Alternativas Promissoras	26
3.3 Nanotubos de Dióxido de Titânio (NTTiO ₂)	28
3.3.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	28
3.3.2 Nanotubos de TiO ₂ (NTTiO ₂)	30
3.3.3 Processo de Obtenção de NNTiO ₂ por Anodização	31
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	38
4.1 Produção dos Eletrodos	38
4.1.1 Preparo dos Substratos	38
4.1.2 Anodização Eletroquímica	38
4.1.3 Tratamento Térmico dos NNTiO ₂	39
4.2 Análises Estruturais, Morfológicas e Eletroquímicas.....	39
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.2.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	40
4.2.4 Difração de Raios X (DRX)	40
4.2.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	40
4.2.6 Voltametria Cíclica e Cinética de Reversibilidade	40
4.3 Experimentos de Eletro-oxidação do DQ em Microescala.....	42
4.3.1 Acompanhamento do Processo de Degradação do DQ em Microescala pela Técnica UV/Vis.....	42

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Produção de Eletrodos de NTTiO_2	43
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
5.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	53
5.4 Difração de Raios X (DRX).....	55
5.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman	65
5.6 Voltametria Cíclica e Cinética de Reversibilidade	68
5.7 Eletro-oxidação do DQ em Microescala.....	84
6 CONCLUSÕES	89
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

No contexto do século atual, a preservação dos recursos hídricos surge como um desafio diante do crescimento populacional, da urbanização desenfreada e das atividades industriais. A água, elemento vital para a sobrevivência humana e ecossistêmica, está cada vez mais sob pressão devido à poluição proveniente de diversas fontes, entre as quais se destacam os efluentes contaminados por herbicidas (Barizon *et al.*, 2022; Junaid *et al.*, 2023). O uso indiscriminado de herbicidas, como o Diquat, tem contribuído significativamente para a contaminação dos corpos d'água, representando uma ameaça séria à qualidade e disponibilidade da água. Nesse contexto, torna-se necessário desenvolver estratégias eficientes para o tratamento de efluentes contaminados, visando a preservação dos recursos hídricos e a mitigação dos impactos adversos na saúde humana e no meio ambiente (Hassaan; El Nemr, 2020; Peivasteh-roudsari *et al.*, 2023).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como alternativas promissoras para o tratamento de efluentes contaminados com herbicidas (Prakash *et al.*, 2024). Estes processos, que envolvem a geração de espécies reativas de oxigênio (EROs), demonstram eficácia na degradação de compostos orgânicos persistentes, como os herbicidas, representando uma evolução significativa ao complemento dos métodos convencionais de tratamento de efluentes (Hakizimana *et al.*, 2024).

O desenvolvimento de melhorias nestes processos perpassa por pesquisas que envolvam a criação de materiais avançados, otimização dos processos, e/ou combinação com outros métodos de tratamento de efluentes, visando a melhoria na eficiência de mineralização dos compostos orgânicos, diminuição da demanda química e bioquímica de oxigênio DQO/DBO, e carbono orgânico total (COT) (Roshani *et al.*, 2024).

Uma inovação no contexto dos POAs, é a aplicação de nanotubos de dióxido de titânio (NTTiO₂) produzidos por anodização eletroquímica, em processos de eletro-oxidação, uma vez que estes materiais possuem área superficial eletroquímica significativamente ampliada em comparação com formas micrométricas de TiO₂. (Huang *et al.*, 2023; Martín de Vidales *et al.*, 2023). Além disso, a geometria nanotubular facilita o transporte de carga e a difusão de espécies reativas, contribuindo para uma resposta mais rápida e eficaz durante as reações de degradação. Outro fator contribuinte é a

presença de defeitos na estrutura dos nanotubos, que atuam como sítios catalíticos adicionais (Jo *et al.*, 2023).

Com isso, é necessário explorar as propriedades físico-químicas dos NTTiO_2 , buscando-se melhoria dessas propriedades mediante investigação acerca dos parâmetros do processo de anodização, tais como tempo de síntese, potencial aplicado e tempo de tratamento térmico na produção dos nanotubos (Puga *et al.*, 2022). Assim, é importante entender como estes parâmetros podem influenciar em sua morfologia, estrutura e propriedades eletroquímicas, uma vez que estas características podem influenciar na resposta da aplicação dos NTTiO_2 em processos de eletro-oxidação (Cai *et al.*, 2019).

Diante da problemática levantada, este trabalho busca explorar e elucidar como os parâmetros de síntese, via processo de anodização, podem influenciar na morfologia, estrutura e resposta eletroquímica dos nanotubos. Buscando-se nanotubos com as melhores propriedades e respostas eletroquímicas para aplicação como eletrodos na eletro-oxidação do herbicida diquat, uma vez que não é reportado na literatura. Assim, o estudo visa a degradação eficaz do herbicida, contribuindo para a preservação dos recursos hídricos e a promoção de práticas mais sustentáveis e eficientes no tratamento de efluentes contaminados por poluentes persistentes, destacando assim, a relevância da pesquisa no contexto da preservação ambiental e na busca por soluções avançadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é produzir eletrodos de NTTiO_2 pelo processo de anodização eletroquímica para aplicação na eletro-oxidação do herbicida diquat.

2.2 Objetivo Específicos

Para que o objetivo geral deste trabalho seja alcançado, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- Estudar o processo de anodização incluindo as variações de tempo de síntese, potencial aplicado e tempo de tratamento térmico para a produção dos NTTiO_2 ;
- Caracterizar morfológica, estrutural e eletroquimicamente os NTTiO_2 produzidos;
- Descrever a influência dos parâmetros de tempo de síntese, potencial aplicado e tempo de tratamento térmico na morfologia, estrutura e resposta eletroquímica dos NTTiO_2 ;
- Aplicar o eletrodo de NTTiO_2 obtido pelos melhores parâmetros, na eletro-oxidação em microescala do herbicida diquat;
- Descrever e avaliar o processo de eficiência da eletro-oxidação do diquat em microescala.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Agroquímicos e seus Impactos Ambientais

Os agroquímicos são substâncias químicas que desempenham um papel fundamental na agricultura, visando aprimorar a produção de alimentos, controlar pragas, doenças e ervas daninhas, e também aperfeiçoar a fertilidade do solo (Manahan, 2000; Peres; Moreira; Dubois, 2003). A escala global de utilização desses agentes atinge milhões de toneladas anualmente, segundo dados do observatório “*FAOSTAT Pesticides Use*” da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), que fornece informações sobre pesticidas negociados internacionalmente, o uso total de pesticidas na agricultura em 2021 foi de 3,54 milhões de toneladas de ingredientes ativos (i.a.) (FAO, 2023).

No contexto brasileiro, os dados mais recentes acerca do consumo anual desses produtos comerciais revela que mais de 800 mil toneladas são utilizadas, equivalendo a cerca de 731,74 mil toneladas do ingrediente ativo. Dados estão compilados na figura 1, que tem como fonte o Painel de Informações sobre a Comercialização de Agrotóxicos e Afins no Brasil (Brasil, 2023).

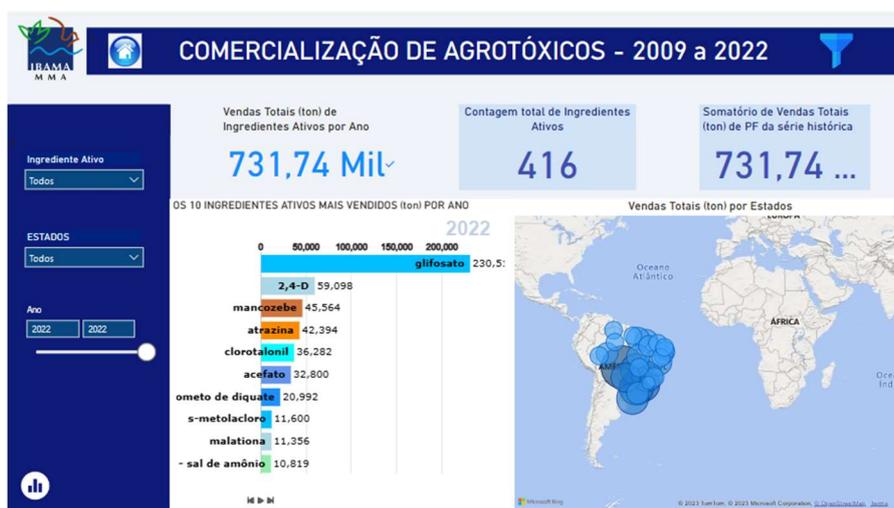


Figura 1. Comercialização de Agrotóxicos no Brasil em 2022. Fonte: Painéis de Informações de Agrotóxicos – IBAMA.

Os agroquímicos podem ser classificados em grupos de acordo com sua funcionalidade e os principais são resumidos e conceituados no quadro 1.

Quadro 1. Classificação dos agroquímicos (Manahan, 2000; Peres; Moreira; Dubois, 2003).

Pesticidas	
<i>Herbicidas:</i>	São destinados ao controle de ervas daninhas. Podem ser seletivos, visando apenas determinadas plantas, ou não seletivos, afetando uma ampla gama de plantas.
<i>Inseticidas:</i>	Projetados para controlar insetos que prejudicam as plantações. Podem ser de amplo espectro, atingindo várias espécies de insetos, ou específicos para determinadas pragas.
<i>Fungicidas:</i>	Utilizados para prevenir ou controlar o crescimento de fungos que podem danificar as plantas. Contribuem para a gestão de doenças fúngicas nas culturas.
Fertilizantes	
<i>Fertilizantes Nitrogenados:</i>	Contém nitrogênio, um nutriente essencial para o crescimento das plantas. Promovem o desenvolvimento vegetativo e aumentam a produção.
<i>Fertilizantes Fosfatados:</i>	Contém fósforo, necessário para o desenvolvimento de raízes, flores e frutos. Contribuem para a formação de moléculas de energia nas plantas.
<i>Fertilizantes Potássicos:</i>	Contém potássio, essencial para a resistência das plantas a doenças, regulação hídrica e desenvolvimento de frutos.
Reguladores de Crescimento	
<i>Citoquininas:</i>	Influenciam o desenvolvimento celular e a divisão celular.
<i>Giberelinas:</i>	Regulam o crescimento das plantas, afetando o tamanho das folhas e o comprimento dos caules.
<i>Ácido Abscísico:</i>	Controla a dormência de gemas e a abscisão de folhas.
Biorreguladores	
<i>Indutores de Resistência:</i>	Estimulam o sistema de defesa das plantas contra pragas e doenças.
<i>Elicitores:</i>	Ativam mecanismos de defesa em resposta a patógenos.
Dessecantes	
<i>Herbicidas Não-seletivos:</i>	Utilizados para dessecar e secar rapidamente plantas inteiras, sendo úteis antes da colheita.

O uso intensivo dos agroquímicos levanta preocupações significativas devido aos potenciais impactos ambientais. Dessa forma, destaca-se a urgência de compreender e mitigar os efeitos adversos, especialmente no que diz respeito à poluição hídrica e à contaminação de efluentes. Essa poluição é ressaltada no trabalho de Barizon et al., (2022), que monitoraram a contaminação da água superficial por misturas de pesticidas e os riscos para a vida aquática em uma região agrícola do Brasil, e durante o monitoramento, três herbicidas (diurona, hexazinona e tebuthiuron) e dois inseticidas (carbofurano e tiametoxam) apresentaram riscos individuais para a vida aquática. A maioria das misturas apresentou riscos mesmo quando as concentrações individuais dos pesticidas estavam abaixo dos respectivos critérios de qualidade de água (Barizon *et al.*, 2022).

A complexa interação entre os agroquímicos e os ecossistemas aquáticos têm sido objeto de intensa pesquisa, destacando a amplitude dos efeitos colaterais que transcendem as fronteiras agrícolas. Organismos sensíveis, como peixes, anfíbios e invertebrados aquáticos, são frequentemente afetados, levando a alterações na estrutura das comunidades aquáticas (Tazunoki *et al.*, 2022). A bioacumulação dessas substâncias químicas ao longo da cadeia alimentar aquática não só ameaça a sobrevivência de espécies específicas, mas também desestabiliza os ecossistemas aquáticos em sua totalidade (López-Valcárcel; del Arco; Parra, 2023).

Um dos impactos mais diretos é a toxicidade para organismos aquáticos. Pesticidas, projetados para eliminar pragas, muitas vezes atingem não apenas os alvos desejados. Essa exposição direta pode levar a mortes em massa e desequilíbrios nas populações aquáticas, assim como elucidam os estudos de López-Valcárcel e colaboradores (2023). Neste trabalho, os autores demonstram que a exposição à agroquímicos prejudica a capacidade do zooplâncton de enfrentar os futuros desafios das mudanças globais, uma vez que os experimentos evidenciaram que os agroquímicos induziram a vulnerabilidade populacional do zooplâncton, resultando em maior sensibilidade a novos estressores (inanição, maior temperatura e salinidade), fatores que já são sentidos atualmente devidos às mudanças climáticas (López-Valcárcel; del Arco; Parra, 2023).

No estudo de revisão publicado por Lopes e colaboradores (2022), os autores ressaltaram os efeitos negativos do herbicida glifosato e suas formulações no comportamento de peixes em diferentes estágios de vida. Dentre as considerações

observadas pelos autores, é destacado que o aumento de espécies reativas de oxigênio (EROS) derivadas do glifosato e a inibição das atividades antioxidantes levam à oxidação e degeneração das membranas celulares dos peixes, além disso, um aumento nos níveis de cortisol em resposta à essa exposição ao herbicida, pode alterar a produção de hormônios sexuais, interferindo na produção de gametas e, conseqüentemente, na quantidade e qualidade da prole (Lopes; Moraes; Martins, 2022).

Em um estudo publicado por Ramya e colaboradores (2023), os autores avaliaram a exposição aguda a pesticidas sintéticos e organoquímicos na regulação do metabolismo iônico (Na^+ , Ca^{2+} , P) de bagres de água doce da espécie *Mystus keletius*. Os peixes foram expostos a concentrações subletais (mg.L^{-1}) de pesticidas selecionados por um período de 7, 14, 21 e 28 dias (Ramya *et al.*, 2023). Os resultados indicaram que os pesticidas químicos (Impala e Ekalux), provocaram efeitos tóxicos adversos em tecidos selecionados em comparação com o pesticida organoquímico (Neemstar) testado. Concluído pelos autores que pesticidas orgânicos podem ser preferidos para a aplicação em campos de arroz considerando aspectos de segurança.

No estudo publicado por Ahmed *et al.*, (2023), os autores investigaram alterações induzidas por duas concentrações ambientalmente relevantes e muito baixas ($6,56$ e $13,13 \mu\text{g.L}^{-1}$) nas brânquias do “peixe-zebra”, pelo inseticida dimoxistrobina da classe das estrobilurinas, sendo este inseticida recentemente adicionado à 3ª Lista de Observação da Comissão Europeia, devido a dados disponíveis que indicam um potencial risco significativo para as espécies aquáticas (Ahmed *et al.*, 2023). Na investigação dos autores, o resultado mais relevante expressa que as concentrações estudadas do inseticida, induziram modificações na morfologia e ultraestrutura das brânquias dos peixes, diminuindo a superfície disponível para a troca gasosa. Além disso, foi constatado que esse fungicida prejudica a expressão de enzimas-chave associadas à regulação osmótica e ácido-base, assim como à resposta defensiva contra o estresse oxidativo (Ahmed *et al.*, 2023).

Em um estudo de revisão publicado por Ribeiro *et al.*, (2022), os autores evidenciaram que os limites estabelecidos no Brasil para herbicidas como atrazina e glifosato são de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $500 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, no entanto os autores ressaltam que espécies de peixes da região Neotropical expostas a essas concentrações podem apresentar alterações morfológicas e fisiológicas em diferentes órgãos, o que vai em

desencontro com perspectivas de conservação de espécies de peixes na região (Ribeiro *et al.*, 2022).

Outra consequência da interação dos agroquímicos em ambientes aquáticos, envolve efeitos sinérgicos decorrentes da interação com outros poluentes emergentes, como é o caso da interação dos agroquímicos com micro e nanoplásticos (MNPs) (Junaid *et al.*, 2023). Os (MNPs) estabelecem interações com pesticidas através de mecanismos de adsorção e desorção, demandando uma análise mais aprofundada devido ao papel que essa relação desempenha na modificação do transporte ambiental, destino, disponibilidade biológica e toxicidade ambiental (Junaid *et al.*, 2023).

No contexto de impactos na saúde humana, a ingestão de água contaminada por agroquímico, pode estar associada a diversos problemas de saúde, incluindo distúrbios gastrointestinais, doenças neurológicas, efeitos carcinogênicos e distúrbios hormonais (ANVISA, 2018). Além disso, a presença de resíduos de agroquímicos na água pode resultar em efeitos crônicos, pois as substâncias podem se acumular ao longo do tempo no organismo humano (ANVISA, 2018). Populações que dependem diretamente de fontes hídricas contaminadas para consumo estão particularmente em risco. O Quadro 2 apresenta possíveis relações entre alguns ingredientes ativos amplamente utilizados no Brasil e o câncer. Essas relações são baseadas em avaliações da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC).

Quadro 2. Lista de ingredientes ativos de grande consumo no Brasil com autorização da Anvisa. Fonte: Instituto Nacional de Câncer – INCA.

NOME CAS Nº	GRUPO	CLASSIFICAÇÃO TOXICOLÓGICA (ANVISA)	CLASSIFICAÇÃO DA CARCINOGENICIDADE		RELAÇÃO COM CÂNCER
			IARC	USEPA	
2,4-D 94-75-7	Herbicida	Classe I Extremamente tóxico	Grupo 2B: Possivelmente carcinogênico para Humanos	-	Pele, Cavidade nasal, sinusal, nasofaringe, orofaringe, laringe
ACEFATO 30560-19-1	Inseticida	Classe III Medianamente Tóxico	ND	Possível carcinogênico para humanos	Leucemias, Linfomas não Hodgkin, pâncreas
ATRAZINA 1912-24-9	Herbicida	Classe III Medianamente tóxico	Grupo 3: Não é classificável para carcinogenicidade em humanos	-	Linfomas não Hodgkin

CLORPIRIFÓS 2921-88-2	Inseticida	Classe II Altamente Tóxico	ND	Ausência de carcinogenicidade para seres humanos.	Leucemias, Linfomas não Hodgkin, pâncreas
DIAZINONA 333-41-5	Inseticida	Classe II Altamente Tóxico	Grupo 2A: Provavelmente carcinogênico para Humanos	-	Leucemias, Linfomas não Hodgkin, câncer de pulmão
DIURON 330-54-1	Herbicida	Classe III Medianamente Tóxico	ND	Provavelmente carcinogênico para Humanos	Neoplasia (sem localização definida)
GLIFOSATO 1071-83-6	Herbicida	Classe IV Pouco tóxico	Grupo 2A: Provavelmente carcinogênico para Humanos	-	Linfomas não Hodgkin
MALATIONA 121-75-5	Inseticida	Classe III Medianamente Tóxico	Grupo 2A: Provavelmente carcinogênico para Humanos	Linfomas não Hodgkin, câncer de próstata.	-
MANCOZEBE 8018-01-7	Fungicida	Classe III	Grupo 3: Não é classificável para carcinogenicidade em humanos	-	Linfomas não Hodgkin
METOMIL 16752-77-5	Inseticida	Classe I Extremamente Tóxico	ND	Ausência de carcinogenicidade para seres humanos	-

Legenda: ND – Não Definido.

Para avaliar os potenciais impactos na saúde humana relacionados à qualidade da água para consumo, é possível recorrer aos critérios gerais estabelecidos pela Comunidade Europeia. Nesse contexto, os limites são estabelecidos em 0,1 µg.L⁻¹ para cada agroquímico e 0,5 µg.L⁻¹ para o conjunto de agroquímicos identificados (Moraes, 2019). Outra métrica de risco envolve os valores máximos permitidos (VMP) conforme mostrados na tabela 1 da Portaria GM/MS N° 888/2021 do Ministério da Saúde do Brasil.

Tabela 1. Padrão de potabilidade para agrotóxicos e metabólitos que representam risco à saúde. Fonte: Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021.

Parâmetro	CAS(1)	Unidade	VMP(2)
2,4 D	94-75-7	µg/L	30
Alacloro	15972-60-8	µg/L	20
Aldicarbe + Aldicarbesulfona	116-06-3 (aldicarbe)		
+Aldicarbesulfóxido	1646-88-4(aldicarbesulfona)	µg/L	10
	1646-87-3 (aldicarbe sulfóxido)		
Aldrin + Dieldrin	309-00-2 (aldrin)	µg/L	0,03
	60-57-1 (dieldrin)		
Ametrina	834-12-8	µg/L	60

	1912-24-9 (Atrazina)		
Atrazina +	6190-65-4 (Deetil-Atrazina - Dea)		
S-Clorotriazinas (Deetil-Atrazina - Dea,	1007-28-9 (Deisopropil-Atrazina -	µg/L	2,0
Deisopropil-Atrazina - Dia e	Dia)		
Diaminoclorotriazina -Dact)	3397-62-4 (Diaminoclorotriazina -		
	Dact)		
Carbendazim	10605-21-7	µg/L	120
Carbofurano	1563-66-2	µg/L	7
Ciproconazol	94361-06-5	µg/L	30
Clordano	5103-74-2	µg/L	0,2
Clortalonil	1897-45-6	µg/L	45
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	2921-88-2 (clorpirifós)	µg/L	30,0
	5598-15-2 (clorpirifósoxon)		
	50-29-3 (p,p'-DDT)		
DDT+DDD+DDE	72-54-8 (p,p'-DDD)	µg/L	1
	72-55-9 (p,p'-DDE)		
Difenoconazol	119446-68-3	µg/L	30
Dimetoato +	60-51-5 (Dimetoato)		
ometoato	1113-02-6 (Ometoato)	µg/L	1,2
Diuron	330-54-1	µg/L	20
Epoxiconazol	135319-73-2	µg/L	60
Fipronil	120068-37-3	µg/L	1,2
Flutriafol	76674-21-0	µg/L	30
Glifosato + AMPA	1071-83-6 (glifosato)	µg/L	500
	1066-51-9 (AMPA)		
Hidroxi-Atrazina	2163-68-0	µg/L	120,0
Lindano (gama HCH)	58-89-9	µg/L	2
Malationa	121-75-5	µg/L	60
Mancozebe +	8018-01-7 (Mancozebe)		
ETU	96-45-7 (Ampa)	µg/L	8
Metamidofós +	10265-92-6 (Metamidofós)		
Acefato	30560-19-1 (Acefato)	µg/L	7
Metolaclo	51218-45-2	µg/L	10
Metribuzim	21087-64-9	µg/L	25
Molinato	2212-67-1	µg/L	6
Paraquate	4685-14-7	µg/L	13
Picloram	1918-02-1	µg/L	60
Profenofós	41198-08-7	µg/L	0,3
Propargito	2312-35-8	µg/L	30
Protioconazol +	178928-70-6 (Protioconazol)		
ProticonazolDestio	120983-64-4 (ProticonazolDestio)	µg/L	3
Simazina	122-34-9	µg/L	2
Tebuconazol	107534-96-3	µg/L	180
Terbufós	13071-79-9	µg/L	1,2
Tiametoxam	153719-23-4	µg/L	36
Tiodicarbe	59669-26-0	µg/L	90
Tiram	137-26-8	µg/L	6
Trifluralina	1582-09-8	µg/L	20

Legenda: CAS (1) é o número de referência de compostos e substâncias químicas adotado pelo Chemical Abstract Service.

Os impactos ambientais relacionados a poluição da água por agroquímicos refletem-se na saúde humana, como discutidos anteriormente. Outra questão relevante nesse contexto, são os efeitos toxicológicos associados, sendo a desregulação endócrina (DE) um deles. Um estudo levantado por Horak e colaboradores (2021), buscaram discutir a ocorrência de agroquímicos nos sistemas de água doce da África do Sul e o seu

papel disruptivo endócrino com base em publicações revisadas por pares desde 2011 (Horak; Horn; Pieters, 2021).

A Sociedade Americana de Endocrinologia (American Endocrine Society) refere-se aos EDCs, ou Disruptores Endócrinos, como contaminantes ambientais que têm a capacidade de interferir ou perturbar o funcionamento normal do sistema hormonal (de Oliveira Santos *et al.*, 2023; Peivasteh-roudsari *et al.*, 2023). Quando expostos a EDCs, os receptores hormonais podem ser afetados, causando disfunções no equilíbrio hormonal e potencialmente resultando em uma série de impactos na saúde, como problemas reprodutivos, distúrbios metabólicos e outras condições relacionadas ao sistema endócrino (Thacharodi *et al.*, 2023).

3.1.1 Herbicida Diquat

Dentre os vários agroquímicos, o herbicida diquat é amplamente utilizado na agricultura para o controle de ervas daninhas (Manahan, 2000). É conhecido por sua eficácia no controle de plantas aquáticas e terrestres, sendo usado em uma variedade de culturas, como arroz, batata, algodão e frutas (Baldwin *et al.*, 1975; Taguchi *et al.*, 1998). A substância ativa no diquat é o dibrometo de diquat (1,1'-ethylene-2,2'-bipyridylium) de nome IUPAC: 6,7-dihydrodipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazine-5,8-di-ium, sua estrutura química é mostrada na figura 2 (Budde, 1996; Hassaan; El Nemr, 2020).

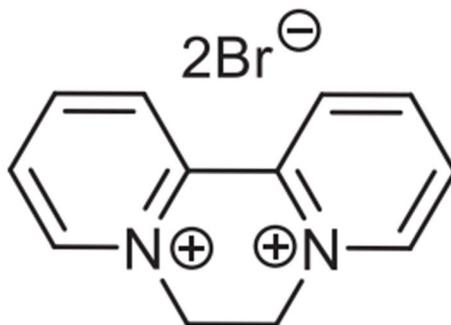


Figura 2. Estrutura química do dibrometo de diquat. Fonte: (Hassaan; El Nemr, 2020).

A principais características físico-químicas do diquat são pressão de vapor $1,3 \times 10^{-5}$ Pa (25°), solubilidade em água em pH 7,2 a 20°C de 718 g.L⁻¹. Seu mecanismo de ação nas plantas, envolve a inibição da fotossíntese no fotosistema I, pela interferência na transferência de elétrons no complexo PSI, causando a formação de radicais livres tóxicos que danificam as células vegetais e inibem a fotossíntese (Baldwin *et al.*, 1975; Stancliffe; Pirie, 1971). Isso pode levar à redução na produção de NADPH (fosfato de

dinucleotídeo de nicotinamida-adenina) e, conseqüentemente, afetar a síntese de glicose (Baldwin *et al.*, 1975; Stancliffe; Pirie, 1971).

Este herbicida é pertencente ao grupo químico bupiridílio, que atua como um agente dessecante. Isso significa que o diquat age rapidamente, desidratando e matando as células vegetais em contato (Hassaan; El Nemr, 2020; Widhiastuti; Rajendram; Pramanik, 2023). Esse modo de ação rápido faz do diquat uma opção popular para o controle de plantas daninhas em áreas onde a rápida dessecação das plantas é necessária, como na colheita de culturas como o algodão. O diquat é frequentemente utilizado em formulações de herbicidas de contato, o que significa que o produto deve entrar em contato direto com as plantas para ser eficaz (Hassaan; El Nemr, 2020; Widhiastuti; Rajendram; Pramanik, 2023).

No Brasil, o uso do herbicida diquat ganhou relevância após a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), proibir o paraquate em 2020 por meio da Resolução 177/17 (Brasil, 2017). O paraquate, conhecido por seu amplo espectro de ação no controle de ervas daninhas, foi amplamente utilizado, mas seu uso foi associado a graves riscos à saúde, como câncer (Brasil, 2017). Com a retirada do paraquate do mercado, o diquat rapidamente se estabeleceu como o substituto mais adequado, resultando em um aumento expressivo na demanda. Em 2022, de acordo com dados do Painel de Informações sobre a Comercialização de Agrotóxicos e Afins no Brasil, as importações de diquat no Brasil dispararam, alcançando mais de 20 mil toneladas de ingrediente ativo (Brasil, 2023).

Em relação aos efeitos na saúde humana, estudos têm associado a exposição ao diquat a efeitos tóxicos. O contato direto ou a inalação do herbicida pode causar irritação na pele, olhos e sistema respiratório (Huang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2019). Além disso, existem evidências de que a exposição crônica ao diquat pode estar relacionada a problemas mais sérios, como distúrbios respiratórios, danos ao sistema nervoso e até mesmo o desenvolvimento de doenças crônicas, já tendo sido detectados em alguns órgãos humanos e de animais, como cérebro, pulmão, fígado e rim (Hassaan; El Nemr, 2020; Huang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2019).

Em um estudo publicado em 2022, os pesquisadores Zhou e Lu investigaram uma correlação entre a lesão aguda no sistema nervoso central e falência circulatória em 50 casos de envenenamento por diquat (Zhou; Lu, 2022). Em estudos preliminares, os pesquisadores confirmaram uma correlação positiva entre a concentração plasmática

inicial de diquat (Cp1) e a mortalidade em pacientes com envenenamento agudo pelo herbicida. Como consideração final, foi verificado que a principal causa de aumento da mortalidade em pacientes com envenenamento agudo é a falência circulatória refratária, e a segunda é a lesão do sistema nervoso central, na região do tronco encefálico (Zhou; Lu, 2022).

Um estudo publicado por Choi, Park e Koh (2018), os pesquisadores investigaram *in vitro* os mecanismos pelos quais as respostas inflamatórias contribuem para a apoptose em células PC12 expostas ao diquat (Choi; Park; Koh, 2018). E dentre os resultados elucidados pelos autores destaca-se o fato de que o diquat induziu o processo de apoptose, ou seja, a morte celular programada, sendo que a exposição resultou na produção de espécies reativas de oxigênio (EROs), e o antioxidante N-acetil-cisteína atenuou a citotoxicidade das vias da caspase-3 (Choi; Park; Koh, 2018). Esses resultados demonstram que a apoptose induzida pelo diquat está envolvida na disfunção mitocondrial por meio da produção de EROs (Choi; Park; Koh, 2018).

No contexto ambiental, por se tratar de um Poluente Orgânico Persistente (POP), quando disposto inadequadamente em corpos hídricos, por contaminação de efluentes ou lixiviação, o diquat pode persistir na água por algum tempo. Isso ocorre devido a sua capacidade de se ligar a partículas sólidas presentes na água ou no sedimento (Hassaan; El Nemr, 2020; Okoro *et al.*, 2022). Processo conhecido como adsorção, e pode retardar a remoção do diquat da água, aumentando sua permanência no ambiente aquático (Okoro *et al.*, 2022). Dependendo das condições ambientais, isso pode prolongar a exposição dos organismos aquáticos ao herbicida, podendo gerar efeitos tóxicos diretos ou indiretos sobre os peixes, incluindo a redução das fontes de alimento (algas e plâncton), mudanças nos hábitos alimentares e deterioração da qualidade do habitat aquático, e por conseguinte afetar tudo o que a isto a está atrelado, inclusive ao ser humano (El-nahhal; El-nahhal, 2021; Uematsu *et al.*, 2021)

O tratamento e a remediação da água contaminada por herbicidas são questões cruciais para a preservação da qualidade da água e a saúde ambiental, sendo uma necessidade no cenário global contemporâneo, onde a escassez de água potável e os efeitos das mudanças climáticas, reforçam cada vez mais a necessidade de preservação dos recursos hídricos (Hassaan; El Nemr, 2020; Tongur; Ayranci, 2021). Assim, algumas pesquisas recentes veem sendo discutidas como alternativas para a remediação de águas

contaminadas com herbicidas, no entanto, poucas contribuições científicas especificamente para o herbicida diquat são reportadas na literatura.

Trabalhos como o realizado por Shibin e colaboradores (2015), exploraram a degradação fotocatalítica solar de baixas quantidades do herbicida diquat em água, na presença do catalisador ZnO, que demonstrou ser um fotocatalisador eficiente na descontaminação da água sob a luz solar, sugerindo seu potencial para alcançar simultaneamente a captação de energia solar e o tratamento de águas residuais (Shibin; Yesodharan; Yesodharan, 2015).

Na pesquisa de Duman et al., (2019), os autores demonstraram que adsorventes à base de nanotubos de carbono de parede múltipla oxidados (OMWCNT) com propriedade não magnética, e nanocompósitos OMWCNT-Fe₃O₄ e OMWCNT-*k*-carragena-Fe₃O₄ com propriedade magnética, apresentaram alto desempenho de adsorção para a remoção de herbicida diquat em meio aquoso (Duman *et al.*, 2019).

Outro estudo publicado por Tongur e Ayranci (2021), investigaram a remoção do diquat em meio aquoso pela técnica de adsorção e eletrossorção em tecido de carvão ativado (ACC), sendo obtido um percentual de remoção de 45,9% apenas com a adsorção e potencializada para 98% com a combinação com a eletrossorção (Tongur; Ayranci, 2021).

No trabalho de Kumari e colaboradores (2019), a remoção do diquat foi investigada em meio aquoso por nanoadsorventes, sendo demonstrado que as nanopartículas de magnetita modificadas com 4-sulfonatocalix[8]areno, exibiram alta eficiência de adsorção para o herbicida. Ainda segundo os autores, avaliaram os efeitos do tempo de contato, quantidade de dosagem e temperatura no processo de adsorção (Kumari *et al.*, 2019).

Em um estudo publicado por Valenzuela e colaboradores (2017), é relatado pela primeira vez na literatura a degradação eletroquímica do herbicida diquat em meio aquoso, utilizando eletrodos de diamante dopado com boro (DDB), como anodos. Os resultados apresentados pelos autores, elucidam uma remoção de 98% e quase 100% do diquat em células eletroquímicas do tipo H (dividida) e não dividida (tipo Condiacell®), respectivamente. Os autores, relataram uma remoção em torno de 80% de carbono orgânico total (COT) e da demanda química de oxigênio (DQO) (Valenzuela; Vasquez-medrano; Prato-garcia, 2017).

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs) como Alternativas Promissoras

No contexto de tratamento do água e efluentes contaminados por poluentes orgânicos persistentes, nas últimas décadas, alternativas promissoras têm surgido como soluções para minimizar esta questão. Ações resultantes do desenvolvimento industrial e tecnológico que vivenciamos no século atual (Prakash *et al.*, 2024; Vinayagam *et al.*, 2024).

Dentre as formas de tratamento que veem sendo estudadas, os POAs têm emergido como alternativas promissoras e eficazes para o tratamento de águas e efluentes contaminados (Sun *et al.*, 2024). Uma das principais vantagens dos POAs é a capacidade de realizar a oxidação direcionada na degradação de contaminantes, resultando na formação de produtos finais menos tóxicos e mais facilmente tratáveis, além da capacidade de degradar uma ampla gama de contaminantes, o que confere aos POAs uma versatilidade no contexto do tratamento de efluentes complexos (Sun *et al.*, 2024; Vinayagam *et al.*, 2024).

Nos POAs, o uso de agentes oxidantes como ozônio, peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila permite a quebra eficiente de moléculas complexas, contribuindo para a redução da carga poluente (Vinayagam *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2024). Assim, a importância dos POAs, reside na capacidade de eliminar uma ampla variedade de poluentes, incluindo compostos orgânicos persistentes como agroquímicos (Giron-Navarro *et al.*, 2023; Hatzisymeon *et al.*, 2023; Jos *et al.*, 2022), produtos farmacêuticos (Gong *et al.*, 2023; Papac *et al.*, 2023; Sivaranjani *et al.*, 2023), corantes (Bhuyan, 2024; Dindar, 2023; Koliai *et al.*, 2024) e outras substâncias tóxicas (Su; Cai, 2024), que podem representar desafios significativos para a qualidade da água e a saúde ambiental.

Os POAs também se destacam pela capacidade de tratar água contaminada com poluentes persistentes de forma mais rápida e eficiente em comparação com métodos convencionais. A rápida taxa de degradação de poluentes proporciona benefícios tanto em termos de tempo de tratamento quanto na redução do consumo de produtos químicos, otimizando os custos operacionais (Prakash *et al.*, 2024; Sun *et al.*, 2024).

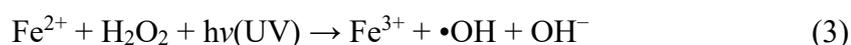
Dentre os principais POAs aplicados no tratamento de efluentes, destacam-se:

- **Processo Fenton:** A oxidação dos compostos orgânicos ocorre por meio de reações simultâneas utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e íons de Fe²⁺ como

catalisadores (Clausi *et al.*, 2023; Giron-Navarro *et al.*, 2023). Os íons de ferro desempenham um papel importante na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), essenciais para a oxidação eficiente dos compostos orgânicos. As reações envolvidas, são mostradas nas equações 1 e 2, a seguir (Clausi *et al.*, 2023; Giron-Navarro *et al.*, 2023):



- **Processo Fotofenton:** Neste POA, o ferro é ativado pela luz ultravioleta (*UV*), além de H_2O_2 (equação 3). A luz *UV* fornece a energia necessária para promover a reação de Fenton. Isso aumenta a eficiência do processo, tornando-o mais rápido e mais eficaz em comparação com o processo Fenton convencional (Clausi *et al.*, 2023; Giron-Navarro *et al.*, 2023). A vantagem do Fotofenton é a capacidade de degradação de poluentes orgânicos mesmo em baixas concentrações de íons ferrosos, tornando-o útil em condições ambientais mais amplas (Clausi *et al.*, 2023; Giron-Navarro *et al.*, 2023).



- **Processos sonoquímicos:** Envolvem a combinação de processos oxidativos avançados (POAs) com a sonoquímica, essa técnica utiliza ondas ultrassônicas para gerar cavitação em líquidos (Hadi; Rao; Reddy, 2023). A cavitação é o fenômeno em que bolhas microscópicas são formadas e, em seguida, colapsam, gerando condições físicas e químicas extremas, como altas temperaturas e pressões localizadas (Hadi; Rao; Reddy, 2023). No contexto de POA sonoquímico, as ondas ultrassônicas podem gerar radicais livres e espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são altamente oxidantes (Hadi; Rao; Reddy, 2023).
- **Processos eletroquímicos:** são técnicas que utilizam reações de oxidação eletroquímica para degradar compostos orgânicos presentes em águas contaminadas (Roshani *et al.*, 2024). Esse método é uma abordagem avançada para o tratamento de águas residuais, neste caso, levando a denominação de PEOAs (Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados), em que há a utilização de corrente elétrica para promover reações químicas. A principal ideia por trás dos processos eletroquímicos, é a geração *in situ* de espécies oxidantes altamente

reativas, como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (Hakizimana *et al.*, 2024; Yan *et al.*, 2024). Comumente, os PEOAs são realizados em células eletroquímicas e/ou reatores eletroquímicos, onde os eletrodos, que são os condutores eletrônicos, promovem as trocas eletrônicas entre a interface e o condutor iônico, ocorrendo assim, reações redox que levam à formação de espécies oxidantes. Os eletrodos podem ser feitos de materiais como platina, DDB, grafite, óxidos de metais, entre outros (Hakizimana *et al.*, 2024; Yan *et al.*, 2024).

3.3 Nanotubos de Dióxido de Titânio (NTTiO₂)

3.3.1 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O titânio (Ti) é metal de transição de cor cinza prateada, resistente a corrosão e oxidação, sendo assim um elemento químico de suma importância para o desenvolvimento científico e tecnológico. Suas propriedades físico-químicas lhe garantem importantes aplicações nas áreas de ciências dos materiais (Khoshaim *et al.*, 2022; Płacheta *et al.*, 2022; Traciak; Sobczak; Żyła, 2023), saúde (Cheranmadevi *et al.*, 2022; D'Agostino *et al.*, 2022; Qi *et al.*, 2023) e meio ambiente (Abd Rahman *et al.*, 2023; Peñas-Garzón *et al.*, 2023). Devido à baixa toxicidade, o material tem sido estudado nas áreas da saúde como em implantes, próteses dentárias e procedimentos ortopédicos (Gummadi; Alanka, 2023; Jiang *et al.*, 2023; Yuan *et al.*, 2021).

Quando na forma de dióxido de titânio (TiO₂) se apresenta como um ótimo semicondutor do tipo n, possuindo um band gap estimado entre 3,0 e 3,2 eV, e suas propriedades fotocatalíticas têm sido estudadas para a fotodegradação de poluentes orgânicos e inorgânicos (Liu *et al.*, 2023; Pechishcheva *et al.*, 2023), bem como aplicação em células solares (Aboulouard *et al.*, 2020; Lv; Chen; Huang, 2019).

O TiO₂, é um composto químico de coloração branca, que pode um ser encontrado na natureza cristalizado em suas principais formas estruturais polimorfos: rutilo, anatase e brookita (Weppner, 2012). Sendo essas estruturas diferenciadas apenas pela forma como se orientam espacialmente os octaedros que compõem a rede cristalina do TiO₂, o que confere materiais com diferentes características e aplicações (Dubey; Krishnamurthy; Singh, 2019). A célula unitária dos polimorfos do TiO₂ pode ser observada na figura 3.

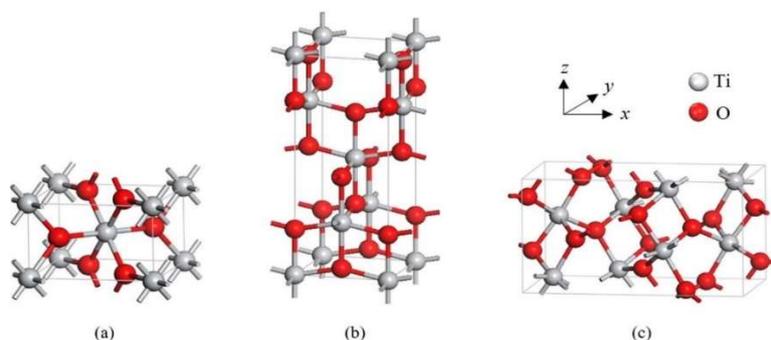


Figura 3. A célula unitária do TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita. Fonte: (Samat *et al.*, 2016).

Estudos mostram que a estrutura mais estável termodinamicamente é o rutilo, e a estrutura anatase é a mais reativa (Bickley *et al.*, 2023; Wang, Y. *et al.*, 2022). A fase anatase do TiO_2 (figura 3b) possui uma estrutura tetragonal, e a disposição de seus átomos de Ti e O na rede cristalina convém um maior aprisionamento dos elétrons, devido aos centros de íons trivalentes de titânio (Ti^{3+}) (Wang, Y. *et al.*, 2022). Resultando numa maior capacidade fotocatalítica e reatividade química, além de possuir uma maior área superficial ativa em relação a fase rutilo, fatores que refletem e derivam as aplicações da fase anatase do TiO_2 , principalmente em células solares, fotocatalise e sensores eletroquímicos.

A fase rutilo do TiO_2 , possui uma estrutura tetragonal mais densa e estável termodinamicamente. Dessa forma, suas aplicações são voltadas para materiais que requeiram alta resistência mecânica, como em cerâmicas e revestimentos (Balamurugan *et al.*, 2022; Wang, Y. *et al.*, 2022). Já a fase brookita é a menos comum do TiO_2 , apresentando uma estrutura cristalina ortorrômbica. Esta fase apresenta propriedades semelhantes às fases anatase e rutilo, no entanto é pouco estudada devido à sua baixa ocorrência natural (Zerjav *et al.*, 2022). Na tabela 2, é mostrado um comparativo dos parâmetros de célula dos polimorfos anatase, rutilo e brookita.

Tabela 2. Parâmetros de célula dos polimorfos do TiO_2 . Fonte: Adaptado de (WANG *et al.*, 2022).

Estrutura	Sistema cristalino	Grupo de espaço	Parâmetro de rede	Densidade (g/cm^3)
Anatase	Tetragonal	I41/amd	$a = b = 0,379 \text{ nm}$, $c = 0,951 \text{ nm}$	3,89
Rutilo	Tetragonal	P42/mnm	$a = b = 0,459 \text{ nm}$, $c = 0,296 \text{ nm}$	4,25
Brookita	Ortorrômbica	Pbca	$a = 0,917 \text{ nm}$, $b = 0,546 \text{ nm}$, $c = 0,514 \text{ nm}$	4,13

Alguns estudos como o de Balamurugan e colaboradores (2022), buscaram sintetizar proporções das fases mistas de anatase e rutilo, de forma a evidenciar que é possível alterar a proporção de peso das fases anatase e rutilo variando-se os parâmetros de síntese, a depender do método de obtenção (Balamurugan *et al.*, 2022).

3.3.2 Nanotubos de TiO₂ (NTTiO₂)

NTTiO₂ crescidos em substratos de titânio têm sido amplamente estudados, uma vez que estando na disposição de nanotubos, as suas aplicações podem ser potencializadas devido ao aumento da área superficial do material, tendo uma maior relação superfície-volume, o que resulta em propriedades diferentes das do TiO₂. (Alijani *et al.*, 2021; Huang *et al.*, 2019; Motola *et al.*, 2020). Os NTTiO₂ são estruturas cilíndricas ocas com diâmetro na escala nanométrica, compostas por átomos de titânio e oxigênio.

A produção de uma camada de nanotubos na superfície do TiO₂ pode ser usada para ajustar essas propriedades, como a área superficial, a porosidade, a reatividade e a capacidade de absorção de luz, além de apresentar propriedades elétricas e mecânicas, que os tornam materiais úteis a uma gama de inúmeras e promissoras aplicações, tais como sensores (Ahmed; Korany; Khalil, 2020; Lan *et al.*, 2023; Rodríguez; Perillo, 2023), células solares (Hamdani *et al.*, 2022; Haryński *et al.*, 2023; Suharyadi *et al.*, 2023), baterias (Vincent; Kowalski, 2023; Zhang; Li; Wang, 2023), dispositivos optoeletrônicos (Abdelkarim *et al.*, 2022; Patra; Das; Chatterjee, 2023).

A produção de NTTiO₂ requer métodos de síntese específicos, baseados em parâmetros físico-químicos. Esses estudos visam demonstrar a eficácia das sínteses, a influência da modificação dos parâmetros de obtenção e substratos, a caracterização dos materiais obtidos e, principalmente, suas aplicações. Atualmente, as principais formas de se obter os NTTiO₂ são pelos métodos de anodização eletroquímica (Maia; Paschoal; Braga, 2022; Yoo; Lee, 2023; Zakir *et al.*, 2023), sol-gel (Nachit *et al.*, 2022; Riadi *et al.*, 2021; Sadek *et al.*, 2022), e hidrotérmico (Lu; Yue; Peng, 2022; Manisha; Kumar; Kumar Sharma, 2021; Patra; Das; Chatterjee, 2023).

O controle dos parâmetros físico-químicos são fundamentais na obtenção dos nanotubos, pois estes garantirão as características intrínsecas dos materiais formados de tal maneira que estes irão gerar materiais com estruturas, propriedades e aplicações distintas (Lu; Yue; Peng, 2022; Zakir *et al.*, 2023). O método sol-gel envolve a hidrólise de precursores de titânio em solução, seguida pela polimerização para formar uma rede

tridimensional de óxido de titânio, sendo um método que pode ser conduzido a baixas temperaturas e pressão, podendo por este se controlar bem propriedades do material nanoestruturado formado, como morfologia e tamanho dos nanotubos (Riadi *et al.*, 2021; Sadek *et al.*, 2022).

No método hidrotérmico uma solução precursora contendo sais de titânio e um agente alcalino é submetida a altas temperaturas e pressões em um recipiente fechado. O processo hidrotermal permite a obtenção de nanotubos de TiO₂ com alta pureza, alta cristalinidade e tamanho uniforme, no entanto requer condições específicas, tais como altas pressões e temperaturas acima de 100°C para a obtenção dos nanotubos. A síntese por essa rota pode ser reproduzida em escala industrial (Manisha; Kumar; Kumar Sharma, 2021; Patra; Das; Chatterjee, 2023).

A obtenção dos NTTiO₂ por anodização eletroquímica é considerado um método promissor para produzir os nanotubos, tendo em vista que é um processo rápido e barato, sendo possível controlar bem as características dimensionais do material pretendido (Manisha; Kumar, 2021; Puga *et al.*, 2022; Qian *et al.*, 2022). Dependendo dos parâmetros experimentais adotados para a síntese (solução, tempo, tensão e temperatura) em que a anodização é realizada (Li *et al.*, 2023; Qian *et al.*, 2022; Zakir *et al.*, 2023), a estrutura do material é afetada ao final do processo, principalmente a geometria e a estrutura cristalina dos nanotubos, que podem ser determinadas por seu comprimento, tamanho de poro, rugosidade, espessura da parede e espaçamento entre nanotubos (Maia; Paschoal; Braga, 2022; Zakir *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2023). Este método de obtenção também propicia reprodutibilidade das propriedades dos nanotubos de TiO₂.

3.3.3 Processo de Obtenção de NTTiO₂ por Anodização

O processo de anodização consiste em depositar sobre uma superfície metálica, neste caso o substrato de Ti, uma camada altamente organizada de óxido, sendo este um processo eletrolítico (Alijani *et al.*, 2021; Motola *et al.*, 2020). Com uma fonte de alimentação, uma tensão elétrica é aplicada entre o ânodo e o cátodo, induzindo uma corrente elétrica a fluir do cátodo ao ânodo através da célula eletroquímica (Puga *et al.*, 2022). A anodização ocorre no ânodo (substrato de titânio), onde ocorrem reações eletroquímicas que levam à formação dos nanotubos de TiO₂. No cátodo, é conectado o eletrodo negativo, que geralmente pode ser uma placa ou bastão de platina, ou também

grafeno, sendo necessário que o material que forma o eletrodo negativo não reaja na anodização (Hou; Lund; Li, 2022), este processo é ilustrado na figura 4.

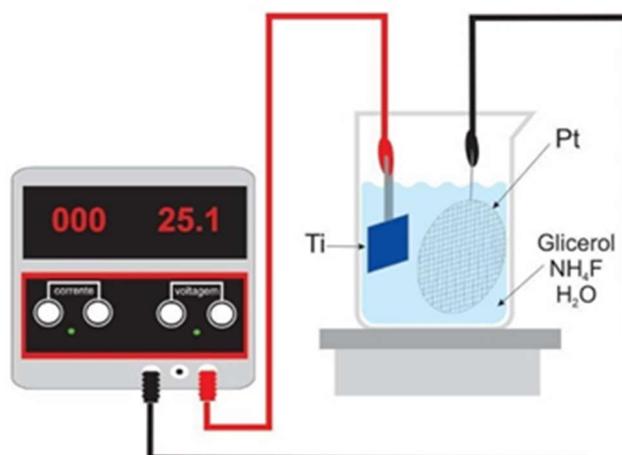


Figura 4. Desenho esquemático do processo de anodização eletroquímica. Fonte: (MAIA, 2021).

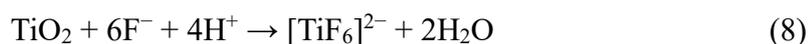
Durante a anodização, a superfície do substrato de titânio sofre dissolução eletroquímica, resultando na formação de íons de titânio Ti^{4+} na solução eletrolítica. Esses íons reagem com O^{2-} e OH^- derivados da água (equações 6 e 7), levando à formação de TiO_2 e/ou $Ti(OH)_4$, que em decorrência da presença de íons fluoreto na solução formam os nanotubos (Li *et al.*, 2021). A formação desses nanotubos é influenciada pela densidade de corrente aplicada, o tempo de anodização, a composição do eletrólito e outros parâmetros experimentais (Li *et al.*, 2021, 2023; Puga *et al.*, 2022).

Dentre as teorias que descrevem e explicam a formação dos $NTTiO_2$ por anodização, em eletrólitos contendo íons fluoreto, a teoria mais bem consolidada e aceita na literatura, é a teoria da Dissolução Assistida pelo Campo Elétrico (TDAC) (Li *et al.*, 2021; Yang; Li; Zhu, 2022). Esta teoria sugere que durante a aplicação do campo elétrico no processo de anodização, a taxa de dissolução do titânio aumenta na região do ânodo, decorrente da concentração das espécies eletroativas, como o O^{2-} e OH^- na superfície do metal que favorecem a dissolução do Ti (Li *et al.*, 2021; Yang; Li; Zhu, 2022). Assim, o processo inicial se dá pela formação das espécies O^{2-} (equação 4) e Ti^{4+} (equação 5) em função da hidrólise da água e oxidação do titânio, respectivamente, para formação de TiO_2 e/ou $Ti(OH)_4$, (equações 6 e 7), como pode ser verificado nas equações abaixo:





A presença dos íons fluoreto em solução, corroboram para a dissolução do titânio, formando-se complexos solúveis pelo ataque dos íons fluoreto ao dióxido de titânio e hidróxido de titânio IV. Como pode ser observado nas equações 8 e 9 (Li *et al.*, 2021, 2023; Yang; Li; Zhu, 2022).



O complexo então formado, hexafluortitanato $[\text{TiF}_6]^{2-}$, passa a reagir com a camada de óxido, formando poros, e com o equilíbrio químico simultâneo, há a formação de mais óxido na superfície, por influência do campo elétrico, os poros formados pelo ataque do complexo, são direcionados na vertical, formando-se as estruturas nanotubulares (Li *et al.*, 2021; Puga *et al.*, 2022; Yang; Li; Zhu, 2022).

Com o decorrer dos avanços das pesquisas de obtenção de NTTiO_2 via anodização eletroquímica, algumas alterações foram realizadas no método, sendo a principal, a substituição dos tipos de eletrólitos e as fontes de íon fluoreto (Puga *et al.*, 2022). A primeira geração de estudos, utilizavam o ácido fluorídrico (HF), mas em função do seu alto poder corrosivo, toxicidade, difícil e perigosa manipulação, passou a ser substituído por sais de flúor (Broens *et al.*, 2023).

Já na geração de estudos atuais, a fonte de íons é o fluoreto de amônio (NH_4F) em eletrólitos orgânicos, como o etilenoglicol e o glicerol. Uma vez que, com estes eletrólitos é possível ter um maior controle da síntese em função da cinética de difusão das espécies iônicas, que pode ser controlada em função da maior viscosidade destes eletrólitos, tendo-se assim, maior controle da reação de formação dos nanotubos (Broens *et al.*, 2023). A figura 5, ilustra um esquema das gerações de soluções empregadas no processo obtenção de NTTiO_2 por anodização.

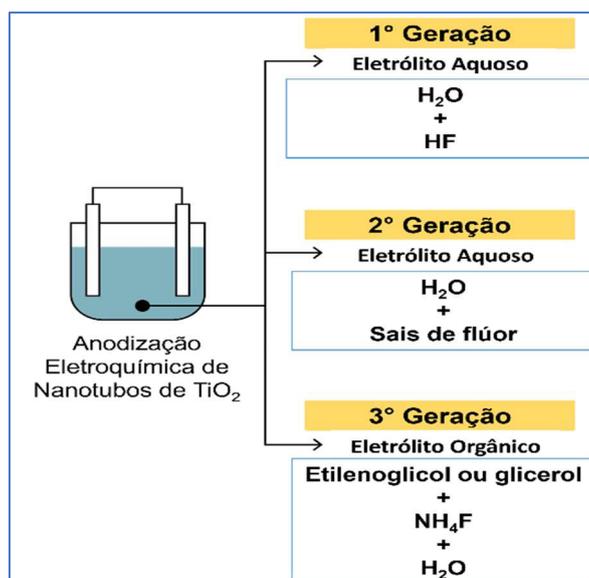


Figura 5. Esquema das gerações de soluções empregadas no processo obtenção de NTTiO₂ por anodização. Fonte: Adaptado de (PUGA *et al.*, 2022).

Na literatura atual, pode ser observado que os estudos acerca da produção de NTTiO₂, por anodização eletroquímica, buscam explorar principalmente a variação de parâmetros relacionados a tensão, concentração da solução eletrolítica, eletrólito, tempo de anodização, temperatura da síntese e tratamento térmico. Assim, nestes estudos, é comum que os autores fixem um parâmetro e variem os demais, de forma a buscar melhorias nas propriedades para as aplicações destes materiais. Na tabela 3, a seguir, é mostrado alguns dos principais parâmetros estudados na literatura recente, acerca da produção de nanotubos de TiO₂.

Tabela 3. Estudos acerca da produção de NTTiO₂ por anodização.

Tipo e concentração do eletrólito	Tempo de anodização	Potencial aplicado	Temperatura da síntese	Temperatura do tratamento térmico	Aplicações dos NTTiO ₂	Referência
Solução 50mL de Etilenoglicol contendo 0,5 % (peso) de NH_4F e 2 % H_2O DI. Em placa de Ti6Al4V revestida com TiN.	30 minutos.	30V.	25°C.	500°C. (4°C/min de aquecimento-resfriamento) por 80min.	Investigação da microestrutura, propriedades mecânicas, corrosão, resistência a tribo corrosão, e atividade antimicrobiana.	(Zhao <i>et al.</i> , 2023)
Solução 25mL de Etilenoglicol contendo 0,3 % (peso) de	4 horas.	20V.	Não cita.	450°C por 2horas.	Oxidação eletroquímica da carbamazepina em água	(Huang <i>et al.</i> , 2023)

NH ₄ F e 5 % H ₂ O DI. Usando placa de Ti, e Ti poroso.							
0,75 % (peso) de NH ₄ F em Etilenoglicol e 2 % H ₂ O DI.	1 hora.	40V.	Não cita.	450°C por 1 hora em ar. 500°C por 1 hora em hidrogênio.	Características estruturais de NNTiO ₂ após tratamento térmico em H ₂ . Usado como plataforma fotoeletroquímica para detecção sensível de íons Ag ⁺ .	(Ivanovskaya <i>et al.</i> , 2023)	
Glicerol/ H ₂ O DI (1:1) contendo 0,27M de NH ₄ F.	3 horas.	30V.	Não cita.	450°C em ar ambiente por 60 minutos.		(Lan <i>et al.</i> , 2023)	
0,3% (peso) de NH ₄ F em Etilenoglicol e 2% H ₂ O DI.	75 minutos e uma segunda anodização por 180 minutos.	30V.	Não cita.	450°C. (5K/min) por 180 minutos.	Atividade fotocatalítica aprimorada.	(Montakhab; Rashchi; Sheibani, 2023)	
Glicerol/ H ₂ O DI (90:10 v/v) contendo 0,25% (peso) de NH ₄ F.	50 horas.	30V.	Não cita.	450°C por 30 minutos.	Aplicação na degradação de carbendazim e atrazina.	(da Silva <i>et al.</i> , 2023)	
0,6% (peso) de NH ₄ F em Glicerol.	20 minutos.	40V.	Não cita.	450°C por 6 horas.	Fotodetector de banda larga ultrarrápida de nanoporos TiO ₂ .	(Rodríguez; Perillo, 2023)	
NH ₄ F (0,0941 M), HF (0,0128 % vol.), e H ₂ O (0,0622 % vol.) em dietileno glicol.	2 horas.	40V.	40°C.	450°C. (2°C/min) por 2 horas.	Fotoeletroquímica solar.	(Haryński <i>et al.</i> , 2023)	
0,5% e 1% (peso) de NH ₄ F em Glicerol. 0,3 M de NH ₄ F em 70%	1, 2 e 4 horas.	20V, 30V, 40V, 50V e 60V.	20°C	700 e 300°C. (2°C/min) por 3 horas.	Sensores de gás hidrogênio.	(Isik <i>et al.</i> , 2022)	
Etilenoglicol, 30% Glicerol e 2% H ₂ O DI.	4 horas.	50V.	Não cita.	450°C por 3 horas.	Fotodegradação do Azul de Metileno e Alaranjado de Metila.	(Tamilselvan <i>et al.</i> , 2022)	
0,5% (peso) de NH ₄ F em Etilenoglicol e 10% H ₂ O DI. Usando placa de Ti6Al4V.	3 horas.	20V.	25°C.	450°C. (5°C/min) apenas até atingir os 450°C.	Biossensor de colesterol não-enzimático.	(Kumar; Chand Soni; Sinha, 2022)	
0,2 % (peso) de NH ₄ F em	10, 20, 30, 45, 60, 90 minutos.	60V.	Não informa.	450°C. (1°C/min) por 1 hora.	Redução eletroquímica do	(Im; Saad; Park, 2022)	

Etilenoglicol e 1 % H ₂ O DI. - 0,3 % (peso) de NH ₄ F em Etilenoglicol e 3% H ₂ O DI. - 0,7 % (peso) de NH ₄ F em Etilenoglicol e 5% H ₂ O DI.	20 minutos, e 1 hora.	40 e 60V.	Não informa.	400 e 600°C. (5°C/min) por 3horas.	Remoção de Cr(VI).	(Bashirom <i>et al.</i> , 2022)
100mL de solução de Etilenoglicol contendo 1g NH ₄ F, 5mL H ₂ O e 3,5 ml H ₃ PO ₄ .	2 horas.	40V.	20 ± 1°C.	450°C. (2,5°C/min) por 2horas.	Degradação fotocatalítica do azul de metileno.	(Wtulich <i>et al.</i> , 2022)
0,5 % (peso) de NH ₄ F em Etilenoglicol e 2,5 % H ₂ O DI.	Duas anodizações seguidas: - Primeira anodização de 1h e após uma segunda anodização de 30 min. - Primeira anodização de 4h e após uma segunda anodização de 30 min.	60V.	Não cita. Cita apenas que o sistema ficou em agitação constante.	450°C. (3°C/min) por 60min.	Avaliação fotoeletroquímica.	(Habibi-hagh; Foruzin; Nasirpour, 2022)
1,5 % (mol) de NH ₄ F em Etilenoglicol e 2,3 % H ₂ O DI.	40 minutos.	20 - 60V.	Não cita.	400°C. (1°C/min) por 1hora. Em ar e em atmosfera de hidrogênio.	Atividade fotocatalítica.	(Yuferov <i>et al.</i> , 2022)
0,3% (peso) de NH ₄ F em Etilenoglicol e 2% H ₂ O DI. Usando placa de titânio poroso (28%).	1 e 2 horas.	30 e 100V.	Cita apenas que a solução foi agitada por um agitador magnético.	Não cita.	Investigação da anodização de poros internos do Ti.	(Qian <i>et al.</i> , 2022)
Etilenoglicol contendo 0,1 M NH ₄ F e 1 M H ₂ O DI.	45minutos.	50V.	Temperatura ambiente.	450°C por 1hora.	Modificação com Li para aplicação em células solares.	(Cha <i>et al.</i> , 2022)

0,5 % (peso) de NH ₄ F em Etilenoglicol e 2% H ₂ O DI. Usando placa de liga Ni-Ti. 1,72g de NH ₄ F,	3 horas.	45V.	Não cita.	450°C por 3horas. Em atmosfera de oxigênio.	Degradação eletrocatalítica de fenol em águas residuais.	(Hu <i>et al.</i> , 2022)
50,0mL de H ₂ O, e 450,0mL (CH ₂ OH) ₂ . 0,04; 0,06; e 0,08 mol L ⁻¹ de NH ₄ F em glicerina e 10 % H ₂ O DI.	1 hora.	60V.	Não cita.	450°C por 2horas.	Proteção catódica fotoeletroquímica.	(Ma <i>et al.</i> , 2022)
	15, 25, e 50 horas.	15, 20, e 25V.	Temperatura ambiente aprox. 25°C.	450°C. (5°C/min) por 30min.	Estudo de parâmetros de produção de NTTiO ₂ .	(Maia; Paschoal; Braga, 2022)

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Produção dos Eletrodos

4.1.1 Preparo dos Substratos

Os substratos utilizados foram placas de titânio metálico grau II (ASTM F67), com dimensões de 10,0 mm X 10,0 mm X 0,6 mm. O estudo procedeu-se com a utilização de 12 placas.

Inicialmente, os substratos foram submetidos a um pré-tratamento e limpeza, visando a remoção do óxido já pré-existente na superfície do metal. As placas foram polidas com lixas de diferentes granulometrias (80 a 600 mesh), com posterior limpeza em banho ultrassônico com água deionizada, álcool isopropílico e acetona, por 5 minutos em cada solvente, na sequência, respectivamente. Após a limpeza, foram secos em temperatura ambiente.

4.1.2 Anodização Eletroquímica

O processo de anodização foi realizado, inicialmente, com a variação do tempo de síntese dos NTTiO_2 , fixando-se concentração do eletrólito e potencial aplicado (Maia; Paschoal; Braga, 2022). Nesta etapa, buscou-se avaliar a influência do tempo na estrutura e resposta eletroquímica do eletrodo. O eletrólito utilizado foi $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F com 10 % de água deionizada Tipo I em glicerol, sendo submetido a 25 V nos tempos de 50, 75 e 100 horas, a 25 °C. Foi utilizada fonte de alimentação elétrica, modelo WANPTEK – DC POWER SUPPLY NPS650W. Utilizou-se dois eletrodos, sendo o ânodo o substrato de Ti e o cátodo uma rede de Pt (48 mm de diâmetro). Um suporte de teflon foi usado para separar os eletrodos em 10 mm (figura 7).

Já no segundo estudo da anodização, a abordagem foi iniciada com base no resultado mais promissor obtido na fase anterior. Assim, variou-se o potencial aplicado durante a síntese, abrangendo valores de 10, 20, 30, 40 e 50 V, respectivamente, enquanto o tempo de síntese foi mantido constante em 75 horas. A concentração do eletrólito utilizado foi mantida conforme estabelecido na síntese precedente. O objetivo dessa etapa foi avaliar a influência do potencial na morfologia, estrutura e na resposta eletroquímica do material. A figura 6 apresenta o sistema de anodização já configurado para a anodização.

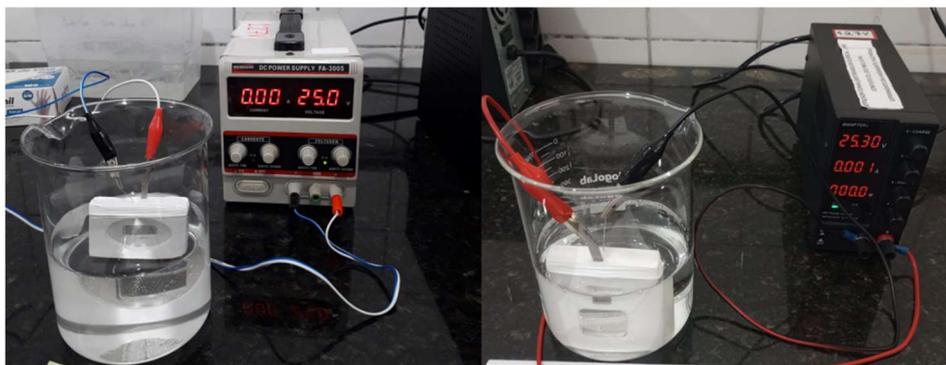


Figura 6. Sistema montado para a anodização eletroquímica.

4.1.3 Tratamento Térmico dos NTTiO₂

Após o procedimento de anodização, o eletrodo composto por NTTiO₂ foi submetido a uma lavagem extensiva com água deionizada para a remoção dos resíduos do meio reacional e, posteriormente, foi submetido a um tratamento térmico em uma mufla (modelo SPLABOR-SP-1200) com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ até alcançar a temperatura de 450 °C. Nesse ponto, a temperatura foi mantida constante por um período de 30 minutos, sendo esta temperatura aplicada no tratamento térmico dos eletrodos obtidos da variação do tempo e potencial aplicado na síntese dos NTTiO₂. O objetivo do tratamento térmico na temperatura de 450°C, foi a obtenção da fase anatase do TiO₂, foco do presente estudo.

Posteriormente, considerando-se o resultado mais promissor obtido na fase anterior, estudou-se a variação do tempo de tratamento térmico, em 60, 90, 120 e 150 minutos, no eletrodo obtido em potencial de 40 V, pelo tempo de síntese de 75 horas. Em todos os tratamentos térmicos, o eletrodo foi resfriado na própria mufla até atingir a temperatura ambiente de 25 °C.

4.2 Análises Estruturais, Morfológicas e Eletroquímicas

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos NTTiO₂ foi obtida a partir da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sem metalização, no Laboratório CMABio, situado na UEA. Foi utilizado um microscópio do modelo JSM IT500HR InTouchScope™, da marca Jeol, operando a uma tensão de 20 kV. Além de análises realizadas em parceria com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), por meio do Laboratório Associado de Sensores

e Materiais (LABAS), em MEV modelo MIRA 3 da marca Tescan. A determinação dos diâmetros e espessuras dos nanotubos foi realizada por meio do software ImageJ[®].

4.2.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A análise semi-quantitativa e localizada da composição química superficial das amostras, foi investigada por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), em parceria com o INPE, por meio do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS). Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado, modelo MIRA 3 da marca Tescan.

4.2.4 Difração de Raios X (DRX)

Para a análise de DRX, utilizou-se um Difrátometro de Raios X, modelo XRD 7000 da marca Shimadzu, equipado com uma fonte de Raios X Cu/ $k\alpha_1$, cujo comprimento de onda é $\lambda = 0,154$ nm. A análise foi realizada na faixa de varredura de 20 a 80° (2 θ), com uma velocidade de varredura de 2°.min⁻¹, em passo de 0,02°. As configurações da fonte incluíram uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. O equipamento utilizado está localizado na Central Analítica do IFAM. Análises de DRX também foram realizadas em parceria com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em Difrátometro de Raios X, modelo Xpert Pro da marca Philips, localizado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do INPE.

4.2.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman

As análises de Raman, foram realizadas em parceria com o INPE no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS), em espectrômetro Horiba Scientific LabRAM HR Evolution com laser no comprimento de onda de 514 nm.

4.2.6 Voltametria Cíclica e Cinética de Reversibilidade

A caracterização eletroquímica foi conduzida por meio da técnica de Voltametria Cíclica (VC) utilizando potenciostato/galvanostato modelos Autolab/PGSTAT101 Autolab/PGSTAT302N da marca Metrohm. Durante este procedimento, foram registradas as respostas eletroquímicas dos eletrodos em um meio ácido (H₂SO₄). Adicionalmente, foram avaliados os parâmetros relacionados à cinética de reversibilidade e à área ativa dos eletrodos de NTTiO₂.

A disposição e o arranjo da célula empregada em todos os ensaios eletroquímicos podem ser observados na figura 7. Os NTTiO_2 foram empregados como eletrodos de trabalho (2), enquanto o eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência (3), e um fio de platina (Pt) atuou como contra-eletrodo (4). Em todos os ensaios, um volume de 50 mL de solução foi empregado.

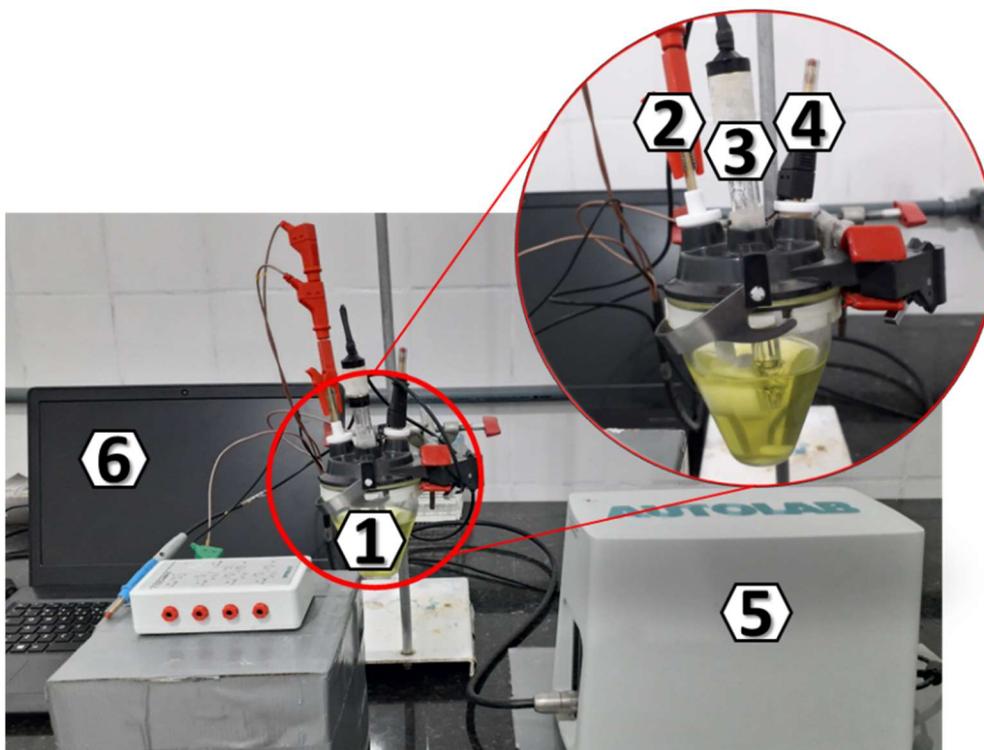


Figura 7. Configuração da célula eletroquímica: (1) Célula eletroquímica, (2) Eletrodo de trabalho, (3) Eletrodo de Referência, (4) Contra-eletrodo, (5) Potenciostato, (6) Computador.

O primeiro ensaio voltamétrico, foi realizado em solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 , visando caracterização e avaliação do comportamento redox dos eletrodos de NTTiO_2 , para isto, foi aplicado um intervalo de potencial de -1 a $+1 \text{ V}$, com uma velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} .

As análises voltamétricas destinadas a segunda caracterização eletroquímica, foram realizadas visando a avaliação dos parâmetros relacionados à cinética de reversibilidade e à área ativa dos eletrodos de NTTiO_2 e foram conduzidas em uma solução contendo $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a uma concentração de 5 mmol.L^{-1} , em eletrólito de suporte de KCl a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Estes experimentos foram realizados em diversas velocidades de varredura ($5, 10, 20, 30, 40, 50, 70$ e 100 mV.s^{-1}), cada uma executada ao longo de dois ciclos, no intervalo de potencial de $-0,4$ a $+1,2 \text{ V}$.

4.3 Experimentos de Eletro-oxidação do DQ em Microescala

O processo de eletro-oxidação do herbicida diquat comercial (DQ) – (fabricante Farmalinx®), foi realizado em microescala (célula eletroquímica), a partir do eletrodo que apresentou a maior área eletroquímica ativa, resultado da produção e caracterização dos NTTiO_2 . A perspectiva do processo em microescala, foi avaliar a melhor densidade de corrente para a eletro-oxidação do herbicida. Assim sendo, a célula eletroquímica foi composta por três eletrodos: um eletrodo de trabalho (NTTiO_2), um contra-eletrodo (fio de Pt) e um eletrodo de referência (Ag/AgCl), como já descritos anteriormente na figura 7.

O processo em microescala se deu pela eletro-oxidação de 50 mL de solução contendo 75 ppm do DQ em $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte, pela metodologia de cronopotenciometria (MAIA, 2021). Foram aplicadas densidades de corrente de 25, 50 e 75 mA.cm^{-2} , por um tempo total de 150 minutos em cada eletro-oxidação (MAIA, 2021), mantendo-se agitação constante.

4.3.1 Acompanhamento do Processo de Degradação do DQ em Microescala pela Técnica UV/Vis

Após os primeiros 15 minutos, e a cada 30 minutos decorridos de eletro-oxidação, foram coletadas alíquotas da solução e diluídas na proporção 1:5 em água DI, e analisadas por UV/Vis, na varredura de comprimento de onda 190 a 400 nm previamente estabelecidos intervalos de leitura pela curva de calibração para o diquat (MAIA, 2021). As análises de UV/Vis foram realizadas em espectrofotômetro da marca AKSO (modelo N6000 PLUS), localizado no Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica (LPQI) do Departamento de Química da UFAM.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Produção de Eletrodos de NTTiO_2

Antes do processo de anodização, as placas foram polidas e limpas em banho ultrassônico com diferentes solventes. Um comparativo do antes e depois, é visto na figura 8.

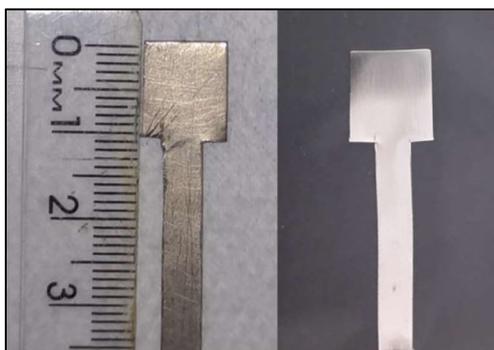


Figura 8. Placas antes e após o pré-tratamento e limpeza, respectivamente.

Os eletrodos de NTTiO_2 , podem ser vistos na figura 9, onde é evidenciado como a coloração dos NTTiO_2 varia em função dos parâmetros de produção (tempo de síntese, potencial e tempo de tratamento térmico). Nas figuras 9-A,B,C, são mostrados os NTTiO_2 , produzidos pela variação do tempo de síntese. Neles, é possível observar uma coloração azul, que no decorrer da variação do tempo de síntese, tende a apresentar uma tonalidade mais escura. Já com o aumento do potencial aplicado (Figuras 9-D,E,F,G,H), os NTTiO_2 tendem a uma tonalidade de azul mais clara. Com o aumento no tempo de tratamento térmico (Figuras 9-I,J,K,L), observa-se um leve escurecimento da coloração azul, principalmente a partir de 120 min de tratamento térmico.

A coloração azul observada em todos os eletrodos é resultante da transformação do TiO_2 para NTTiO_2 (Noman; Ashraf; Ali, 2019). Esta coloração, pode ocorrer devido a fenômenos ópticos relacionados ao tamanho e à estrutura dos nanotubos. Sua predominância ocorre devido à difração da luz pelas paredes dos NTTiO_2 , cujas aberturas têm o mesmo comprimento de onda da luz azul no espectro eletromagnético (Noman; Ashraf; Ali, 2019).

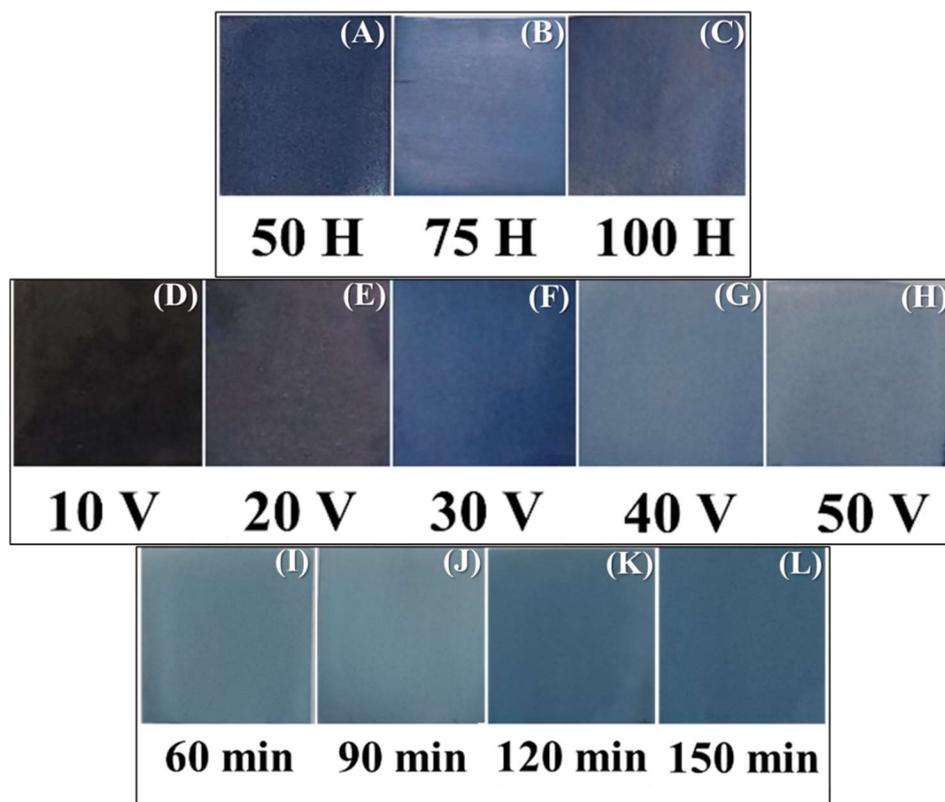


Figura 9. Eletrodos de NTTiO_2 produzidos por: Variação do tempo de síntese: (A) 50 h, (B) 75 h e (C) 100 h; Variação do potencial em tempo de síntese de 75 h: (D) 10 V, (E) 20 V, (F) 30 V, (G) 40 V e (H) 50 V, e Tempo de tratamento térmico com tempo de síntese de 75 h e potencial de 40 V: (I) 60 min, (J) 90 min, (K) 120 min e (L) 150 min.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica avançada de microscopia que utiliza feixes de elétrons para obter imagens de alta resolução de uma variedade de amostras (Carda *et al.*, 2024). No estudo de caracterização dos NTTiO_2 , a análise de MEV foi essencial para identificar e entender características morfológicas dos eletrodos produzidos, bem como para compreensão da estrutura e topografia dos nanotubos de TiO_2 , e a partir disso, obter informações acerca dos valores de diâmetros internos e externos e espessura da parede dos NTTiO_2 , com auxílio do programa ImageJ[®].

Na primeira sequência do estudo, os eletrodos submetidos a potenciais fixos de 25 V e variação do tempo de síntese. Como resultado, verificar que as amostras apresentaram um recobrimento semelhante da superfície (Figura 10), sendo possível verificar uma homogeneidade da distribuição dos nanotubos na superfície do eletrodo,

um aspecto desejável para garantir um desempenho eletroquímico consistente (Maia; Paschoal; Braga, 2022). Na tabela 4, são mostrados os valores médios de diâmetro interno (DIM), diâmetro externo (DEM) e espessura da parede dos NTTiO₂.

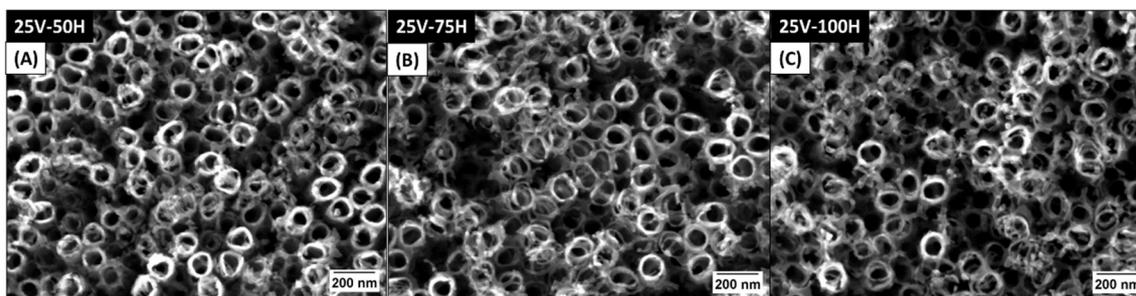


Figura 10. Vista superior de imagens de MEV dos NTTiO₂ produzidos em: (A) 50 h, (B) 75 h e (C) 100 h em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol em potencial de 25 V.

Tabela 4. Valores médios de diâmetros internos, externos e espessura da parede dos NTTiO₂, produzidos pela variação do tempo de síntese: 50, 75 e 100 h em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol e potencial de 25 V.

AMOSTRAS	DIM (nm)	DEM (nm)	Espessura da Parede (nm)
25V-50H	75	117	20,39
25V-75H	87	126	19,06
25V-100H	83	125	20,01

Legenda: DIM - Diâmetro interno médio, DEM - Diâmetro externo médio. Os valores foram obtidos a partir do tratamento das imagens MEV utilizando o software ImageJ[®].

Zakir e colaboradores (2023), avaliaram a influência do tempo no processo de anodização, na obtenção de NTTiO₂. Os autores obtiveram como resultado, nanotubos com diâmetros variando de 30 a 130 nm, não sendo informado especificamente DI ou DE. Apesar da grande diferença nos tempos utilizados nas sínteses, os valores médios se assemelham aos obtidos neste trabalho (Zakir *et al.*, 2023). Os autores discutem que os diâmetros internos e externos dos NTTiO₂ aumentam progressivamente com o tempo em potenciais fixos, no entanto, o estudo avalia apenas um intervalo de tempo de 1 a 90 minutos de síntese.

Mediante os resultados obtidos com a variação do tempo de síntese, observa-se que os valores de DIM e DEM aumentaram em 75 h em relação a amostra de 50 h, no entanto, os valores obtidos para a amostra de 100 h foram inferiores aos valores de diâmetros de 75 h. Já os valores de espessura da parede tiveram uma ínfima diminuição, fator que pode estar atrelado ao alargamento dos poros dos nanotubos (Ennaceri *et al.*,

2020). Os resultados obtidos nas condições experimentais da presente pesquisa, com a avaliação do tempo de síntese, sugerem que a estagnação no aumento dos poros ocorre em tempos superiores a 75 h. Os pesquisadores Peng e colaboradores (2023), investigaram a taxa de crescimento dos nanotubos de TiO_2 e a concentração de íons fluoretos. Nos estudos realizados por estes autores, sugerem que o complexo $[\text{TiF}_6]^{2-}$ resultaria em uma redução significativa na concentração de íons F^- oriundo do NH_4F , pois a quantidade de íons F^- consumida é seis vezes a de íons Ti^{4+} , de modo que a concentração de íons F^- no eletrólito seria significativamente reduzida, resultando em uma redução na taxa de dissolução do TiO_2 e o crescimento dos nanotubos seriam previstos como sendo reduzidos, com o aumento do tempo de anodização (Peng *et al.*, 2023).

Os histogramas de distribuição de DIM e DEM dos NTTiO_2 , padronizados para imagem de MEV de aumento de 30 mil vezes (Figura 11), também sugerem uma distribuição mais uniforme dos valores de diâmetro para 75 h. Essas considerações, corroboram para a escolha do tempo de síntese de 75 h para a continuação das anodizações.

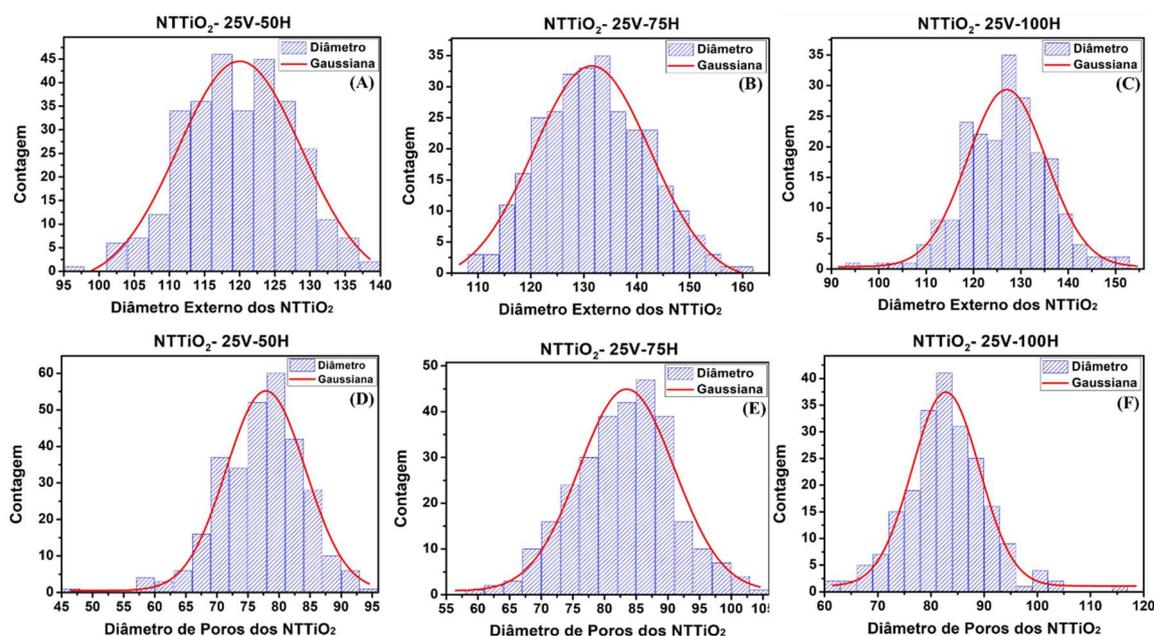


Figura 11. Histogramas de distribuição de DEM e DIM em nanômetros, respectivamente, dos NTTiO_2 produzidos em: (A e D) 50 h, (B e E) 75 h e (C e F) 100 h em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol em potencial de 25 V.

Em relação aos NTTiO_2 produzidos pela variação do potencial, constata-se por meio das imagens de MEV da figura 12, que todos os eletrodos desta sequência, apresentaram a formação de nanotubos, sendo o potencial um fator que influenciou

expressivamente no aumento dos valores de DIM, DEM e espessura da parede. Na tabela 5, são mostrados os valores de DIM, DEM e espessura da parede obtidos.

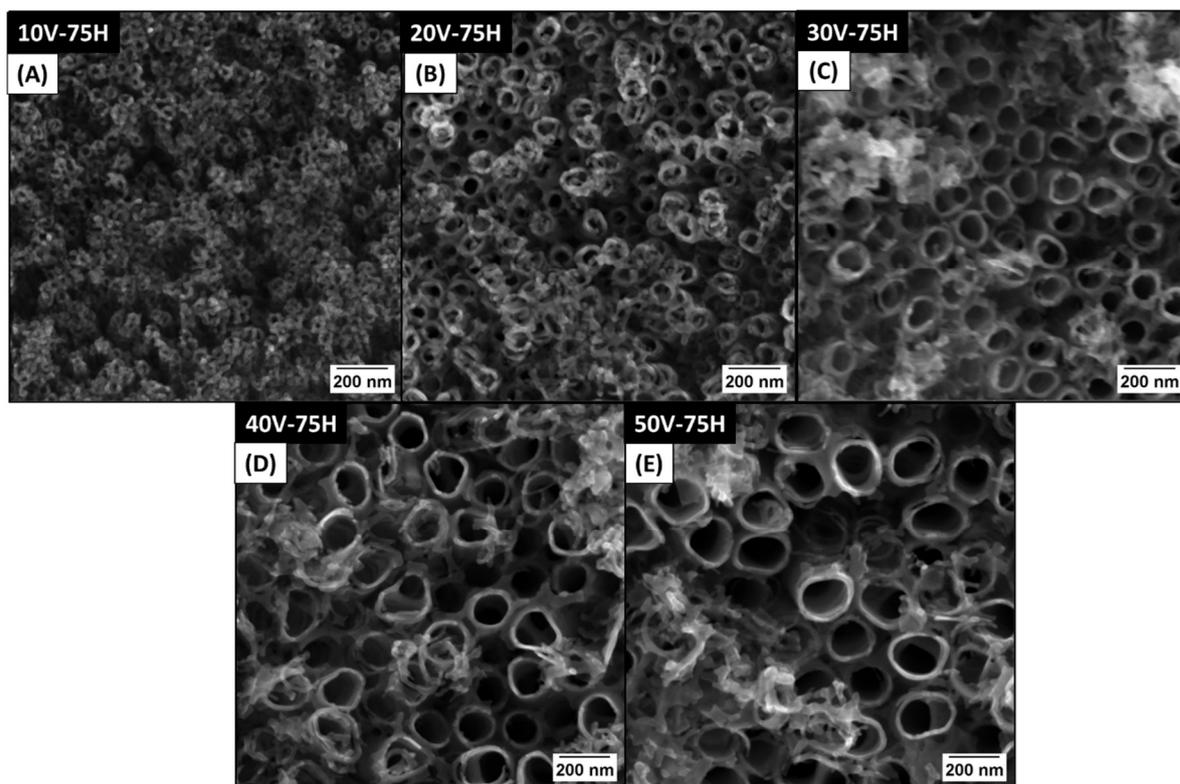


Figura 12. Vista superior de imagens de MEV dos NNTiO₂ produzidos em: (A) 10 V, (B) 20 V, (C) 30 V, (D) 40 V e (E) 50 V em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.

Tabela 5. Valores médios de diâmetros internos, externos e espessura da parede dos NNTiO₂, produzidos pela variação do potencial: 10 a 50 V em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.

AMOSTRAS	DIM (nm)	DEM (nm)	Espessura da Parede (nm)
10V-75H	21	56	23,42
20V-75H	52	96	23,00
30V-75H	89	141	19,00
40V-75H	106	162	18,91
50V-75H	151	212	19,40

Legenda: DIM - Diâmetro interno médio, DEM - Diâmetro externo médio. Os valores foram obtidos a partir do tratamento das imagens MEV utilizando o software ImageJ[®].

Na tabela 5, observa-se que os maiores valores de DIM e DEM, são para os eletrodos produzidos em potencial de 50 V, e que o potencial aplicado teve grande influência para a abertura dos poros e aumento dos valores de DIM e DEM, como

observados nos valores da tabela 5. O valor de espessura da parede neste potencial, teve um leve aumento em relação ao eletrodo de 40 V. Isto pode estar correlacionado com o fato dos NTTiO₂ em 50 V, possuírem um tamanho (DEM) expressivamente maior em relação aos demais NTTiO₂ obtidos em potenciais inferiores.

Os resultados obtidos com a variação do potencial, são promissores em vista do aumento dos diâmetros em potenciais já trabalhados na literatura. O resultados obtidos no trabalho de Yuferov e colaboradores (2022), que realizaram a síntese por 40 minutos com tensão aplicada de 20 a 60V, obtiveram NTTiO₂ com melhor resultado para o valor de diâmetro interno de 88 ± 14 nm, para o potencial de 50 V em atmosfera de hidrogênio (Yuferov *et al.*, 2022).

No estudo de Lan e colaboradores (2023), obtiveram NTTiO₂ visando aplicação como plataforma fotoeletroquímica para detecção sensível de íons Ag⁺. Os autores realizaram a síntese com potencial de 30 V, com posterior tratamento térmico a 450°C em ar ambiente por 60 minutos, e constaram por meio do MEV, que os NTTiO₂ puros apresentaram diâmetro de 150 ± 10 nm (Lan *et al.*, 2023).

No trabalho de Isik e colaboradores (2022), os autores obtiveram NTTiO₂ em substrato de Ti, nas fases amorfo, rutilo e anatase, definindo como parâmetros as soluções eletrolíticas preparadas com concentrações de 99,5% de glicerol em peso e 0,5% e 1% em peso de NH₄F, numa temperatura de síntese de 20°C na anodização. O tempo experimental da anodização foi de 60 a 240 minutos sob uma tensão de 20 V a 60 V. Os autores observaram por meio da caracterização por MEV, que o diâmetro dos nanotubos aumentou de acordo com o aumento da tensão e maior tempo de síntese, obtendo nanotubos com diâmetros internos variando entre 70 nm a 225 nm. Sendo valores de diâmetro semelhantes aos obtidos neste trabalho.

Os histogramas de distribuição de DIM e DEM dos NTTiO₂, podem ser observados na figura 13. A partir da figura, verifica-se que em todos os potenciais, os eletrodos apresentaram uma melhor uniformidade de distribuição de DIM em relação a distribuição de DEM. Sendo este, um fator que pode contribuir para melhores trocas eletrônicas dos NTTiO₂.

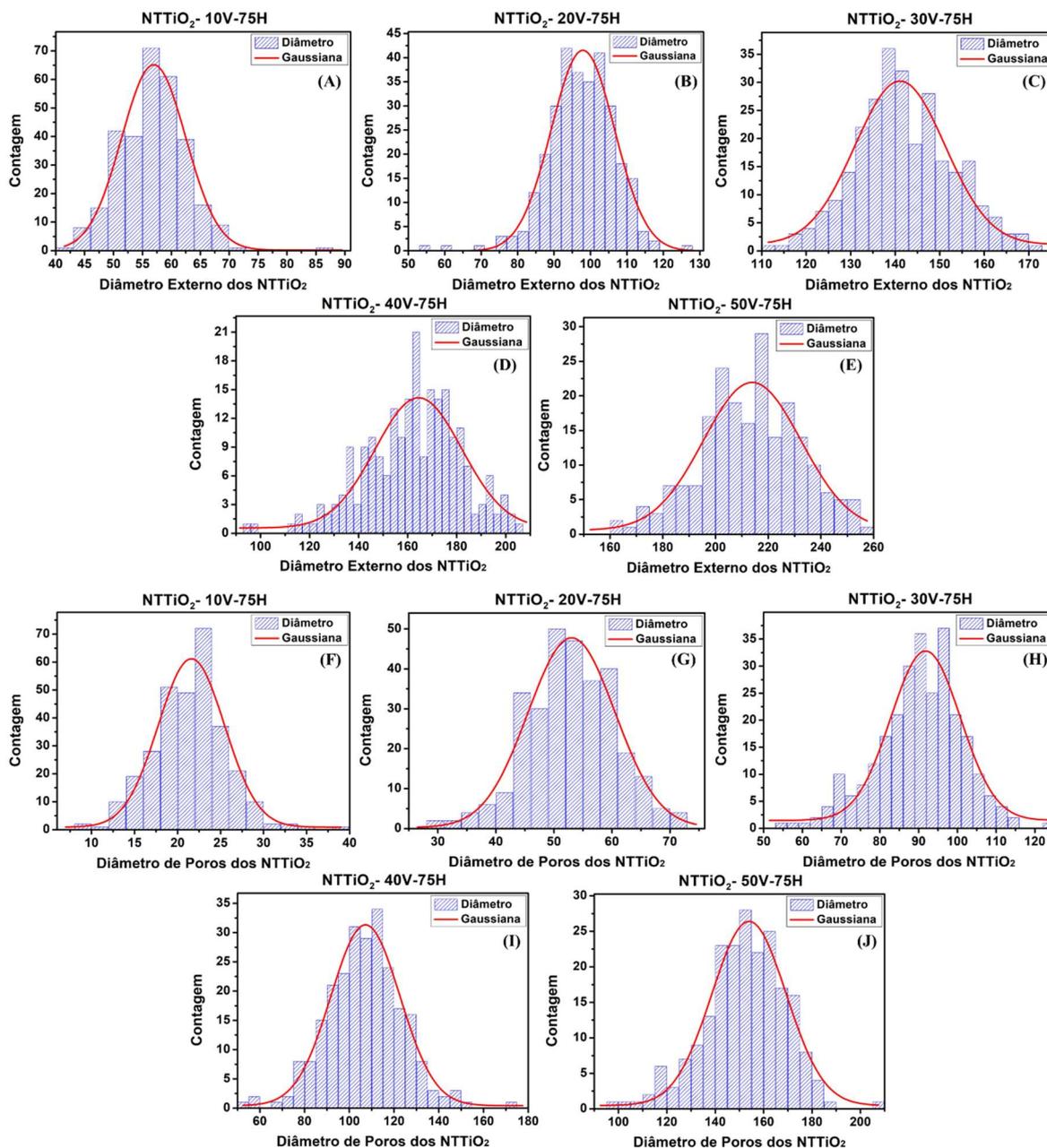


Figura 13. Histogramas de distribuição de DEM e DIM em nanômetros, respectivamente, dos NNTiO₂ produzidos em: (A e F) 10 V, (B e G) 20 V, (C e H) 30 V, (D e I) 40 V e (E e J) 50 V em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.

São mostrados na figura 14, a análise das imagens de MEV dos eletrodos de NNTiO₂, submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico (60, 90, 120 e 150 minutos). A partir das imagens de MEV, constata-se a presença de nanotubos com topografia caracterizada pelo recobrimento da superfície. Os eletrodos apresentaram valores crescentes de diâmetros internos e externos, sem expressivas diferenças entre eles, mas obtendo-se valores superiores ao eletrodo produzido na sequência anterior do estudo (variação do potencial aplicado). A tabela 6, mostra os valores de DIM, DEM e espessura

da parede dos NTTiO_2 , obtidos após a variação do tempo de tratamento térmico. Os maiores valores de DIM e DEM foram obtidos para os eletrodos submetidos aos tempos de 120 e 150 min de tratamento térmico, característica que pode estar associada a dilatação térmica do óxido, em decorrência do aumento no tempo de tratamento térmico.

Em relação a espessura da parede, observa-se uma diminuição com o aumento do tempo de tratamento térmico, fator que pode estar associado ao alargamento dos poros dos nanotubos, uma vez que seus valores de DIM aumentaram com o tempo de tratamento. Na literatura atual, estudos acerca da produção de NTTiO_2 são voltados prioritariamente a compreender a influência da variação da temperatura de tratamento térmico na morfologia e estrutura dos nanotubos, uma vez que não é observado alterações significativas na morfologia com tempos de tratamento térmico de 1 a 4 horas (Ikreedeeh *et al.*, 2024). No presente trabalho, observa-se poucas alterações nos valores de DIM e DEM, estando assim, de acordo com a literatura, no entanto as variações obtidas podem refletir os processos de trocas eletrônicas na interface do eletrodo e solução, uma vez que estes processos podem ser favorecidos por nanotubos com maiores valores de diâmetros internos e externos.

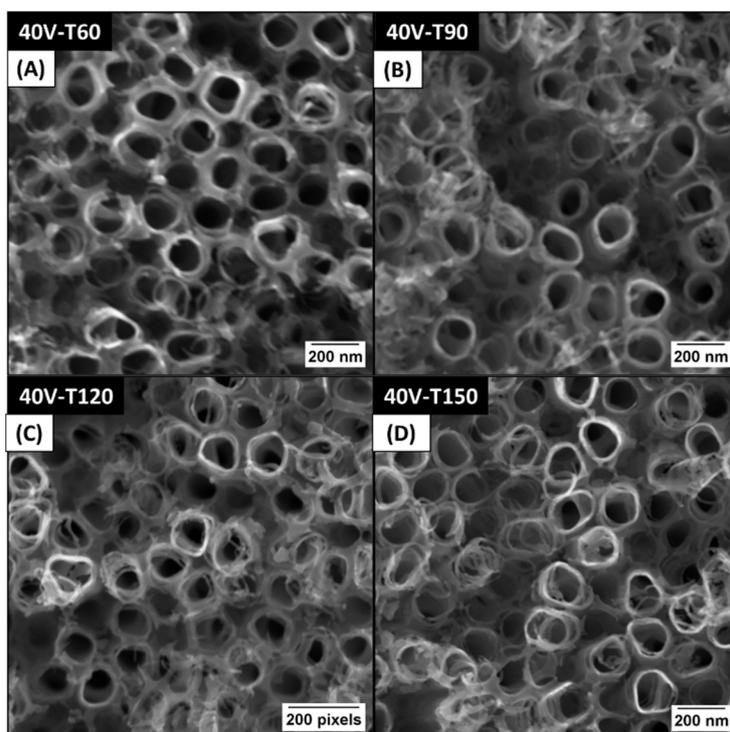


Figura 14. Vista superior de imagens de MEV dos NTTiO_2 produzidos nos tempos de tratamento térmico em: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min, em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.

Tabela 6. Valores médios de diâmetros internos, externos e espessura da parede dos NNTiO₂, produzidos pela variação de tempo de tratamento térmico: 60 a 150 min, em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol em potencial de 40 V e tempo de síntese de 75 h.

AMOSTRAS	DIM (nm)	DEM (nm)	Espessura da Parede (nm)
40V-T60	118	170	23,00
40V-T90	123	173	22,23
40V-T120	129	174	16,33
40V-T150	130	176	16,55

Legenda: DIM - Diâmetro interno médio, DEM - Diâmetro externo médio. Os valores foram obtidos a partir do tratamento das imagens MEV utilizando o software ImageJ®.

Em comparação com a literatura, o valor de DIM obtido para o eletrodo submetido ao tempo de 120 minutos de tratamento térmico, é superior aos observados no trabalho de Fatah e colaboradores (2024). Neste estudo, os autores produziram nanotubos puros sob potencial de 40 V e 2 horas de tratamento térmico em 450°C, visando posterior modificação dos nanotubos, e obtiveram valores de DI de 50 nm (Fatah *et al.*, 2024).

No trabalho de Haryński (2023), o autor obteve valores de DI de 129 nm, valor igual ao obtido no presente estudo. Sob condições experimentais semelhantes, como aplicação de 40 V de potencial, 2 horas de tratamento térmico em 450° C. Diferenciando-se apenas as condições de síntese e eletrólito usado tais como NH₄F (0,0941 M), HF (0,0128 % vol.), e H₂O (0,0622 % vol.) em dietileno glicol (Haryński *et al.*, 2023). Em comparação com o presente trabalho, evidencia-se que mesmo sem adição de HF, já foi possível obter valores superiores de DIM.

Os histogramas de distribuição de DIM e DEM dos NNTiO₂, podem ser observados na figura 15. A partir da figura, verifica-se que os eletrodos apresentaram uma melhor uniformidade de distribuição de DIM entre os valores de 160 e 180 nm. Já em relação a distribuição de DEM, observa-se que a maior uniformidade dos nanotubos encontra-se majoritariamente entre os valores de 120 e 140 nm. Esse é um fator que pode contribuir para melhor trocas eletrônicas dos NNTiO₂. Uma vez que, em ambos os casos, essa uniformidade pode refletir-se na resposta eletroquímica, já que se espera uma

concentração de transferência de elétrons favorecida nas regiões onde concentram-se a maior uniformidade de nanotubos com maiores valores de DIM e DEM.

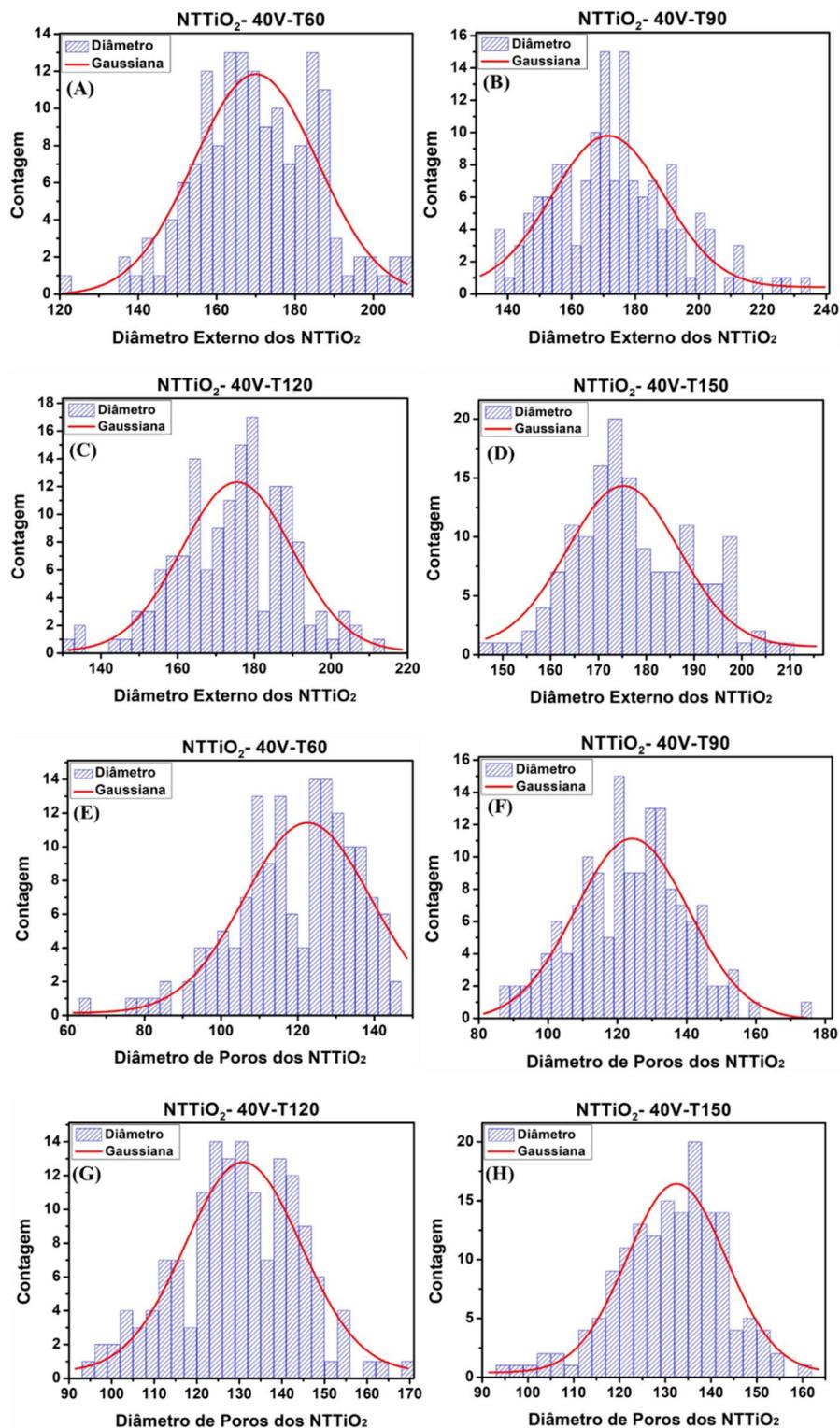


Figura 15. Histogramas de distribuição de DEM e DIM em nanômetros, respectivamente, dos NTTiO₂ produzidos em: (A e E) 60 min, (B e F) 90 min, (C e G) 120 min e (D e H) 150 min, em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.

5.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Os espectros de EDS, elucidam semi-quantitativa e localizadamente, a composição química elementar da superfície dos eletrodos produzidos. Esta microanálise eletrônica é uma técnica acoplada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), que envolve a medição dos Raios X característicos emitidos a partir de uma região microscópica da amostra quando ela é bombardeada por um feixe de elétrons. Essa técnica é fundamental para obter informações sobre a composição elementar de materiais. Os espectros de EDS obtidos para os eletrodos de NTTiO_2 , podem ser vistos na figura 16, e o percentual elementar, na tabela 7.

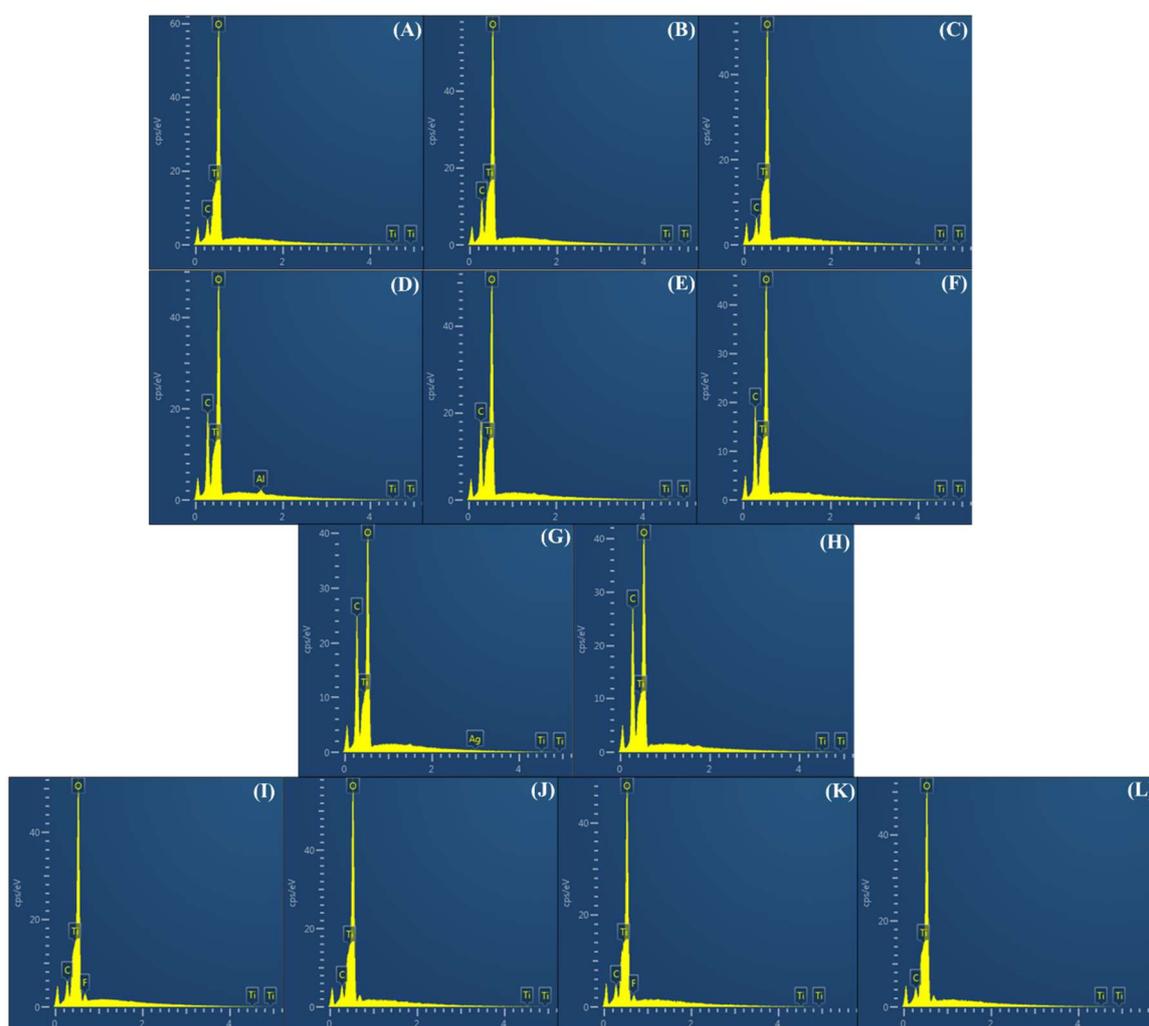


Figura 16. Espectros de EDS dos NTTiO_2 produzidos por: Variação do tempo de síntese: (A) 50 h, (B) 75 h e (C) 100 h; Variação do potencial: (D) 10 V, (E) 20 V, (F) 30 V, (G) 40 V e (H) 50 V, e Tempo de tratamento térmico: (I) 60 min, (J) 90 min, (K) 120 min e (L) 150 min.

As análises de EDS dos NNTiO₂ obtidos pela variação do tempo de síntese, indicam uma propensão de formação de TiO₂ na superfície do substrato de titânio, em decorrência do aumento do tempo de síntese. A proporção dos elementos Ti e O, sugerem também essa formação do TiO₂, uma vez que o maior proporção de Ti na superfície sugere sua participação na parte inferior do filme de TiO₂ (Fatah *et al.*, 2024). Observa-se na tabela 7, que a maior proporção se deu no maior tempo de síntese de 100 h. Já a presença de carbono, pode estar relacionada ao meio reacional em que a reação química de síntese dos NNTiO₂ foi conduzida, neste caso em solução de glicerol, um composto orgânico carbonoso, observa-se também uma diminuição da presença de C com o decorrer do tempo de síntese.

Os NNTiO₂ obtidos pela variação do potencial, mantiveram crescentes as proporções de Ti para O, majoritariamente entre 10 e 40 V sugerindo o aumento na formação do filme de TiO₂ com o aumento do potencial, havendo-se uma ínfima diminuição da proporção Ti:O nos NNTiO₂ produzidos em 50 V em relação à 40 V. Observa-se na tabela 7 um aumento no percentual de carbono com o aumento do potencial. Isto pode estar relacionado ao fato de que o aumento do potencial propicia maior difusão de carbono na superfície do TiO₂ (Fatah *et al.*, 2024). A ínfima presença de Al no eletrodo de 10 V, pode estar atrelada a impureza originária da composição da liga de Ti que compõe a placa metálica, uma vez que este foi o eletrodo submetido a menor oxidação.

Para os NNTiO₂ submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico, observa-se semelhantes proporções de Ti e O, corroborando ao fato de que o tempo de síntese e potencial foram fatores determinantes na formação do filme de TiO₂. Um ponto a se observar é a diminuição considerável de C na superfície dos eletrodos em questão, em relação aos eletrodos do estudo anterior (variação do potencial), sugerindo que o tempo de tratamento térmico ajudou a tornar a superfície mais pura, contando apenas com um pequeno percentual de F nos eletrodos submetidos a 60 e 120 min de tratamento térmico.

Tabela 7. Percentual elementar e proporção de Ti e O na superfície dos eletrodos de NNTiO₂.

AMOSTRA	% Ti	% O	% C	% F	% Al	% Ti ∝ % O
NNTiO ₂ -25V-50H	63,4	32,2	4,4	-	-	1,97

NTTiO ₂ -25V-75H	63,5	34,1	2,4	-	-	1,86
NTTiO ₂ -25V-100H	65,4	32,3	2,3	-	-	2,02
NTTiO ₂ -10V-75H	57,8	32,3	9,3	-	0,5	1,79
NTTiO ₂ -20V-75H	59,3	32,4	8,3	-	-	1,83
NTTiO ₂ -30V-75H	59,3	31,2	9,4	-	-	1,90
NTTiO ₂ -40V-75H	63,9	25,8	10,3	-	-	2,48
NTTiO ₂ -50V-75H	55,2	30,1	14,6	-	-	1,83
NTTiO ₂ -40V-T60	65,2	31,4	2,3	1,2	-	2,08
NTTiO ₂ -40V-T90	65,2	32,8	1,8	-	-	1,99
NTTiO ₂ -40V-120	65,6	31,6	1,9	1,0	-	2,08
NTTiO ₂ -40V-T150	66,0	32,5	1,5	-	-	2,03

5.4 Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de Raios X (DRX) é uma técnica utilizada para caracterizar e investigar a estrutura cristalina de materiais. Quando um feixe de Raios X incide sobre um cristal, os planos atômicos no interior do cristal causam a difração dos Raios X, resultando em padrões de difração que são registrados por um detector (Mirzadeh, 2023). A interpretação desses padrões permite determinar as posições atômicas e as distâncias entre os átomos no cristal, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura cristalina, incluindo a identificação de fases cristalinas, tamanho de cristalito, orientação dos grãos e imperfeições estruturais (Mirzadeh, 2023).

A figura 17, apresenta os difratogramas dos resultados da sequência do tempo de síntese. Nestes, elucidam que a amostra produzida em 75 h apresentou as menores intensidade de picos da fase rutilo do TiO₂, apresentando uma maior predominância da fase anatase. Fatores preponderantes ao prosseguimento do estudo nesta condição experimental, uma vez que, obter a fase anatase do TiO₂, foi um dos objetivos da síntese com tratamento térmico a 450°C.

Os picos de difração em 2θ associados as fases identificadas no padrão de difração estão listadas a seguir, com sua respectiva indexação dos planos cristalográficos, a partir

dos cartões obtidos da base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): **Anatase** 2 θ : 25,72° (101); 36,56° (103); 48,58° (200); 55,59° (211), cartão ICSD n° 9852; **Rutilo** 2 θ : 27,89° (110); 35,61° (101); (211) 54,31°; 69,30° (301), cartão ICSD n°167953; **Ti- α** 2 θ : 38,88° (002); 40,67° (101); 53,46° (102); 63,22° (103); 71,07° (110); 76,60° (112); 77,79° (201), cartão ICSD n°43416.

A partir dos difratogramas das figuras 17, 18 e 19, observa-se que o pico mais intenso da fase anatase do TiO₂, é corresponde ao 25,72° associado ao plano cristalográfico (101), sendo este plano utilizado para calcular o tamanho de cristalito médio (TCM) e avaliar a deformação da rede cristalina (DRC) do TiO₂. Outro fator importante a se considerar, é a presença de picos relativos ao Ti- α nos difratogramas (Figuras 17, 18 e 19), sendo um fator associado ao substrato que ainda pode ser identificado, uma vez que, com a técnica de DRX, os Raios X podem penetrar em até 3 μ m no material analisado, e os nanotubos são estruturas abertas.

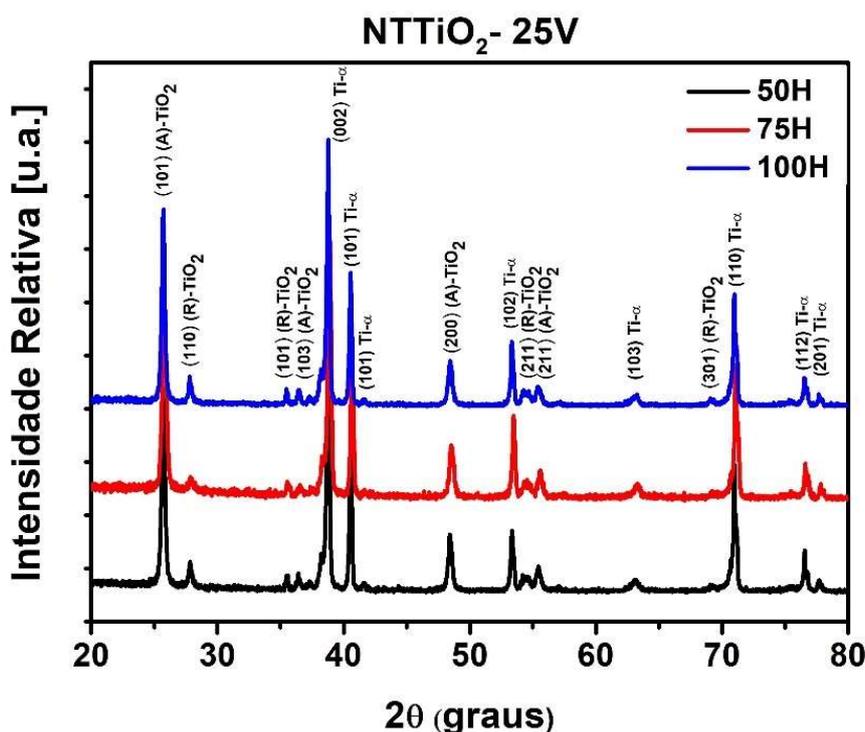


Figura 17. Difratogramas de Raios X dos NTTiO₂ produzidos pela variação do tempo de síntese: 50 h, 75 h e 100 h em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol em potencial de 25 V.

Em relação aos NTTiO₂ produzidos pela variação do potencial, associado a um tempo fixo de 75 horas, podem ser observados nos difratogramas da figura 18. Nestes, contata-se um aumento nas intensidades dos picos de difração correspondentes à fase

anatase do TiO₂. A fase anatase manifesta propriedades físicas e químicas desejáveis para aplicações electrocatalíticas, sendo uma fase mais eletricamente ativa em comparação com a fase rutilo (Cha *et al.*, 2022).

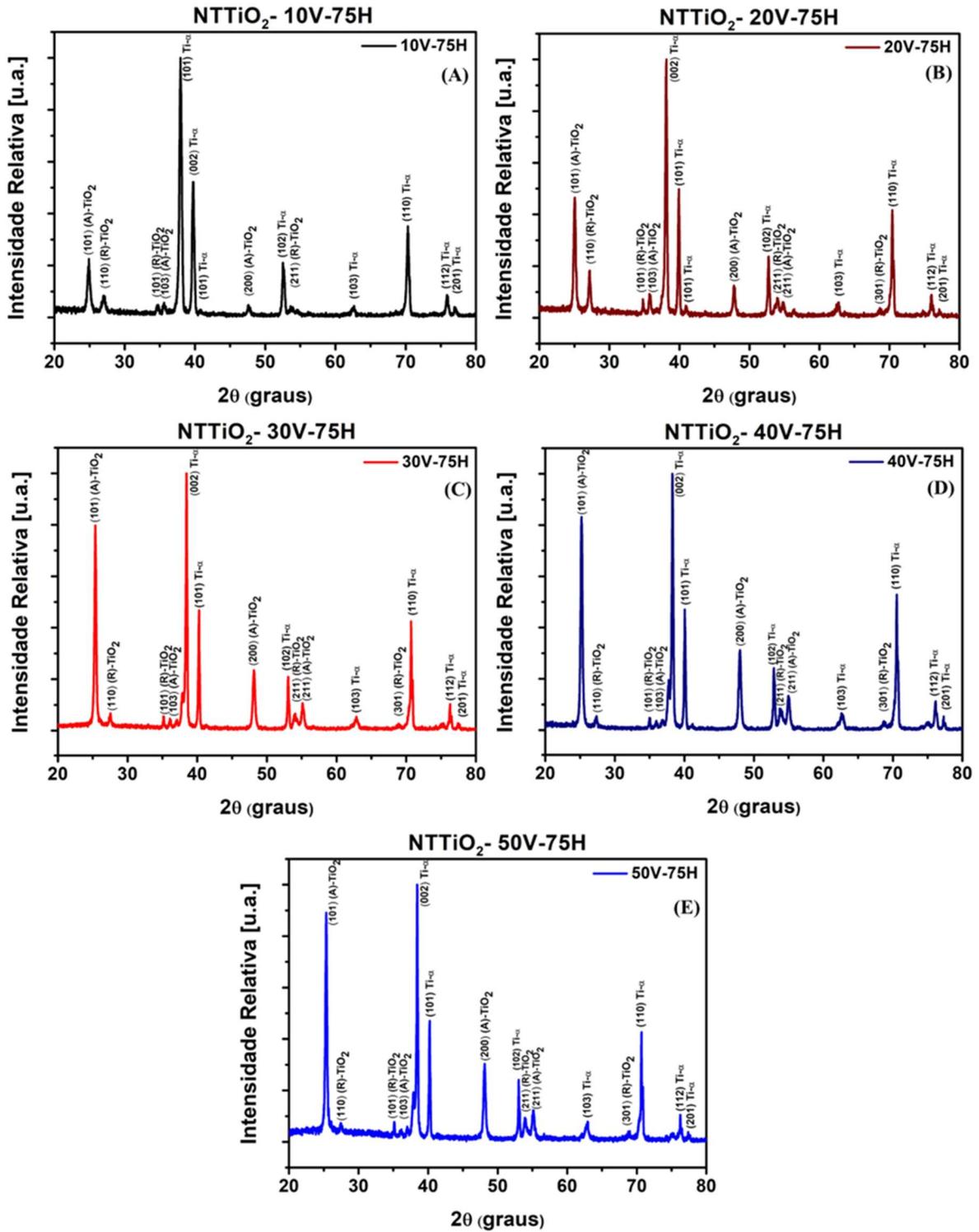


Figura 18. Difratomogramas de Raios X dos NTTiO₂ produzidos pela variação do potencial: (A) 10 V, (B) 20 V, (C) 30 V, (D) 40 V e (E) 50 V em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.

Nos resultados obtidos (Figura 18), constata-se uma influência das variações dos potenciais aplicados durante o processo de anodização eletroquímica e os aumentos nas intensidades de pico da fase anatase, sendo expressivos nos potenciais 30, 40, e 50 V (Figuras 18-C,D,E), outra característica observada nos difratogramas, é que nestes valores de potencial, há uma leve diminuição nas intensidades dos picos do Ti- α , sugerindo assim, um aumento da camada de TiO₂ na superfície do substrato.

A figura 19, evidencia os difratogramas dos NTTiO₂ produzidos pela variação do tempo de tratamento térmico. Neles, observa-se pouca variação nas intensidades de picos referentes ao plano cristalográfico (1 0 1) da fase anatase do TiO₂ entre os eletrodos obtidos nesta etapa, no entanto, o plano da fase anatase mostra-se mais intenso em comparação com os eletrodos produzidos nas etapas anteriores do estudo (variação do potencial aplicado). Um outro aspecto relevante, reside no fato de que ocorreu uma diminuição expressiva nas intensidades de pico referentes ao plano (0 0 2) do Ti- α , que nos parâmetros estudados anteriormente, mostrou-se até mais intenso que a fase anatase. Constata-se assim, que o tratamento térmico influenciou na cristalização da fase anatase do TiO₂, sendo esta, agora, predominantemente mais intensa em todos os difratogramas, como vistos na figura 19.

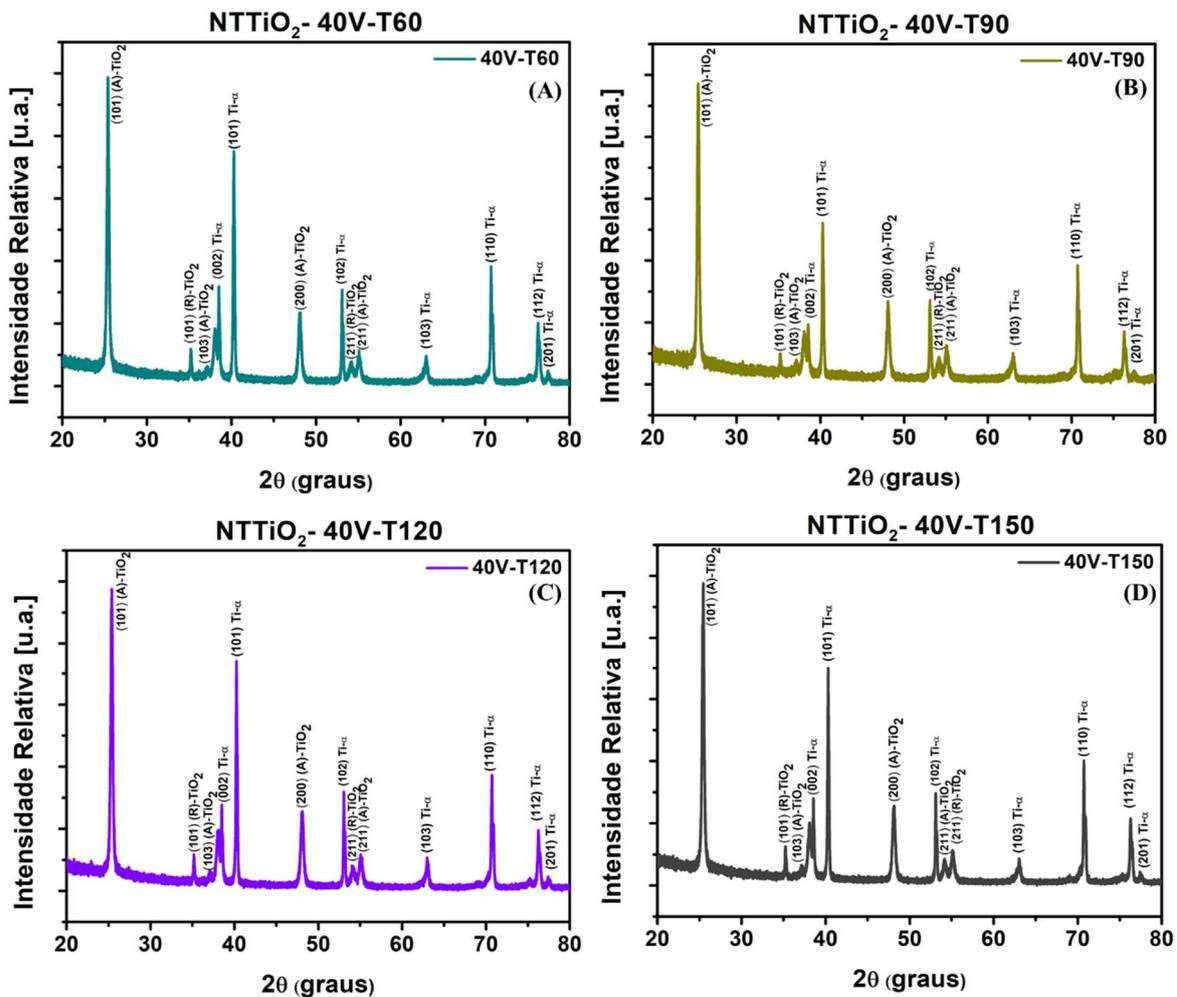


Figura 19. Difratoformas de Raios X dos NTTiO₂ produzidos nos tempos de tratamento térmico em: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min, em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.

A figura 20 mostra como as intensidades da fase anatase e fase rutilo, se diferenciam ao longo da variação dos parâmetros estudados (tempo de síntese, potencial e tempo de tratamento térmico). Em relação a variação do tempo de síntese (Figura 20A), observa-se que os planos referentes aos picos mais intensos da fase rutilo (1 1 0) e (2 1 1), torna-se menos intensos no tempo de 75 h, o que se pressupõe uma maior predominância da fase anatase do TiO₂, característica esta, importante para as trocas eletrônicas na interface dos eletrodos de NTTiO₂.

Para os nanotubos obtidos pela variação do potencial, nota-se, a partir da figura 20B, que o pico referente ao plano (1 1 0) inicialmente mais intenso da fase rutilo, apresenta a menor intensidade no eletrodo produzido no potencial de 40 V. Já para a variação do tempo de tratamento térmico, no gráfico da figura 20C, observa-se que os

picos referentes ao plano inicialmente mais intenso da fase rutilo (1 0 1), passam a ser menos intensos nos eletrodos submetidos aos tempos de 90 e 120 minutos de tratamento térmico, e o segundo pico mais intenso da fase rutilo, agora referente ao plano (1 1 0), passam a diminuir nos eletrodos submetidos a 120 e 150 minutos de tratamento térmico. Mostrando-se assim, uma tendência ao eletrodo submetido ao tempo de 120 minutos de tratamento térmico, de apresentar uma diminuição dos picos da fase rutilo, prevalecendo a fase anatase do TiO_2 .

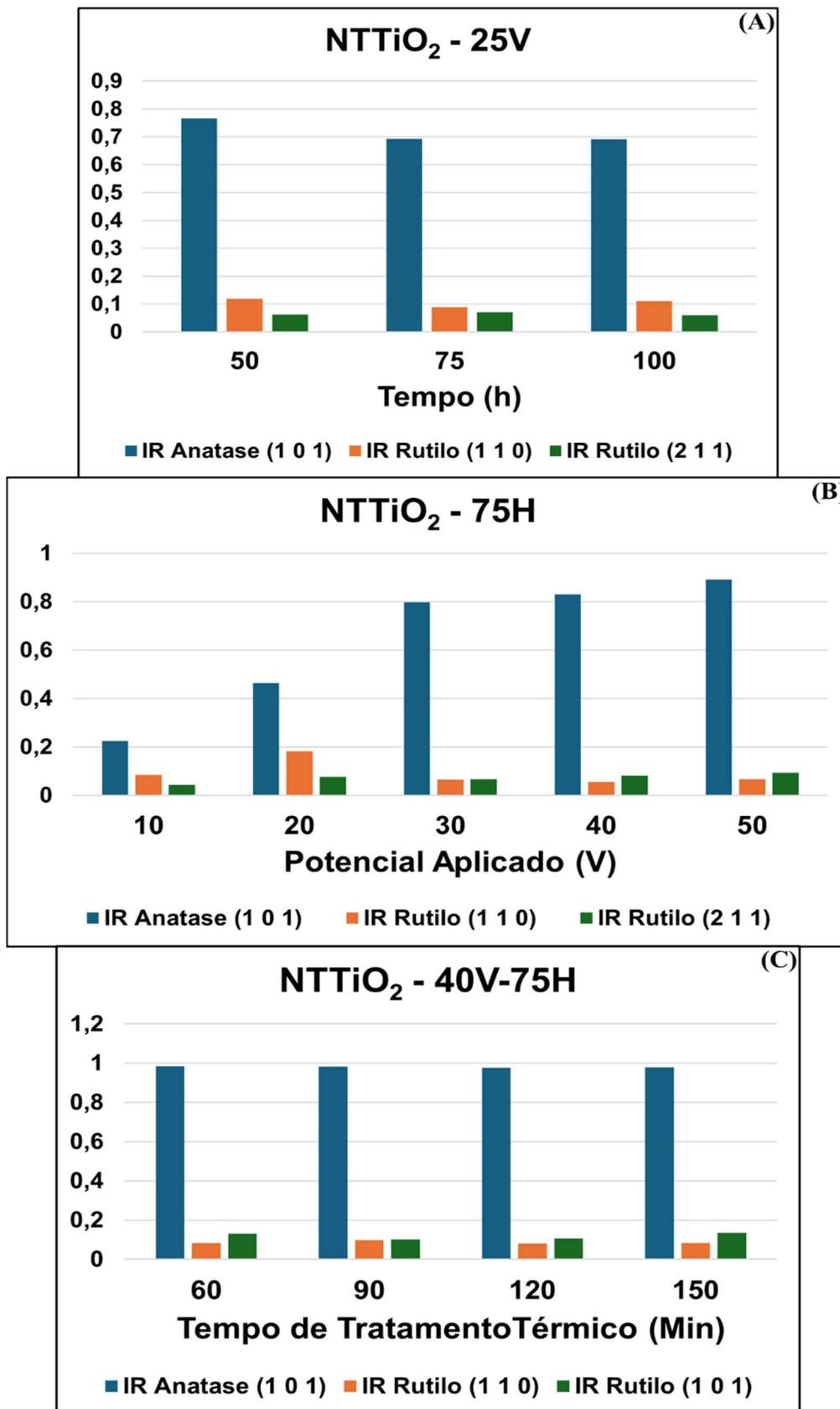


Figura 20. Intensidades relativas dos planos referentes aos picos mais intensos da fase anatase e rutilo do TiO₂ dos eletrodos produzidos por: (A) Tempo de síntese, (B) Potencial aplicado, (C) Tempo de tratamento térmico.

O tamanho de cristalito dos NTTiO₂, foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer (10), que é utilizada na análise de difração de Raios X para determinar o tamanho médio de cristalitos (Hossain; Ahmed, 2023). A equação é expressa como:

$$D_{hkl} = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta} \quad (10)$$

Onde: D_{hkl} é o tamanho médio de cristalito; K é a constante de forma ou dimensionamento (com um valor geralmente próximo de 0,9); λ é o comprimento de onda dos Raios X incidentes (0,15406 nm); β é a medida angular em radianos da largura à meia altura (FWHM) do pico de difração mais intenso da fase anatase (101); Cosseno de θ está relacionado ao cosseno do ângulo correspondente à posição do pico (101) da fase anatase, medido em radianos.

Outro parâmetro calculado foi a deformação da rede cristalina (ϵ). Essa porcentagem de microdeformação fornece informações sobre as alterações na rede cristalina, complementando a análise da estrutura cristalina por meio da difração de Raios X (Hossain; Ahmed, 2023). Sendo calculado por meio da equação Stokes e Wilson (11), onde nessa equação, β é a medida angular em radianos da largura à meia altura (FWHM) do pico de difração mais intenso da fase anatase (101), conforme mencionado anteriormente na equação de Scherrer (Hossain; Ahmed, 2023). Além disso, a Tangente de θ corresponde ao valor da tangente do ângulo de difração associado à posição do pico (101) da fase anatase do TiO₂.

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta} \quad (11)$$

Os resultados referentes ao tamanho médio dos cristalitos e à porcentagem de microdeformação na rede cristalina dos NTTiO₂, produzidos pelas variações no tempo de síntese, potencial aplicado e tempo de tratamento térmico, são apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Valores de tamanho de cristalito e deformação da rede cristalina, dos NTTiO₂, produzidos pela variação do tempo de síntese, do potencial aplicado e do tempo de tratamento térmico.

AMOSTRA	MÉDIA D_{hkl} (nm)	ϵ ($\times 10^{-3}$)
NTTiO ₂ -25V-50H	22,69	6,87
NTTiO ₂ -25V-75H	23,00	6,77

NTTiO ₂ -25V-100H	26,10	5,98
NTTiO ₂ -10V-75H	16,82	9,41
NTTiO ₂ -20V-75H	22,75	6,86
NTTiO ₂ -30V-75H	24,97	6,21
NTTiO ₂ -40V-75H	25,89	5,96
NTTiO ₂ -50V-75H	27,80	5,57
NTTiO ₂ -40V-T60	26,28	5,91
NTTiO ₂ -40V-T90	26,30	5,91
NTTiO ₂ -40V-120	25,61	6,06
NTTiO ₂ -40V-T150	26,83	5,10

Para os NTTiO₂ obtidos pela variação no tempo de síntese, observa-se uma correlação positiva entre o aumento no tempo de produção e o incremento crescente no tamanho médio dos cristalitos. Adicionalmente, o aumento no tamanho dos cristalitos sugere uma possível redução na deformação da rede cristalina, como indicado pelos valores correspondentes de (ϵ) (Hossain; Ahmed, 2023; Shao *et al.*, 2004).

Um estudo realizado por Maia e colabores (2022), buscou evidenciar a influência dos parâmetros como concentração do eletrólito, tempo de síntese, e potencial aplicados no processo de anodização na obtenção de NTTiO₂. O estudo demonstrou uma maior efetividade para a morfologia e estrutura, nos parâmetros de síntese de 50 horas a 25V em 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F, em relação a literatura vigente, sendo estes resultados semelhantes aos encontrados nesta etapa do trabalho. Os autores constataram o pico mais intenso da fase anatase do TiO₂ em 25,6°, resultando em um tamanho de cristalito médio de 22,875 nm (Maia; Paschoal; Braga, 2022).

Para os NTTiO₂ obtidos pela variação do potencial, constata-se que no potencial de 50 V, apresentam os maiores tamanhos de cristalito e menor deformação da rede cristalina. O crescimento do tamanho dos cristalitos geralmente está associado a uma cristalização mais pronunciada e a uma estrutura mais ordenada, neste caso, uma redução na deformação da rede cristalina sugere uma maior estabilidade estrutural (Hossain; Ahmed, 2023; Shao *et al.*, 2004).

Para os NTTiO₂ obtidos pela variação no tempo de tratamento térmico, evidencia-se que esta variação influenciou no tamanho de cristalito, no entanto ocorreu uma

diminuição no eletrodo submetido a 120 min de tratamento térmico, o que pode ser explicado pelo fato de que entre os eletrodos produzidos pela variação do tempo de tratamento térmico, houve uma ínfima diminuição da intensidade da fase anatase do TiO_2 , prioritariamente no eletrodo submetido ao tempo de 120 min de tratamento.

A correlação entre os resultados obtidos nas caracterizações morfológicas e estruturais, é fundamental para a compreensão das propriedades e características dos eletrodos produzidos. Sendo assim, foi possível correlacionar os valores obtidos de DEM, DIM – obtidos das imagens de MEV – com os valores de tamanho de cristalito médio (TCM) e deformação da rede cristalina (DRC), obtidos a partir da análise de DRX. Os valores são graficados na figura 21, e expressam o comportamento dos valores de DIM, DEM, TCM e DRC em função dos parâmetros estudados (tempo de síntese, potencial e tempo de tratamento térmico).

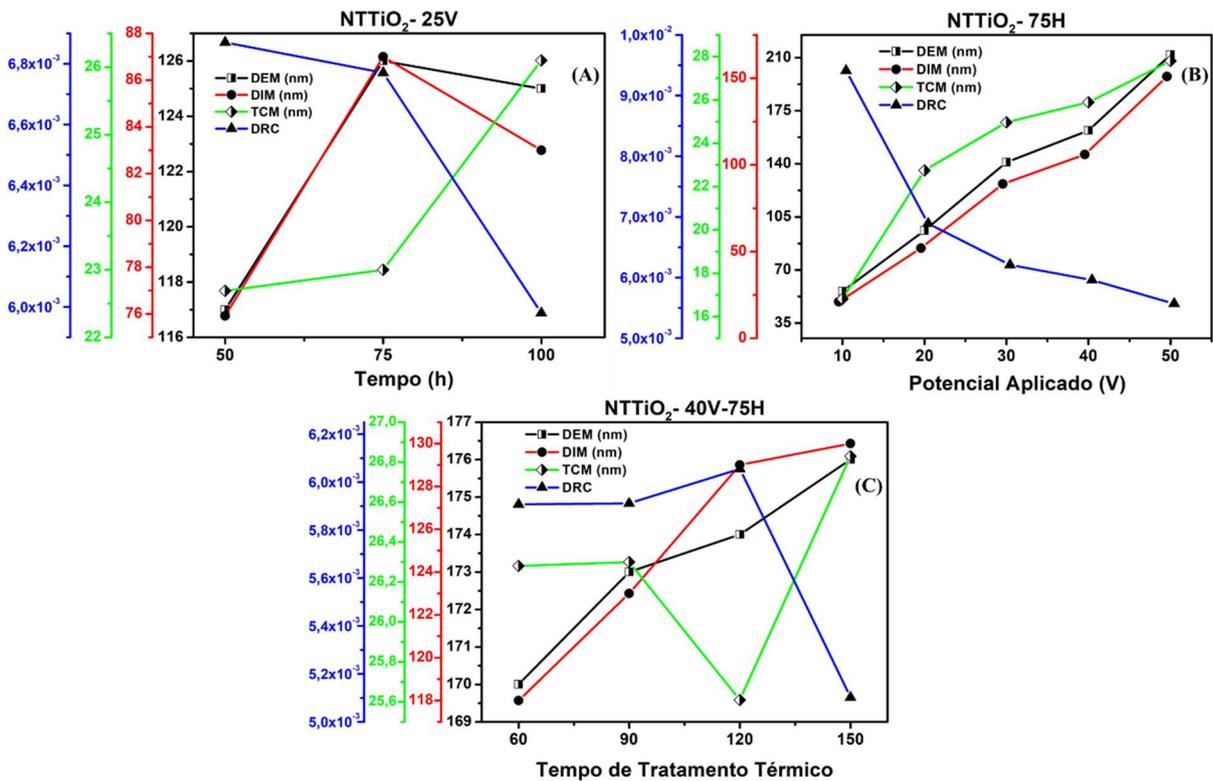


Figura 21. Relação entre os valores calculados de DEM, DIM, TCM e DRC, dos NTTiO₂ produzidos por: (A) Variação do tempo de síntese, (B) Variação do potencial e (C) Tempo de Tratamento Térmico.

Os gráficos ilustram o comportamento dos resultados obtidos das análises de MEV e DRX. Na figura 21A, observa-se que os valores de DIM e DEM aumentaram expressivamente até o tempo síntese de 75 h, já os valores de TCM, foram acrescidos

com o tempo de síntese, ao passo que os valores de DRC diminuíram. O comportamento segue semelhante para os NTTiO_2 produzidos pela variação do potencial, como mostra a figura 21B, no entanto, os valores de DIM e DEM, mantiveram-se crescentes até o potencial de 50 V. Já para os eletrodos produzidos pela variação do tempo de tratamento térmico (Figura 21C), observa-se que os valores de DIM e DEM mantiveram-se crescentes ao longo do tempo de tratamento térmico até 150 min. Havendo-se apenas uma leve diminuição do valor de TCM e breve aumento da DRC no eletrodo submetido ao tempo de 120 minutos, no entanto as características elucidadas pelo DRX, agregam um favorecimento da estrutura do eletrodo submetido ao tempo de 120 min, quando observados outros aspectos estruturais, como a diminuição das intensidades da fase rutilo do TiO_2 .

5.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica usada para investigar a composição e a estrutura molecular dos materiais. Ela se baseia no efeito Raman, que envolve a dispersão inelástica da luz. Quando um feixe de luz monocromática, geralmente um laser, incide sobre uma amostra, a maioria dos fótons é espalhada sem alteração de energia (Espalhamento Rayleigh) (Orlando *et al.*, 2021). No entanto, uma pequena parte dos fótons interage com as vibrações das moléculas do material, resultando em uma mudança de energia (Espalhamento Raman) e, conseqüentemente, em um deslocamento no comprimento de onda da luz espalhada (Orlando *et al.*, 2021). Para a compreensão acerca da estrutura dos NTTiO_2 , a técnica foi empregada com o intuito de corroborar com as informações obtidas pelo DRX para uma melhor elucidação da estrutura cristalina dos eletrodos de NTTiO_2 .

A fase anatase do dióxido de titânio possui uma estrutura tetragonal, que pertence ao grupo espacial D_{4h} ($I4_1/amd$). Nesse contexto, a análise de simetria dos modos vibracionais Raman da fase anatase resulta nos seguintes modos ativos: E_g , $A_{1g}+B_{1g}$ e B_{1g} . O modo E_g refere-se às vibrações de alongamento simétrico, o B_{1g} às vibração de flexão simétrica e o A_{1g} às vibrações de alongamento assimétrico (Orendorz *et al.*, 2007; Zanatta, 2024).

A figura 22 apresenta espectros Raman dos NTTiO_2 obtidos pela variação do tempo de síntese. Nesta, observa-se que os modos ativos Raman para a fase anatase (A) do TiO_2 , são observados nos picos 662 cm^{-1} ($E_{g(A)}$), 539 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g(A)}$) e 420 cm^{-1}

(B_{1g(A)}). Evidencia-se que a presença ínfima do modo Eg_(R) em torno de 470 cm⁻¹ referente ao pico da fase rutilo que ainda pode ser detectado (Meng *et al.*, 2024; Zanatta, 2024). Corroborando com o DRX, evidencia-se uma leve diminuição nas intensidades do pico mais intenso da fase anatase do TiO₂ referente ao modo (Eg_(A)) em 75 h. Além disso, não é possível detectar a influência de outros planos referente a fase rutilo, provavelmente devido à baixa intensidade dessa fase, aliado ao fato de que o Raman é relativamente superficial em relação ao DRX.

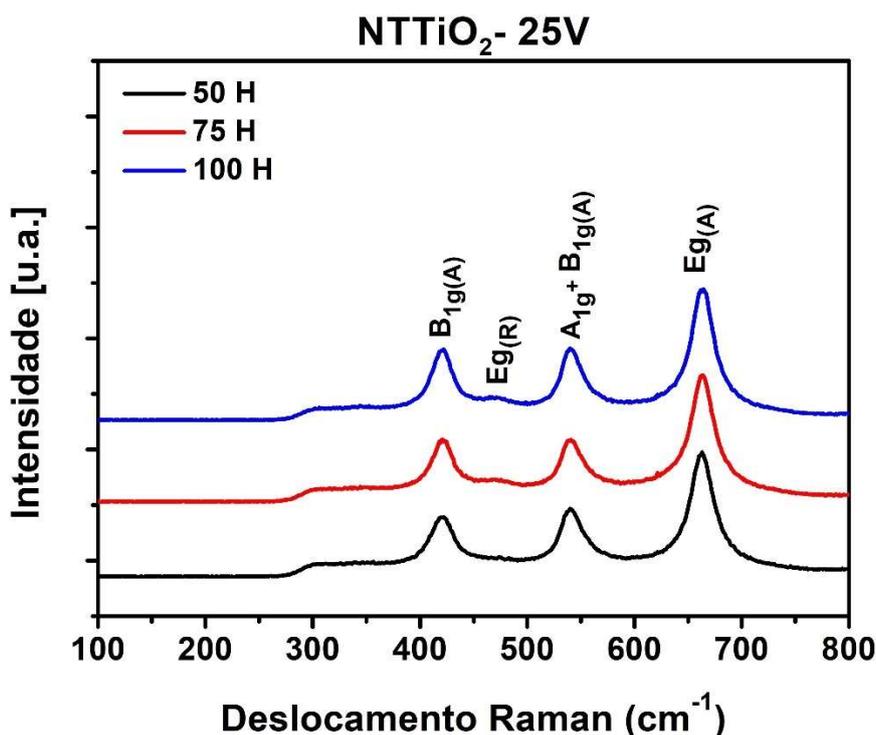


Figura 22. Espectros Raman dos NTTiO₂ produzidos pela variação do tempo de síntese: 50 h, 75 h e 100 h em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol em potencial de 25 V.

Os espectros Raman dos eletrodos obtidos pela variação do potencial são mostrados na figura 23. Observa-se que todos os modos ativos Raman da fase anatase do TiO₂, mostraram-se crescentes com o aumento do potencial aplicado na síntese, sobretudo nos eletrodos obtidos em 30 V, 40 V e 50 V. Outro ponto a se considerar é que nestes eletrodos, evidencia-se a ausência dos modos ativos referentes a fase rutilo, o que pressupõe uma diminuição da fase rutilo na superfície destes eletrodos, corroborado pelo DRX, como já mostrados na figura 20B.

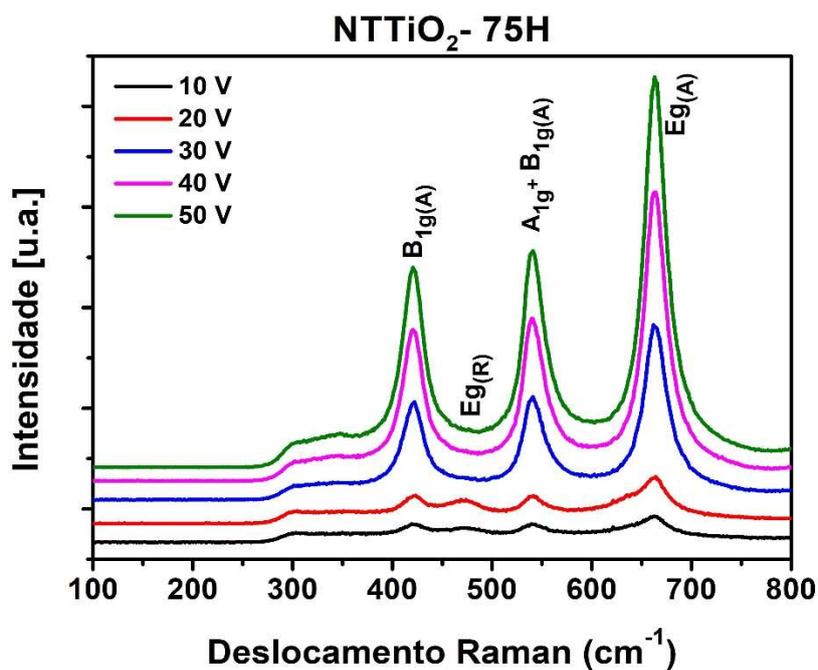


Figura 23. Espectros Raman dos NTTiO₂ produzidos pela variação do potencial: 10 V a 50 V em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.

Os eletrodos submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico têm seus espectros Raman mostrados na figura 24. Em todos os espectros Raman deste parâmetro, observa-se a ausência dos modos ativos referentes a fase rutilo do TiO₂, como vistos na figura 24, evidenciando a influência do tempo de tratamento térmico ao favorecendo da cristalização da fase anatase na superfície dos eletrodos de NTTiO₂.

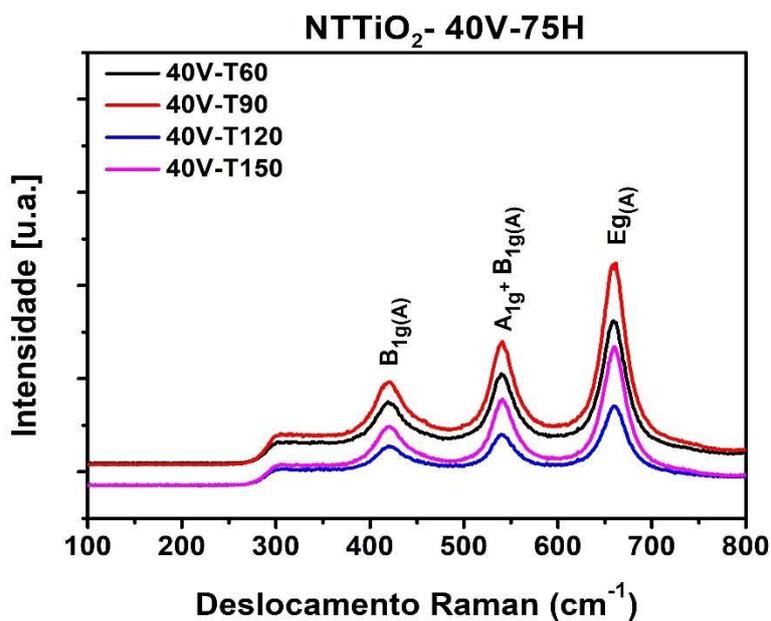


Figura 24. Espectros Raman dos NTTiO₂ produzidos nos tempos de tratamento térmico em: 60 min, 90 min, 120 min e 150 min, em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.

5.6 Voltametria Cíclica e Cinética de Reversibilidade

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroquímica empregada com a finalidade de gerar estudos acerca de reações redox em solução. O perfil cíclico apresentado pela VC proporciona informações sobre os potenciais de oxidação e redução dos analitos presentes na solução, bem como suas cinéticas eletroquímicas. Além disso, a voltametria cíclica é frequentemente empregada na caracterização de eletrodos, no estudo de reações químicas e na determinação quantitativa de substâncias eletroativas em diversos campos, incluindo análises ambientais, farmacêuticas e bioquímicas (Rountree *et al.*, 2018). A VC foi empregada neste trabalho visando obter informações acerca do comportamento redox dos eletrodos em meio ácido, da cinética de reversibilidade e área ativa dos eletrodos de NTTiO₂.

Um fenômeno frequentemente estudado nos NTTiO₂, especialmente dos nanotubos de coloração azul, é o processo de autodopagem do Ti³⁺ (Ghikov *et al.*, 2006; Jo *et al.*, 2023). O titânio, normalmente ocorre no estado de oxidação +4 (Ti⁴⁺), contudo, durante o processo de autodopagem dos NTTiO₂, alguns dos átomos de titânio podem ser reduzidos para o estado de oxidação +3 (Ti³⁺) (Ghikov *et al.*, 2006; Jo *et al.*, 2023). Essa redução pode ser causada por reações eletroquímicas durante a redução catódica e subsequente oxidação anódica dos NTTiO₂. Além disso, o processo de redução está vinculado à intercalação de prótons (H⁺), que, por sua vez, gera vacâncias de oxigênio, na superfície dos NTTiO₂ (Ghikov *et al.*, 2006).

Os eletrodos de NTTiO₂, obtidos pela variação do tempo de síntese, potencial e tempo de tratamento térmico foram caracterizados inicialmente pela VC em meio ácido, em solução de 0,5 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, sendo aplicado potencial de -1 a +1 V. Os voltamogramas podem ser vistos nas figuras (25-A,B,C), e são exibidos em função da densidade de corrente para a área geométrica de 0,20 cm² de todos os eletrodos produzidos.

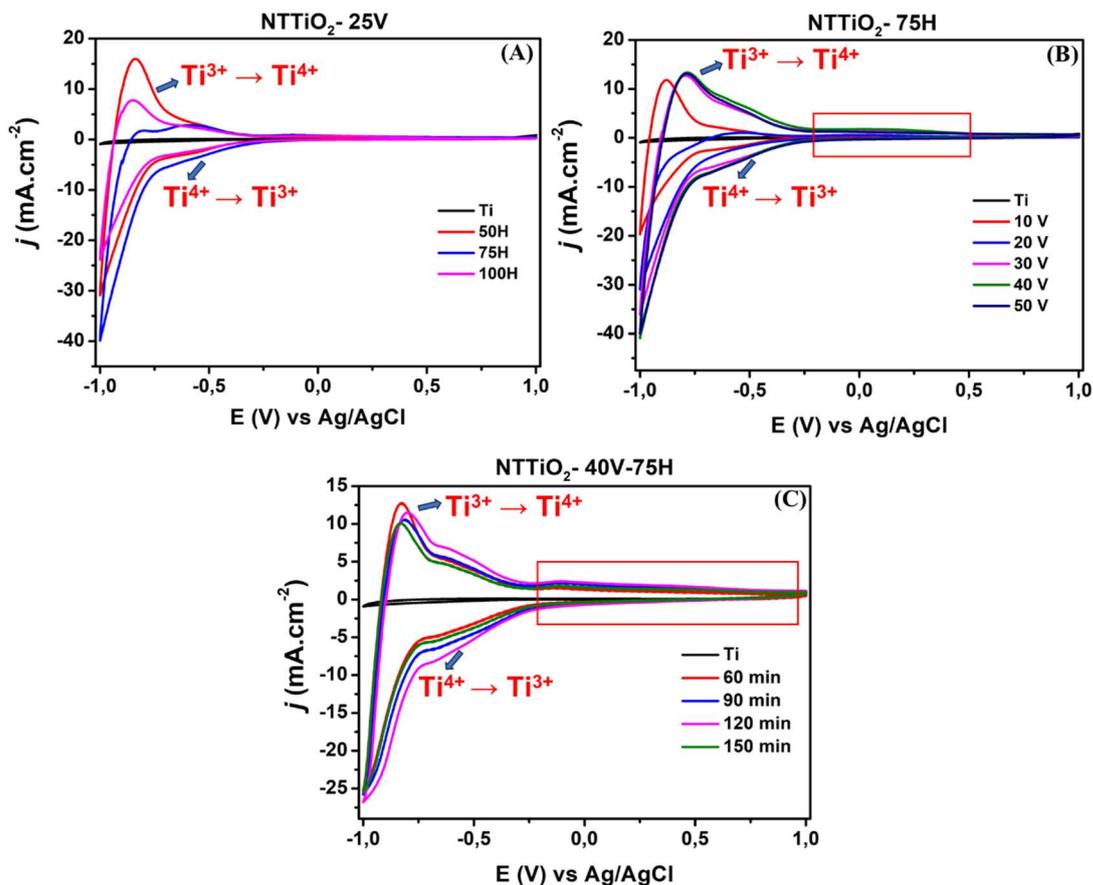


Figura 25. Processos redox em meio ácido dos NTTiO₂ produzidos por: (A) Variação do tempo de síntese, (B) Variação do potencial e (C) Tempo de Tratamento Térmico.

Os eletrodos produzidos nos tempos de síntese de 50 e 100 h (Figura 25A), expressam correntes anódicas mais elevadas, indicando picos de oxidação que podem ser atribuídos ao Ti³⁺ para Ti⁴⁺. De forma contrária o aumento da corrente redutiva no eletrodo de 75 h, em potenciais menos positivos, indica o processo de redução do Ti⁴⁺ para Ti³⁺, sugerindo um processo de aut dopagem nos eletrodos de NTTiO₂ (Wang, L. *et al.*, 2022), como visto nos voltamogramas da figura 25A. Outro fator a se considerar, reside na intensa evolução de H₂, apresentada nos três eletrodos da sequência.

Em relação os eletrodos produzidos pela variação do potencial, o comportamento redox pode ser observado nos voltamogramas da figura 25B. Neles, verifica-se que os picos de oxidação sofrem um deslocamento no sentido da varredura anódica, principalmente nos eletrodos produzidos em potenciais de 30 a 50 V, ao passo que a corrente redutiva aumenta em potenciais menos positivos, sendo este um indicativo da maior propensão do (Ti⁴⁺) à redução para o estado de oxidação +3 (Ti³⁺), indicando o processo de aut dopagem NTTiO₂ (Wang, L. *et al.*, 2022). Esse comportamento é

expressivo no eletrodo obtido no potencial de 40 V, onde neste também é observado uma maior corrente redutiva.

Outro comportamento redox observado nos eletrodos, especificamente nos produzidos em potenciais de 30, 40 e 50 V, é um aumento na corrente anódica, em potenciais próximos de -0,25 V a + 0,5 V (destacados no retângulo vermelho da figura 25B), o que sinaliza o início da evolução do oxigênio, evidenciando a ativação do TiO₂ para reações anódicas (Kim *et al.*, 2016). Esse resultado é semelhante ao descrito por Kim e Hong (2016), que realizaram um estudo para investigar o efeito do nível de dopagem de nanotubos de TiO₂ de coloração azul e preto em suas propriedades eletroquímicas, incluindo as propriedades capacitivas e geradoras de oxidantes (Kim *et al.*, 2016).

Os eletrodos obtidos pela variação do tempo de tratamento térmico, apresentaram um perfil redox semelhante aos vistos nos eletrodos obtidos pela variação do potencial, como observado na figura 25C. Observa-se que em todos os eletrodos submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico, as correntes anódicas foram favorecidas, sendo um parâmetro que melhor contribuiu ao processo de autodopagem dos NTTiO₂.

Outro ponto a se considerar nestes eletrodos, é que o aumento na corrente anódica nos voltamogramas, em potenciais próximos de -0,25 V a +0,5 V, expande-se até próximo de +0,90 V (retângulo vermelho da figura 25C), e foi favorecida com o aumento no tempo de tratamento térmico, em comparação com os estudos anteriores (variação do tempo de síntese e potencial). Fica evidente que essa corrente é mais pronunciada no eletrodo que foi submetido a um tempo de tratamento térmico de 120 minutos, conforme observado no retângulo vermelho da figura 25C, indicando um aumento na corrente anódica e sinalizando o início da evolução do oxigênio. Essa característica pode estar relacionada ao fato de que este eletrodo exibiu as menores intensidades da fase rutilo do TiO₂, com a fase anatase predominando em sua estrutura. Os átomos de Ti e O na fase anatase da rede cristalina do TiO₂ promovem um maior aprisionamento dos elétrons devido aos centros de íons trivalentes de titânio (Ti³⁺) (Wang, Y. *et al.*, 2022), resultando numa maior reatividade química.

Os defeitos de superfície resultantes, gerados pelos íons de titânio reduzidos (Ti³⁺) e as vacâncias de oxigênio aumentam significativamente a condutividade elétrica do material (Jo *et al.*, 2023). Essa melhoria na condutividade ocorre devido à redistribuição de elétrons extras entre os átomos de titânio e as vacâncias de oxigênio. Essa

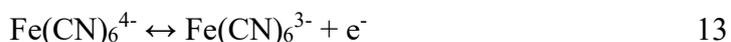
reconfiguração eletrônica cria processos condutores mais eficientes, resultando em um aumento na condutividade elétrica do material (Jo *et al.*, 2023). Dessa forma, o Ti^{3+} pode reagir com o oxigênio molecular (O_2) para formar radicais livres, tais como $\bullet O^{2-}$ (íon superóxido), $\bullet OH_2$ (radical peroxila) e $\bullet OH$ (radical hidroxila) (Kim *et al.*, 2016). Sendo estas espécies químicas importantes para a eletro-oxidação.

A cinética de reversibilidade na presença do par redox $Fe^{2+/3+}$, dos eletrodos de $NTTiO_2$ produzidos, foram avaliadas a partir de VCs em diferentes velocidades de varredura. Os voltamogramas obtidos pela variação do tempo de síntese, potencial e tempo de tratamento térmico são mostrados nas figuras 26, 27 e 28, respectivamente, e exibidos em função da densidade de corrente para a área geométrica de $0,20\text{ cm}^2$ de todos os eletrodos produzidos. A partir dos resultados de corrente de pico máxima I_p , foi possível calcular área ativa dos eletrodos, por meio da equação de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,65 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^\infty v^{1/2} \quad (12)$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo a ser calculada (cm^2), D_0 é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$), $6,39 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$, C_0 é a concentração da espécie em solução (mol cm^{-3}) e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}).

Nos voltamogramas da figura (26-B,C,D), observa-se picos de oxidação e redução, constatando a ocorrência de processos redox do par $Fe^{2+/3+}$ (equação 13), propiciado pela superfície condutora dos $NTTiO_2$, e, verifica-se picos mais intensos de oxidação e redução para o eletrodo de 75 h em vista dos demais eletrodos. Quando tratado apenas do Ti (Figura 26A), observa-se que a ocorrência dos processos redox é reduzida em comparação os $NTTiO_2$, fato relacionado a ínfima área eletroquímica ativa do Ti.



Os valores obtidos de área ativa para os eletrodos de $NTTiO_2$, foram de: $0,15\text{ cm}^2$, $0,28\text{ cm}^2$, $0,19\text{ cm}^2$, para os eletrodos produzidos em 50 h, 75 h e 100 h, respectivamente.

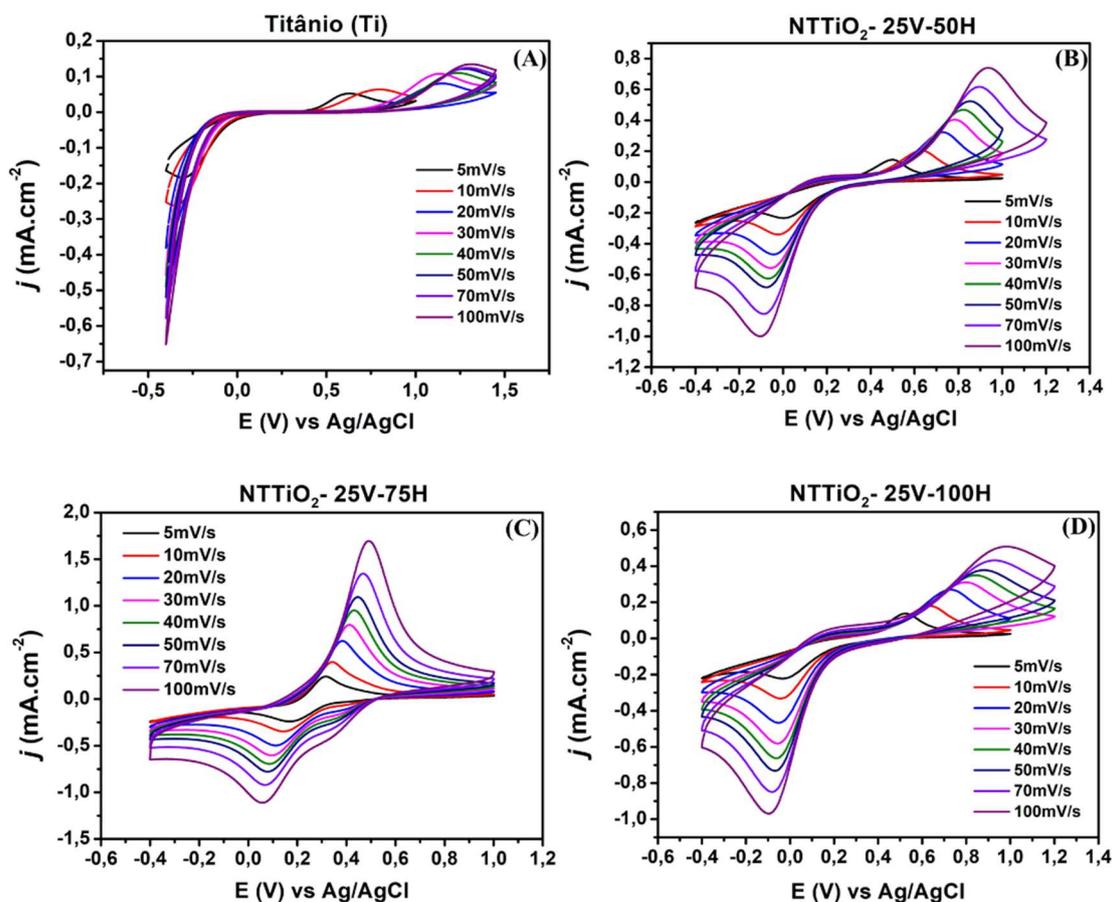


Figura 26. Voltamogramas Cíclicos, sequência de tempo de síntese: (A) Ti, (B) 50 h, (C) 75 h e (D) 100 h em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol em potencial de 25 V.

Os voltamogramas dos eletrodos produzidos em potenciais de 20, 30, 40 e 50 V, figuras (27-B,C,D,E) expressam picos de oxidação e redução, confirmando a ocorrência da geração dos processos redox do par $\text{Fe}^{2+/3+}$ propiciados pela superfície dos NTTiO_2 . Observa-se nos voltamogramas, picos de oxidação, que são mais intensos nos eletrodos produzidos em 30, 40 e 50 V. Estes perfis voltamétricos assemelham-se os perfis obtidos pelos autores Huang e colaboradores (2023), que obtiveram nanotubos por uma anodização a partir de uma placa de Ti poroso, aplicando um potencial de 40 V na síntese (Huang *et al.*, 2023). Na tabela 9, é mostrado dos valores obtidos para a área ativa dos eletrodos de NTTiO_2 produzidos pela variação do potencial em tempo de síntese fixo de 75 h.

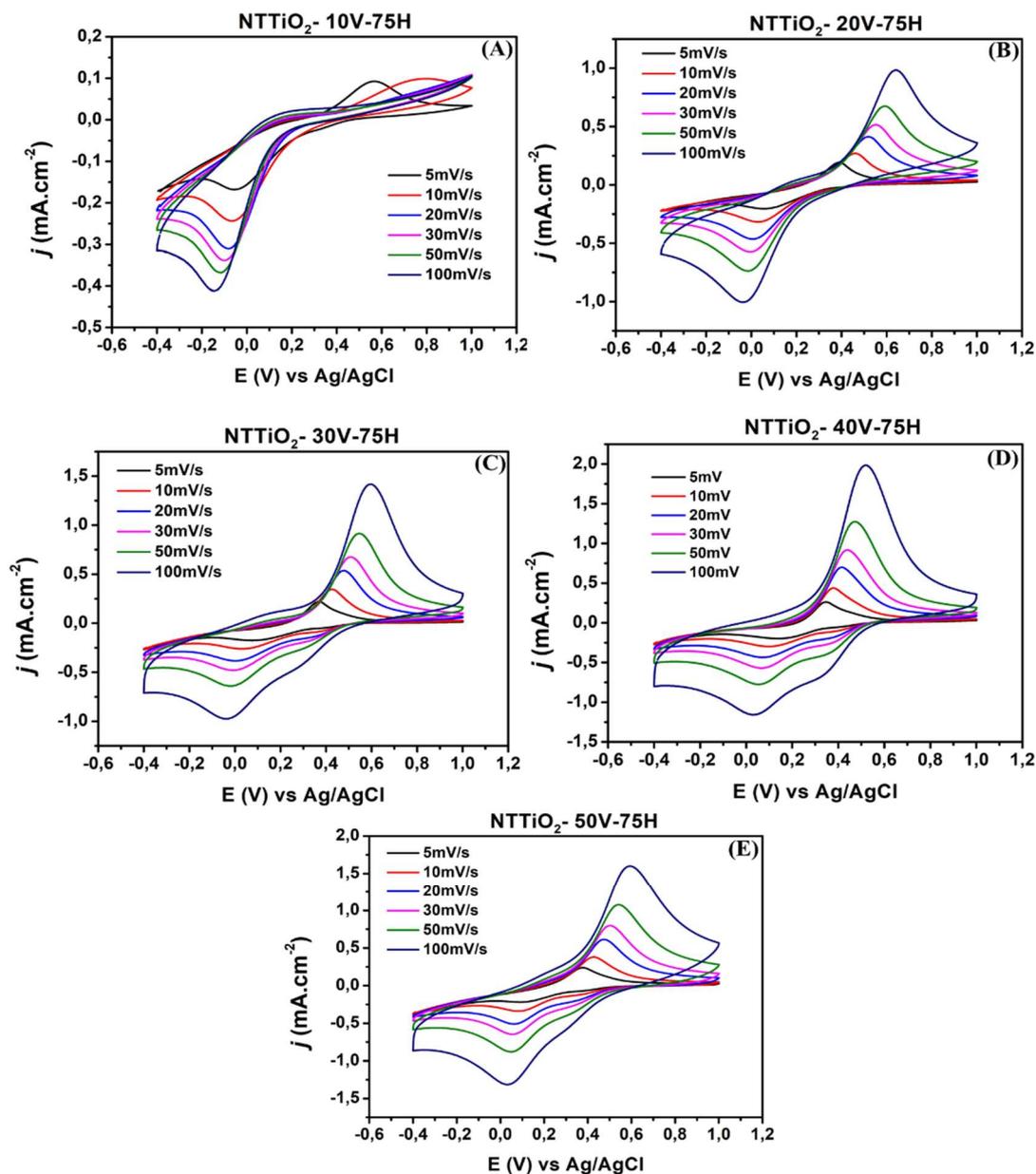


Figura 27. Voltamogramas Cíclicos, sequência potencial: (A) 10 V, (B) 20 V, (C) 30 V, (D) 40 V e (E) 50 V em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.

Tabela 9. Valores de área ativa, sequência potencial: 10 a 50 V em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol pelo tempo de síntese de 75 h.

Amostra	Valor da área ativa (cm^2)
NTTiO ₂ -10V-75H	0,05
NTTiO ₂ -20V-75H	0,20
NTTiO ₂ -30V-75H	0,24
NTTiO ₂ -40V-75H	0,33
NTTiO ₂ -50V-75H	0,30

Os perfis voltamétricos observados na figura 28, revelam que o tempo de tratamento térmico influenciou num aumento dos picos de oxidação em relação aos estudos anteriores, evidentes no aumento das correntes anódicas. Sobretudo no eletrodo submetido ao tempo de 120 min de tratamento térmico (figura 28C), que apresentou pico de oxidação mais intenso e definido em relação aos demais eletrodos. Este fato pode estar relacionado aos aspectos estruturais e morfológicos deste eletrodo, discutidos nas secções anteriores, na qual constatou-se uma predominância da fase anatase do TiO_2 e diminuição da fase rutilo, também corroborados pelos valores expressivos de DIM e DEM. Evidenciando-se uma propensão aos processos redox do par $\text{Fe}^{2+/3+}$ na superfície dos NTTiO_2 , especialmente no eletrodo em questão.

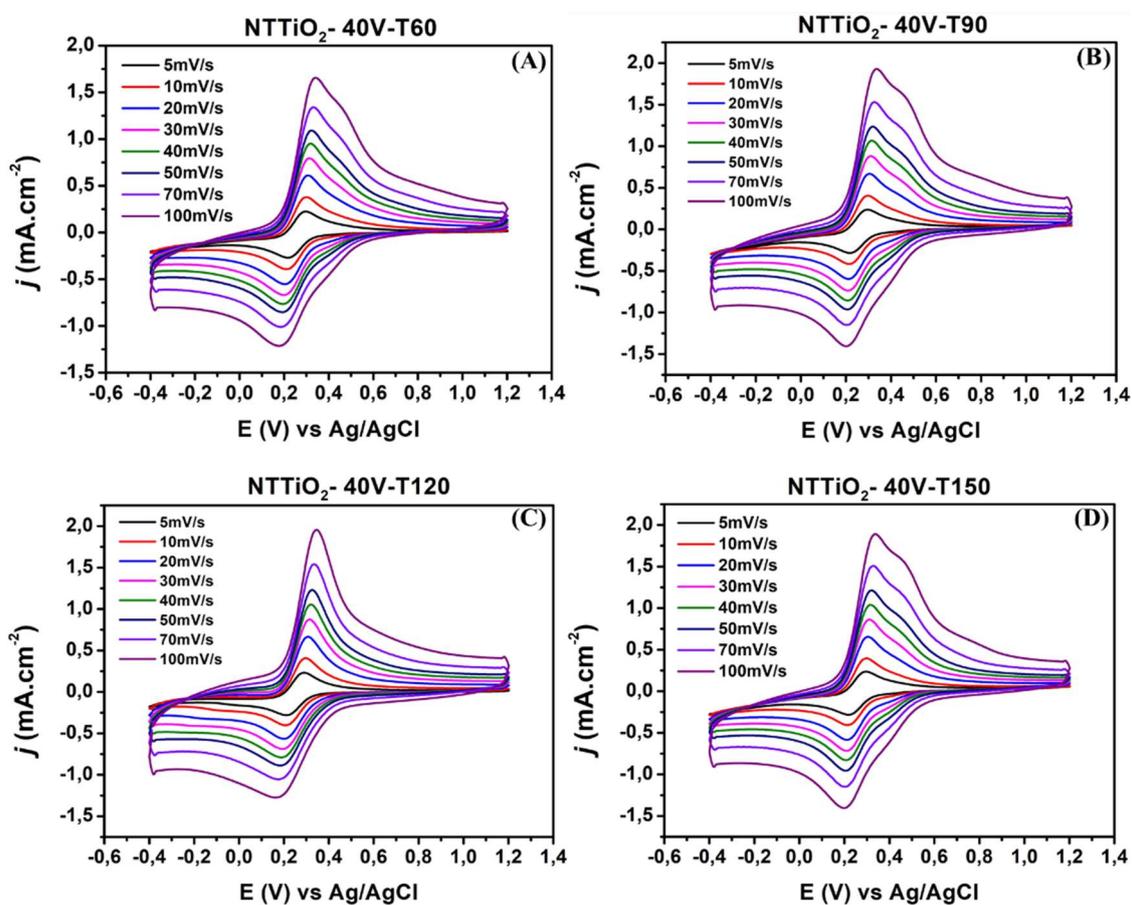


Figura 28. Voltamogramas Cíclicos, sequência tempo de tratamento térmico: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min, em eletrólito $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4F /Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.

A partir dos valores dos picos anódicos e catódicos, foram calculadas as áreas eletroquímicas dos eletrodos que se encontram na tabela 10. A partir dos resultados, é possível observar um aumento da área ativa dos eletrodos em relação aos estudos anteriores (variação do tempo e potencial), e nesta etapa, os eletrodos obtidos nos tempos

de 120 e 150 minutos de tratamento térmico, apresentaram os maiores valores de área eletroquímica ativa (Tabela 10).

Tabela 10. Valores de área ativa, sequência tempo de tratamento térmico: 60 a 150 min em eletrólito 0,06 mol.L⁻¹ de NH₄F/Glicerol em potencial de 40 V pelo tempo de síntese de 75 h.

Amostra	Valor da área ativa (cm²)
NTTiO ₂ -40V-T60	0,35
NTTiO ₂ -40V-T90	0,41
NTTiO ₂ -40V-T120	0,43
NTTiO ₂ -40V-T150	0,42

Nos estudos da cinética de reversibilidade dos eletrodos, o primeiro teste a ser realizado geralmente é a análise do gráfico de corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) (SILVA, 2001). Este gráfico deve exibir linearidade e passar pela origem, ou alternativamente resultar numa relação ($I_p/v^{1/2}$) constante, indicando um comportamento reversível do sistema eletroquímico. Se esta condição for satisfeita, outros critérios diagnósticos podem então ser aplicados para confirmar a reversibilidade do processo (Dalkiran; Bekiro, 2024). Tais como, a razão entre as intensidades de corrente de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}), que deve ser igual a unidade ($I_{pa}/I_{pc} = 1$) independente de v , e a não variação do potencial de pico com a velocidade de varredura de potencial (SILVA, 2001).

Dessa forma, a partir do gráfico de I_{pa} e $v^{1/2}$, figura 29, observa-se uma linearidade crescente, no entanto, os demais critérios para a reversibilidade não são atendidos para os três eletrodos obtidos pela variação do tempo de síntese. Isto fica evidente, por exemplo, quando analisada a relação ($I_{pa}/I_{pc} = 1$) independente de v , neste caso, nenhum eletrodo obedece a esta igualdade. Outro critério que evidencia uma não reversibilidade dos eletrodos, é a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$ mV (a 25°C), não sendo esta, uma condição constatada nos eletrodos.

Assim, torna-se necessário avaliar os demais processos no sistema redox do par $Fe^{2+/3+}$, na superfície dos eletrodos de NTTiO₂ obtidos pela variação do tempo de síntese. Em uma região de processos quase-reversíveis, a corrente observada é influenciada tanto pelas reações reversíveis – para baixas velocidades de varredura, quanto pelas irreversíveis – para altas velocidades de varredura (Gonzalez *et al.*, 2016; Guler; Meydan;

Seckin, 2023). Isso ocorre devido a taxa de transferência de elétrons ser comparativamente mais lenta do que a taxa de transporte de massa, levando a uma acumulação de espécies eletroquímicas na interface eletrodo-eletrólito (Guler; Meydan; Seckin, 2023; Rountree *et al.*, 2018). Dentre os critérios que envolvem os sistemas quase-reversíveis, têm-se: ΔE_p aumenta com v ; ΔE_p aproxima-se de $(60/n)$ mV à medida que v é diminuído; I_p aumenta com $v^{1/2}$, mas a relação não é proporcional; e E_{p_c} altera-se negativamente com o aumento de v (SILVA, 2001).

Assim sendo, os critérios citados são obedecidos para os três eletrodos, dessa forma, elucidando um comportamento quase-reversível para os eletrodos produzidos pela variação do tempo de síntese. Na figura 30, é evidenciado que o valor de ΔE_p aumenta com a velocidade de varredura, e aproxima-se de $(60/n)$ mV à medida que v é diminuído. Sendo constatado que o eletrodo produzido em 75 h possui os menores valores de ΔE_p .

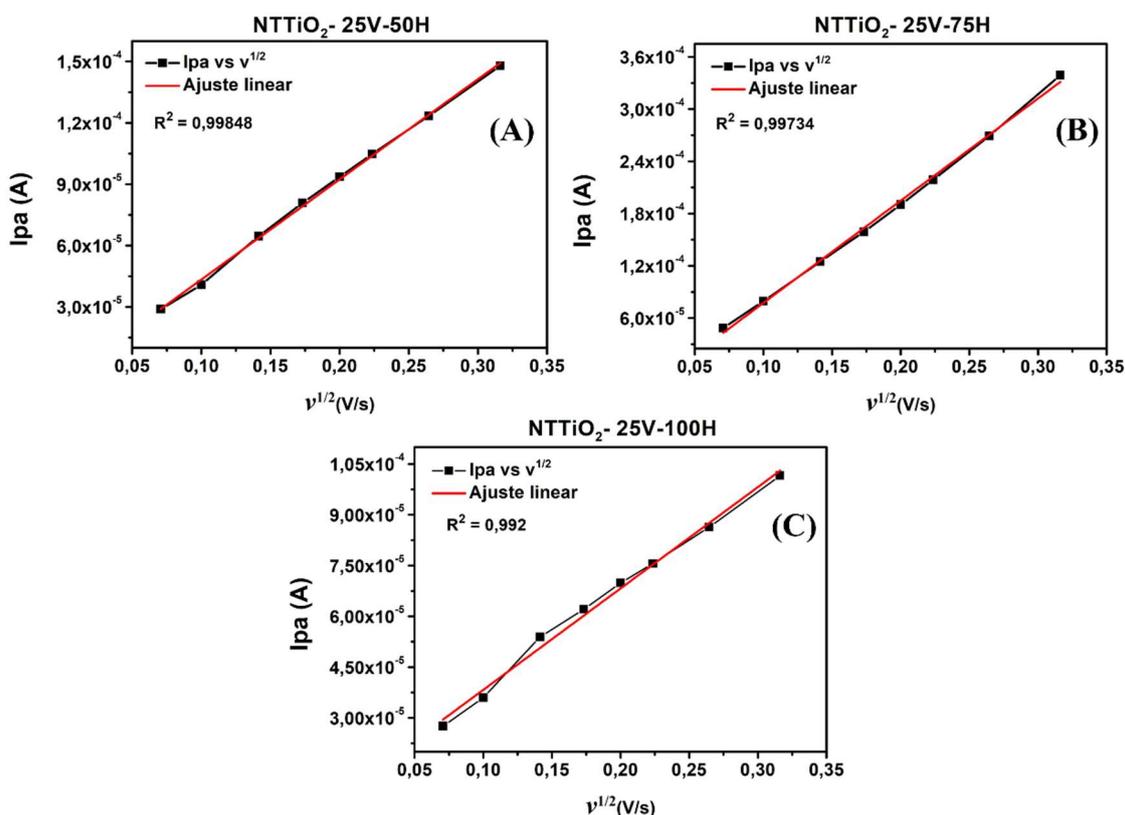


Figura 29. Relação de I_{pa} e $v^{1/2}$, seqüência tempo de síntese: (A) 50 h, (B) 75 h e (C) 100 h.

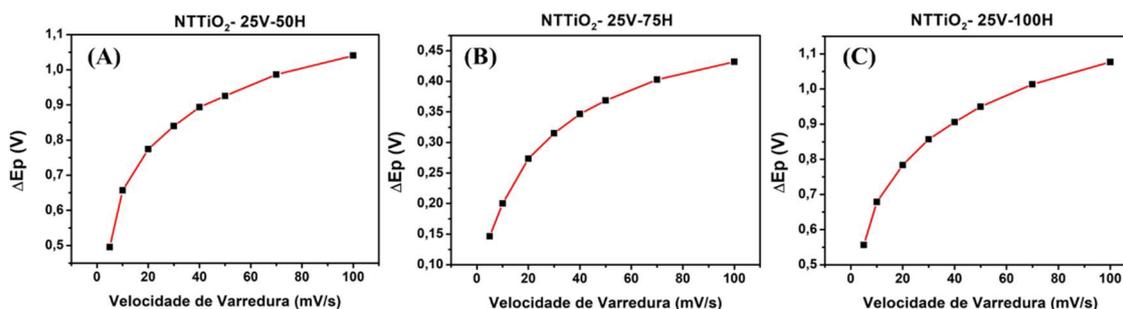


Figura 30. Relação de ΔE_p e Velocidade de Varredura, sequência tempo de síntese: (A) 50 h, (B) 75 h e (C) 100 h.

Os critérios de cinética de reversibilidade para os eletrodos obtidos pela variação do potencial, elucidam que a partir do potencial de 20 V, os eletrodos indicam um valor crescente da relação entre os valores de I_p e $v^{1/2}$ (Figura 31). Além disso, os valores de ΔE_p (Figura 32), aumentam com a velocidade de varredura nestes eletrodos, e aproximam-se de $(60/n)$ mV à medida que v é diminuído. Considerando os parâmetros já citados de quase-reversibilidade, constata-se, a partir do potencial de 20 V, um comportamento quase-reversível para estes eletrodos. Sendo em 40 V, registrado menores valores de ΔE_p .

Para o eletrodo produzido em 10 V, a ausência de picos de oxidação em maiores varreduras de potencial (figura 31A), configura-se um processo irreversível. Onde nestes, a taxa de reação em pelo menos uma das direções (anódica ou catódica) é significativamente mais rápida do que na direção oposta, tornando a inversão do processo difícil ou praticamente impossível (Guler; Meydan; Seckin, 2023; Rountree *et al.*, 2018). O que indica que na avaliação dos processos redox, no eletrodo de 10 V, podem estar acontecendo reações secundárias, adsorção irreversível de substâncias no eletrodo ou outros fatores que dificultam a reversão eficaz do processo eletroquímico.

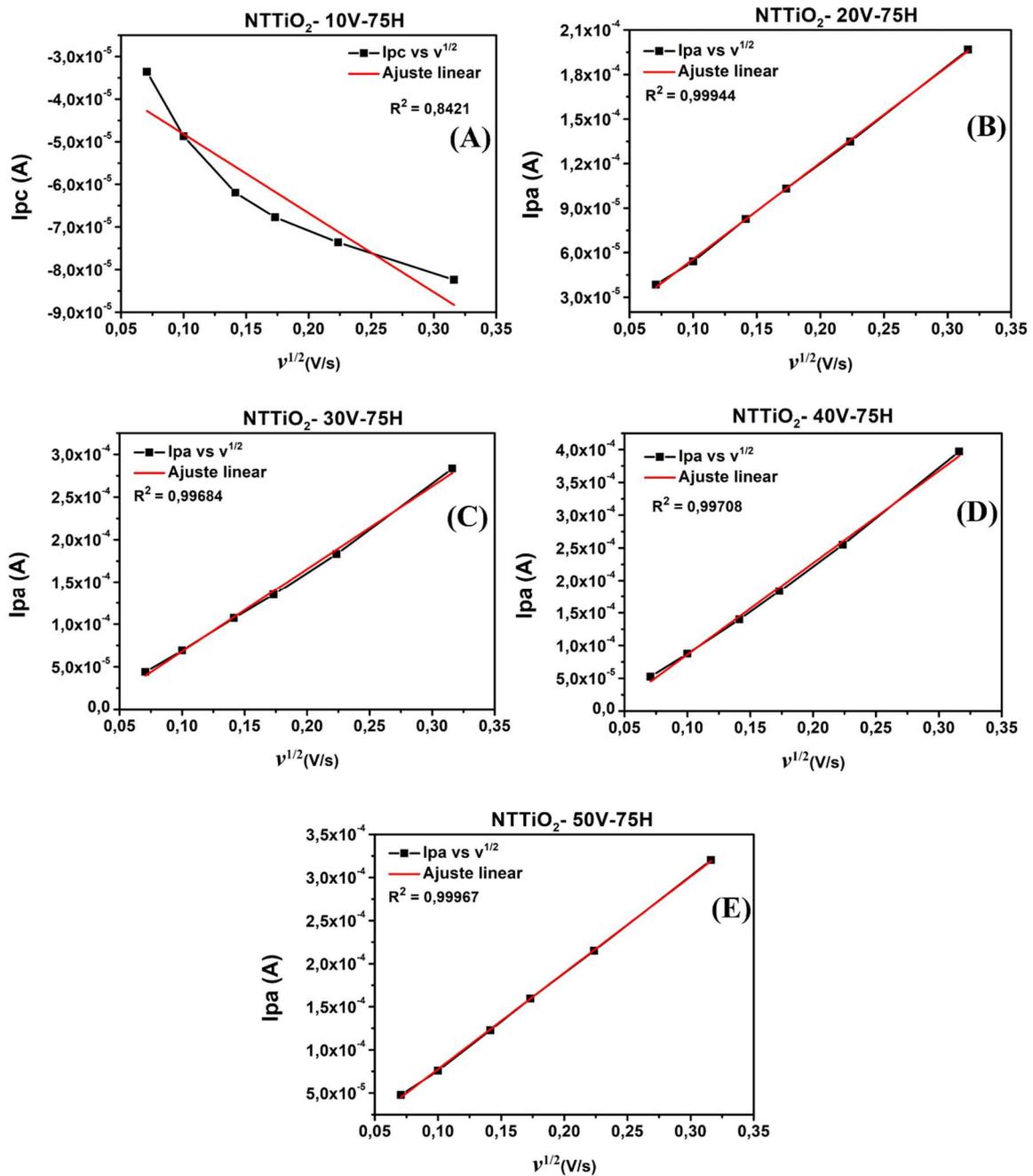


Figura 31. Relação de i_{pc} e $v^{1/2}$ para: (A) 10 V. E Relação I_{pa} e $v^{1/2}$ para: (B) 20 V, (C) 30 V, (D) 40 V, (E) 50 V, sequência potencial.

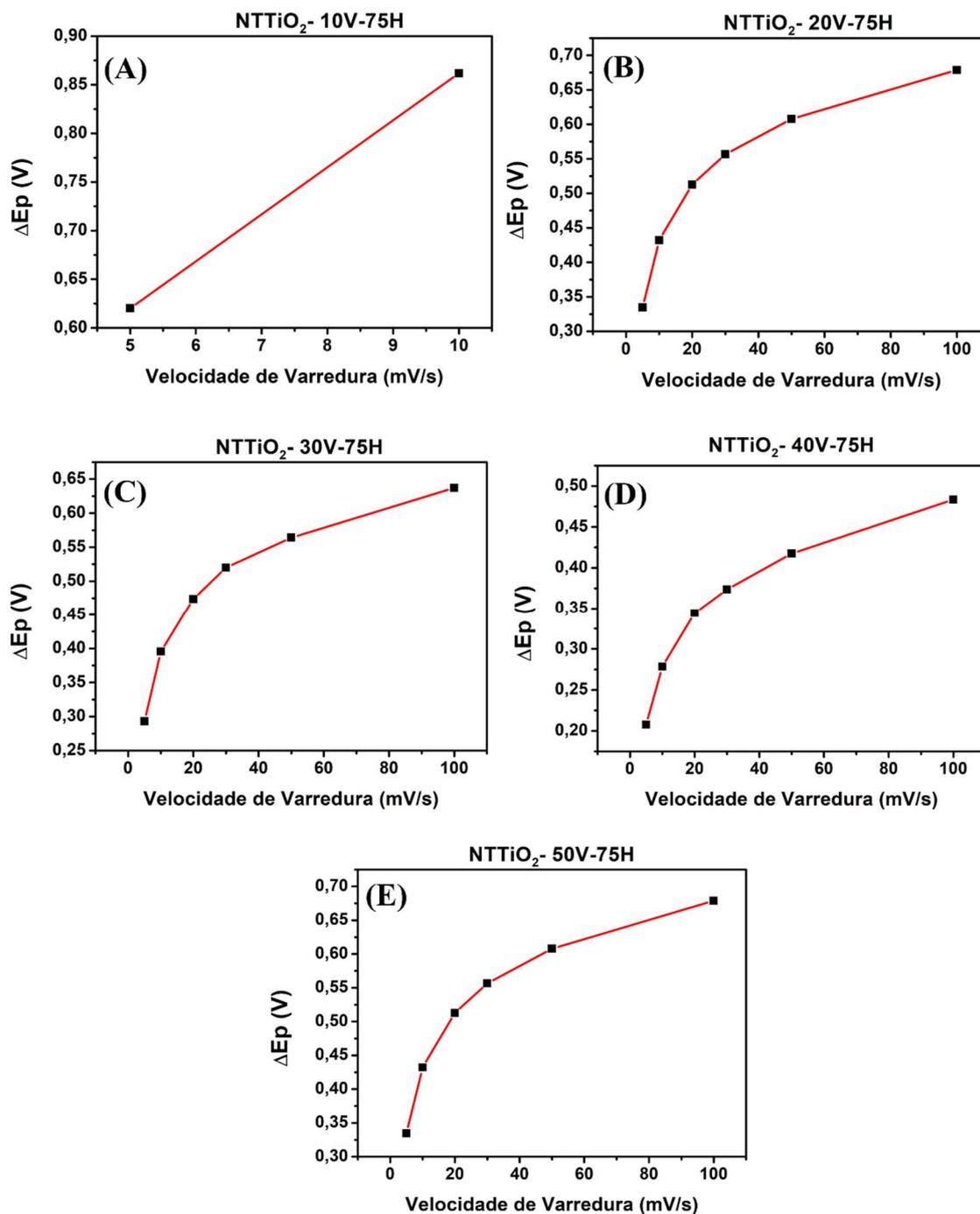


Figura 32. Relação de ΔE_p e Velocidade de Varredura, sequência potencial: (A) 10 V, (B) 20 V, (C) 30 V, (D) 40 V e (E) 50 V.

Considerando a cinética de quase-reversibilidade discutida anteriormente, constata-se um comportamento quase-reversível para os eletrodos obtidos pela variação do tempo de tratamento térmico. Na figura 33, é apresentado os gráficos com a relação dos valores de I_p e $v^{1/2}$, observando-se uma relação linear. Outro aspecto considerável nestes eletrodos, são os valores de ΔE_p , apresentados nos gráficos da figura 34, que aumentam com a velocidade de varredura, mas que são menores se comparados com os

valores de ΔE_p obtidos nos estudos anteriores, ocorrendo uma aproximação de $(60/n)$ mV à medida que v é diminuído, corroborando aos perfis de quase reversibilidade.

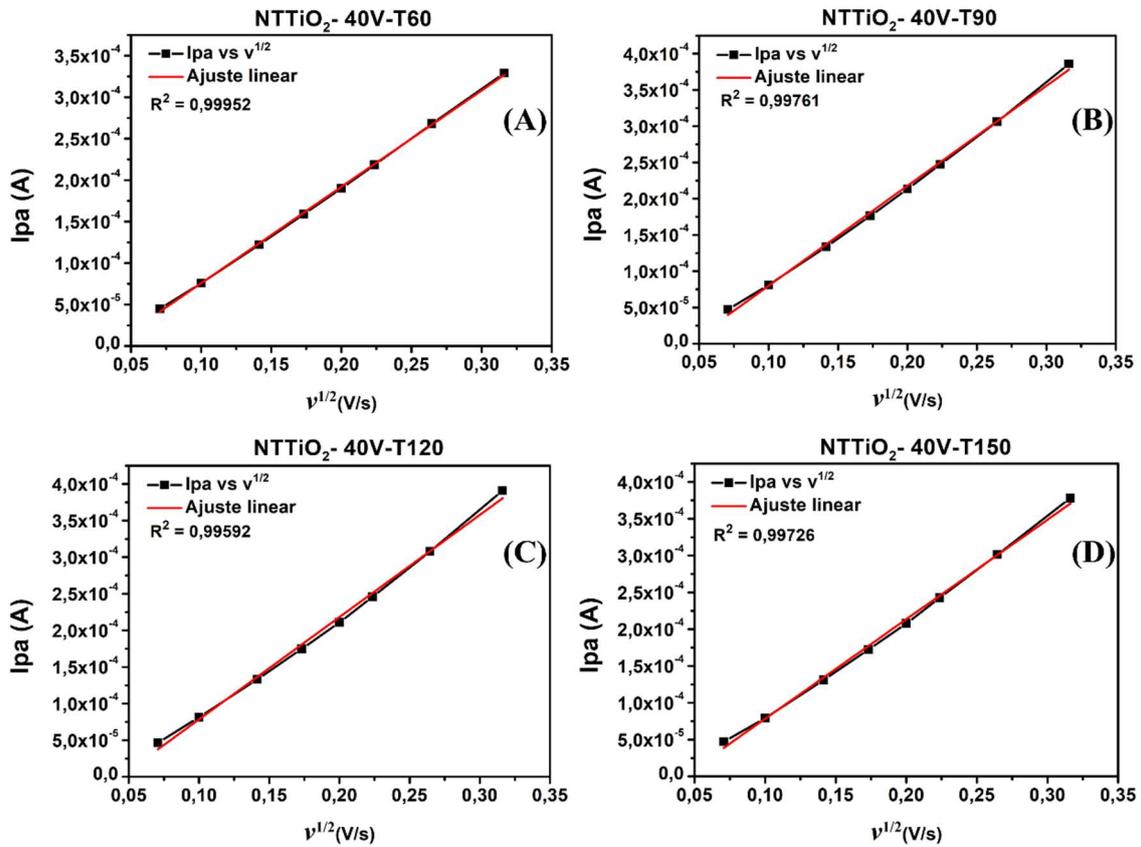


Figura 33. Relação de I_{pa} e $(V/s)^{1/2}$, sequência tempo de tratamento térmico: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min.

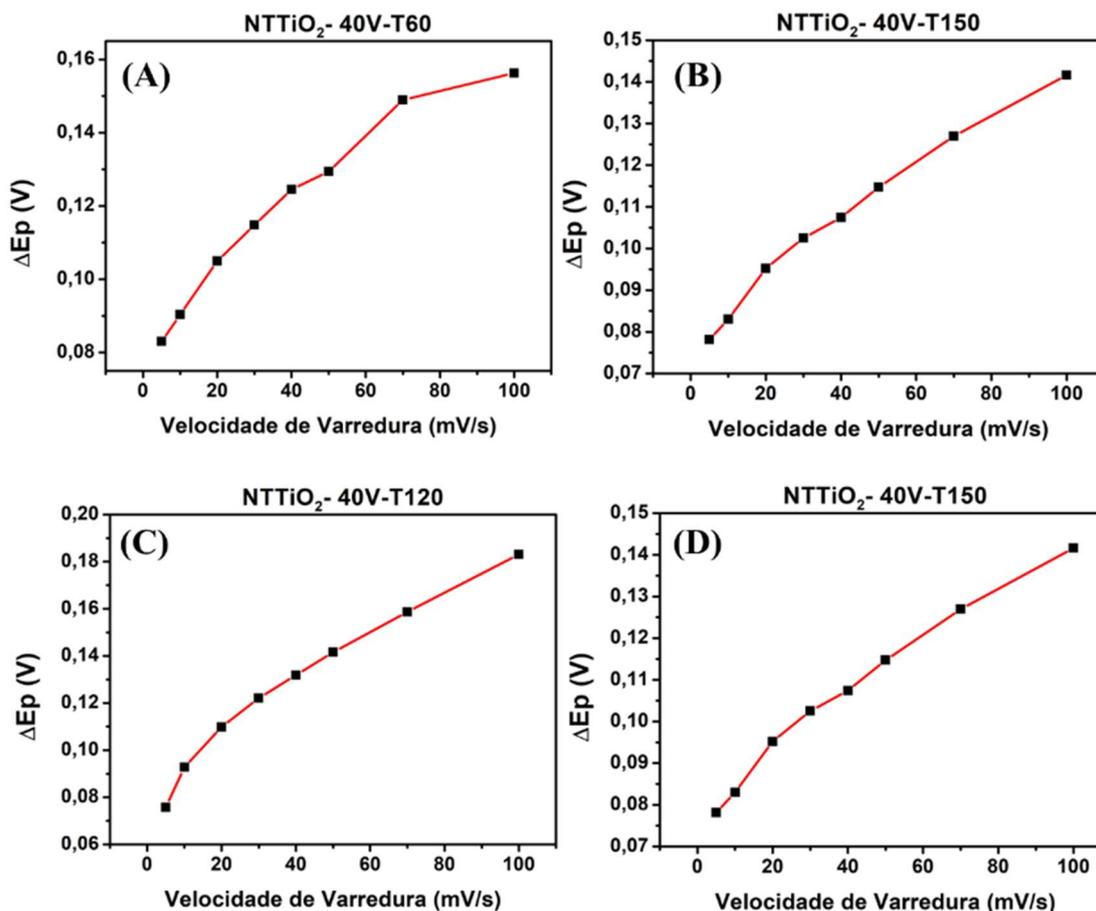


Figura 34. Relação de ΔE_p e Velocidade de Varredura, seqüência tempo de tratamento térmico: (A) 60 min, (B) 90 min, (C) 120 min e (D) 150 min.

Com o objetivo de otimizar o desempenho dos eletrodos de NTTiO_2 , uma análise minuciosa dos dados apresentados na figura 35 foi realizada. Nestes gráficos, é mostrado a influência de variáveis como tempo de síntese, potencial e tempo de tratamento térmico sobre as características morfológicas, estruturais e eletroquímicas do eletrodos de NTTiO_2 , e como esses valores podem ser associados.

No que diz respeito à variação do tempo de síntese (Figura 35A), pressupõe-se que a diminuição das intensidades da fase rutilo, maiores valores de DIM, DEM e TCM contribuíram para uma diminuição dos valores de médios de ΔE_p e aumento na área ativa, sobretudo no eletrodo produzido pelo tempo de 75 h. Mostrando como os aspectos morfológicos e estruturais refletem sobre os aspectos eletroquímicos em função da variação do tempo de síntese.

Para os eletrodos produzidos pela variação do potencial (Figura 35B), constata-se que a morfologia e estrutura pode ter contribuído para a resposta eletroquímica

predominantemente até o potencial de 40 V. Apesar da morfologia nanotubular influenciar na resposta eletroquímica, nos experimentos de VC realizados, constataram que a morfologia e estrutura resultaram no aumento das intensidades da fase anatase e diminuição das intensidades da fase rutilo, com maiores valores de DIM, DEM e TCM, que por conseguinte, podem ter contribuído para a resposta eletroquímica predominantemente até o potencial de 40 V, uma vez que a resposta eletroquímica do eletrodo produzido em 50 V, teve um decréscimo em relação ao obtido em potencial de 40 V. Como mostrado no gráfico da figura 35B, observa-se que a contribuição dos parâmetros morfológicos e estruturais, corroboraram aos aspectos eletroquímicos do eletrodo de 40 V, pelo fato de ter apresentado os menores valores médios de ΔE_p e um aumento na área ativa.

Com relação aos eletrodos obtidos pela variação do tempo de tratamento térmico, (Figura 35C), constata-se que os aspectos morfológicos e estruturais até então estudados, tiveram uma influência na resposta eletroquímica dos NTTiO_2 obtidos nesta etapa, verificando-se que a morfologia e estrutura foi preferencialmente mais influente para o eletrodo submetido a 120 minutos de tratamento térmico, que apresentou diminuição da intensidade da fase rutilo, que inicialmente era mais intensa para o plano 101, mostrando uma predominância da fase anatase neste eletrodo, além de valores expressivos de DIM e DEM, que podem ter influenciado à uma maior área ativa para este eletrodo. Fatores que tornam o parâmetro de tempo de tratamento térmico, o mais influente para a produção e aplicação dos NTTiO_2 nos processos de eletro-oxidação.

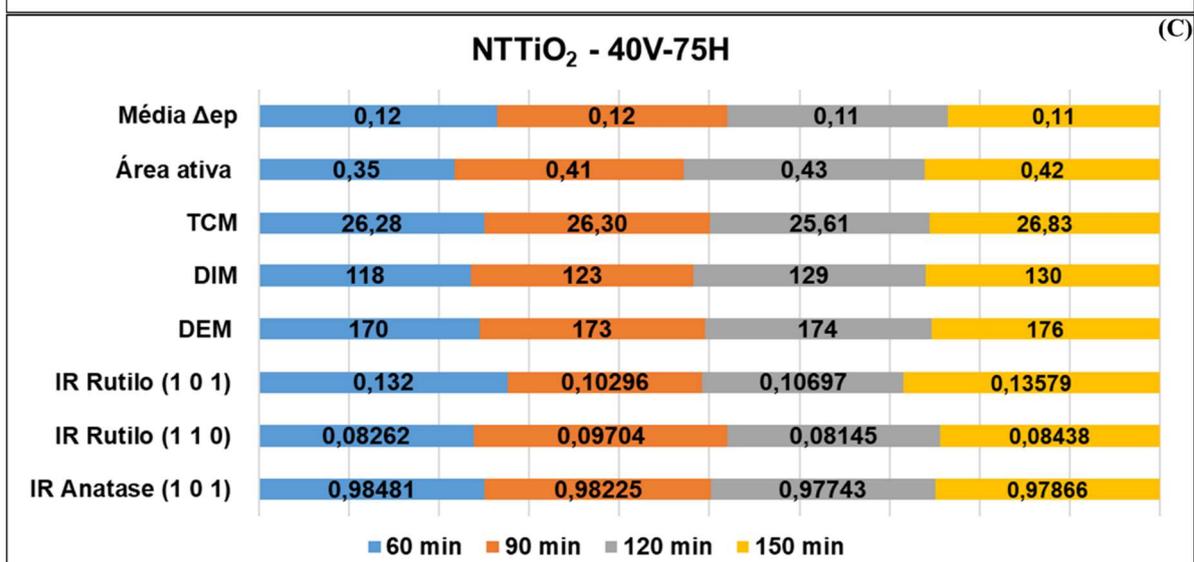
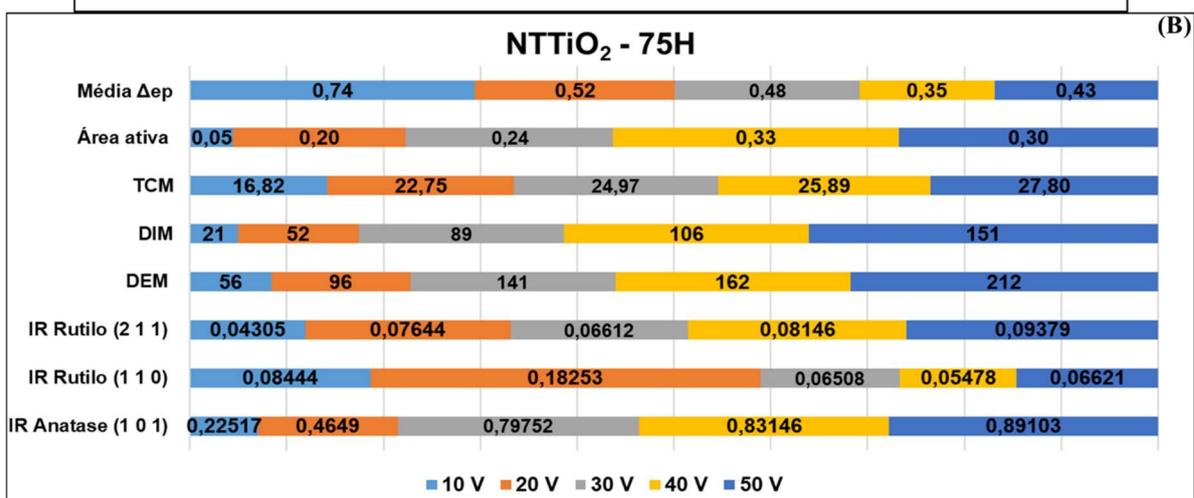
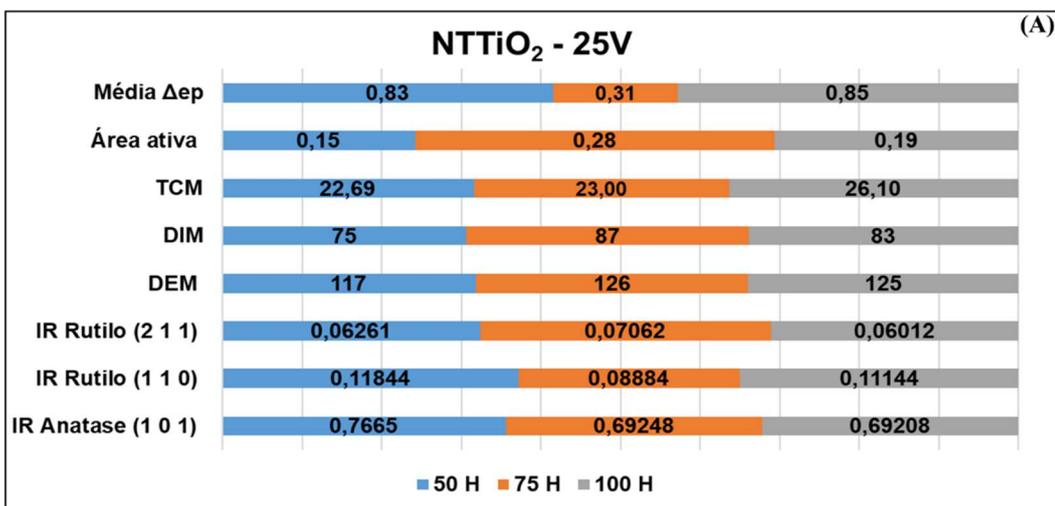


Figura 35. Relação entre os aspectos morfológicos, estruturais e eletroquímicos dos NTTiO₂ produzidos por: (A) Variação do tempo de síntese, (B) Variação do potencial e (C) Tempo de Tratamento Térmico.

5.7 Eletro-oxidação do DQ em Microescala

Considerando o eletrodo obtido com maior valor de área eletroquímica ativa (NTTiO₂-40V-T120), este foi aplicado no processo de eletro-oxidação do herbicida Diquat, por via de um processo de cronopotenciometria. A molécula do DQ possui maior banda de absorção no comprimento de onda na região de 309 nm do UV/Vis (Valenzuela; Vasquez-medrano; Prato-garcia, 2017). Desta forma, obteve-se inicialmente a curva de calibração para o herbicida, em diferentes concentrações (1 a 18 ppm) e meio KCl, com o objetivo de verificar como a concentração varia linearmente com a intensidade da banda analisada de acordo com o R², para posterior quantificação das concentrações do DQ ao longo da variação dos tempos de degradação. Sendo realizada varredura em comprimento de onda de 190 a 400 nm, como visto na figura 36.

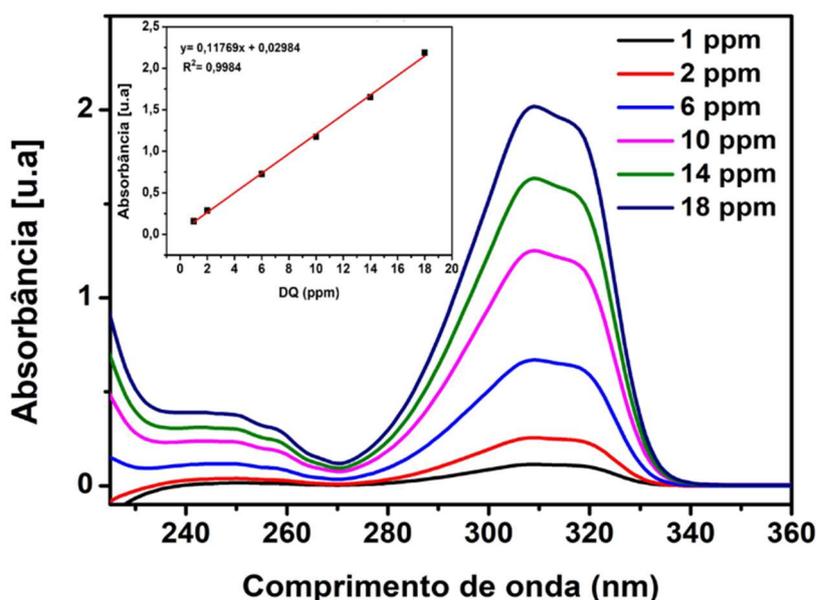


Figura 36. Curva de calibração do DQ.

Os experimentos de eletro-oxidação foram realizados a partir da variação da densidade de corrente aplicada. Este é um dos parâmetros essenciais em POAs, para se avaliar futuros dimensionamentos de sistemas de tratamento de efluentes em escala superior a bancada, como por exemplo em sistemas de meso escala, e também para planejamentos em relação a gastos energéticos e de eficiência de remoção do contaminante (Valenzuela; Vasquez-medrano; Prato-garcia, 2017).

Na figura 37 são mostrados os espectros de UV/Vis obtidos da eletro-oxidação do DQ sob diferentes tempos, nas densidades de correntes aplicadas de 25 e 50 mA.cm⁻², por

um tempo total de 150 minutos de eletro-oxidação. Observa-se a partir dos espectros da figura (37A, B), uma diminuição das bandas de absorção do DQ em 309 nm, nas densidades de 25 e 50 mA.cm⁻², respectivamente, com o aumento no tempo de eletro-oxidação. Evidencia-se também o surgimento de uma banda de absorção em torno de 269 nm, provavelmente associada a formação dos subprodutos da eletro-oxidação do DQ (Valenzuela; Vasquez-medrano; Prato-garcia, 2017). No entanto, esta mesma banda tem sua absorvância diminuída após o tempo de 150 minutos na densidade de 50 mA.cm⁻², indicando uma melhor mineralização do DQ neste tempo e densidade de corrente (Valenzuela; Vasquez-medrano; Prato-garcia, 2017).

Adicionalmente a isto, aplicou-se densidade de corrente de 75 mA.cm⁻² para continuidade da degradação nas mesmas condições das eletro-oxidações anteriores, no entanto, não foi observado o processo de degradação, fator que pode ser atribuído a um desgaste do eletrodo nesta condição experimental.

Os resultados da degradação do DQ podem ser vistos nos gráficos da figura 38, onde é evidenciado como o DQ foi degradado ao longo da variação das densidades de corrente com o decorrer do tempo de eletro-oxidação. Constatou-se que nos primeiros 90 minutos de eletro-oxidação em $j= 25 \text{ mA.cm}^{-2}$, foi possível degradar 52,08% do DQ, chegando a 75% de degradação e 2,81 ppm de concentração ao término dos 150 minutos. Ao passo que para $j= 50 \text{ mA.cm}^{-2}$, nos primeiros 60 minutos de degradação já foi possível degradar 74,31% do DQ, chegando a 95,83% de degradação e 0,26 ppm de concentração ao término dos 150 minutos de eletro-oxidação. No estudo de Valenzuela e colaboradores (2017), é relatado a degradação de 86,6% de DQ (50 ppm e volume de 250 mL) utilizando eletrodos de DDB com área geométrica de 20 cm², aplicando densidade de 7,5 mA.cm⁻² pelo tempo de 5 h eletro-oxidação. Destacando que os resultados obtidos nesta dissertação são promissores para a aplicação e dimensionamento, especialmente ao considerar maiores áreas geométricas, visando a aplicação em maiores volumes de sistemas de eletro-oxidação.

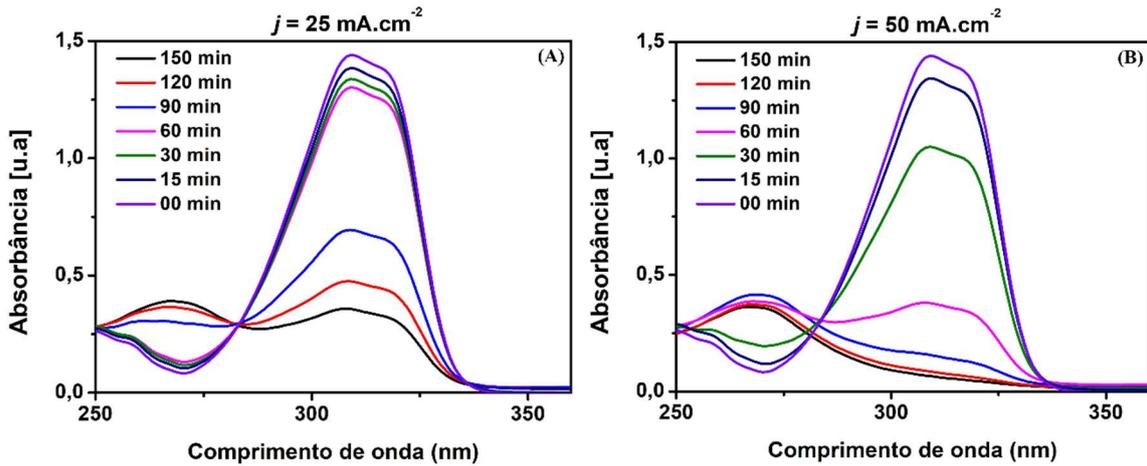


Figura 37. Espectros UV/Vis da eletro-oxidação de 75 ppm de DQ nas densidades: (A) $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (B) $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

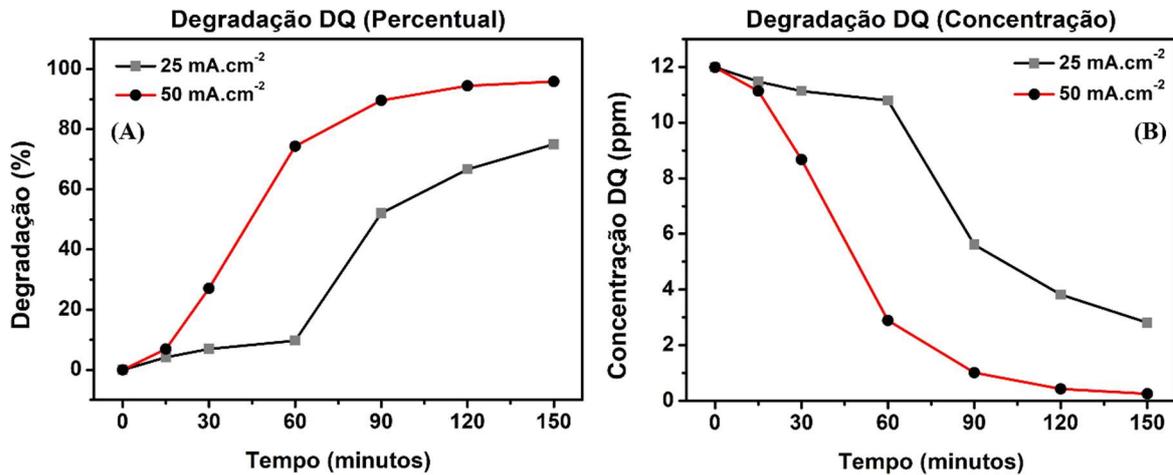


Figura 38. Valores de Degradação do DQ: (A) Em percentual e (B) Em concentração.

Os valores obtidos para consumo energético, foram calculados pela equação 14. C_e é o consumo de energia ($\text{Wh}\cdot\text{m}^{-3}$), i é a corrente elétrica (A), V é a tensão de operação (Volt), t é o tempo de aplicação da corrente (h), e v é o volume da solução (m^3).

$$C_e = \frac{(i \cdot V \cdot t)}{v} \quad (14)$$

Os valores obtidos de C_e ao término da degradação do DQ, para as densidades de 25 e $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ foram respectivamente de $1,0092 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ e $4,2756 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$. Na tabela 11 e 12, é evidenciado o consumo energético em termos do tempo de eletro-oxidação e tensão de operação, respectivamente para as densidades de 25 e $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. A variação da tensão de operação, ao longo do tempo, pode ser devido a diversos fatores, como

polarização dos eletrodos, variação da resistência interna da célula eletroquímica e natureza do eletrodo de NTTiO_2 aplicado.

Tabela 11. Consumo energético com variação da tensão de operação ao longo do tempo de eletro-oxidação do DQ em 25 mA.cm^{-2} .

Tempo (h)	Tensão (V)	Potência (W)	Energia (Wh)	Ce (Wh.m ⁻³)	Ce (Wh.L ⁻¹)
0,25	3,3047	0,01652	0,00413	82,6	0,0826
0,5	3,4188	0,01709	0,00855	171	0,171
1	3,6093	0,01805	0,01805	361	0,361
1,5	3,7750	0,01888	0,02832	566,4	0,5664
2	3,9086	0,01954	0,03909	781,8	0,7818
2,5	4,0365	0,02018	0,05046	1009,2	1,0092

Tabela 12. Consumo energético com variação da tensão de operação ao longo do tempo de eletro-oxidação do DQ em 50 mA.cm^{-2} .

Tempo (h)	Tensão (V)	Potência (W)	Energia (Wh)	Ce (Wh.m ⁻³)	Ce (Wh.L ⁻¹)
0,25	3,3316	0,03332	0,00833	166,6	0,1666
0,5	4,6456	0,04646	0,02323	464,6	0,4646
1	5,1373	0,05137	0,05137	1027,4	1,0274
1,5	5,7366	0,05737	0,08605	1721	1,721
2	6,4450	0,06445	0,1289	2578	2,578
2,5	8,5513	0,08551	0,21378	4275,6	4,2756

Adicionalmente, a cinética da taxa de degradação do DQ foi calculada aplicando o modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood (equação 15):

$$\ln (C_0/C) = K_{app} \cdot t \quad (15)$$

Nessa equação, C e C₀ representam, respectivamente, as concentrações do diquat em um tempo t qualquer e no início da eletro-oxidação. As constantes de velocidade aparentes, K_{app} (min⁻¹), da eletro-oxidação do diquat foram determinadas a partir do coeficiente angular da reta obtido da curva da relação de ln (C₀/C) em função do tempo

de degradação (t), expresso em minutos (Ao *et al.*, 2008; Kamal *et al.*, 2022). No gráfico da figura 39, observa-se a indicação ao comportamento de cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do DQ, uma vez que os coeficientes de correlação se aproximam de 1 (Ao *et al.*, 2008; Kamal *et al.*, 2022).

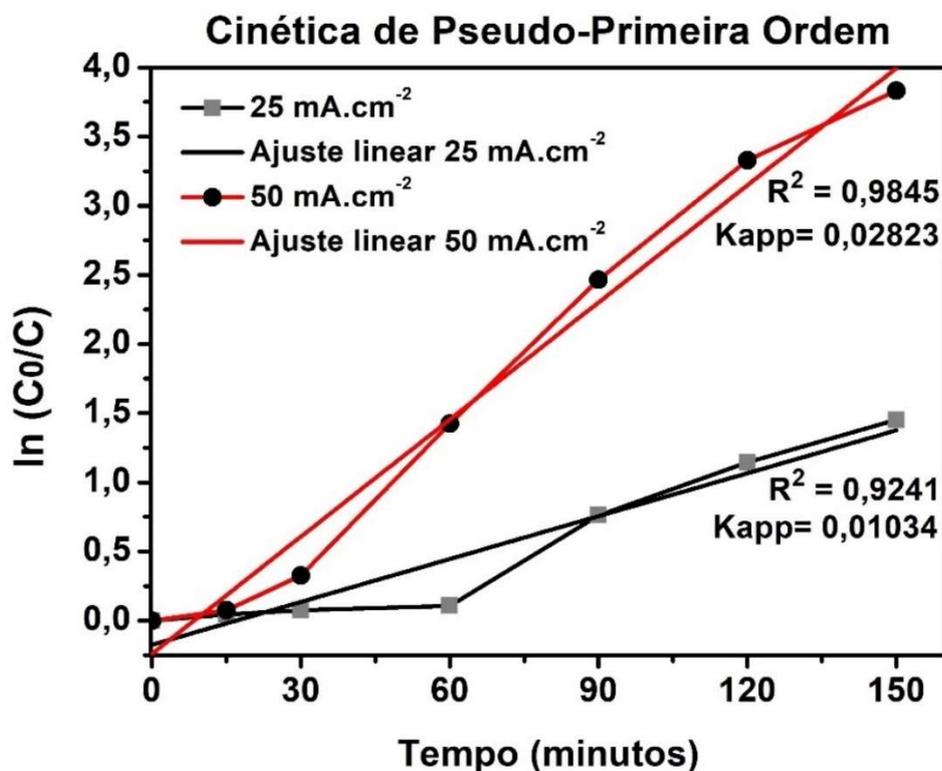


Figura 39. Linearidade da relação $\ln (C_0/C)$ em função do tempo de degradação do DQ.

Os valores de K_{app} obtidos foram de $0,01034 \text{ min}^{-1}$ para a densidade de 25 mA.cm^{-2} e $0,02823 \text{ min}^{-1}$ para a densidade 50 mA.cm^{-2} . Os valores de K_{app} indicam a taxa de reação observada experimentalmente, refletindo o quão rapidamente as transformações químicas ocorrem na interface eletrodo-solução. Um K_{app} maior geralmente sugere uma melhoria na eficiência do processo, pois significa que mais reações estão sendo realizadas por unidade de tempo, sendo verificado um maior K_{app} em 50 mA.cm^{-2} , e isso pode reduzir o tempo necessário para alcançar uma determinada conversão ou rendimento de produto, o que é vantajoso em termos de economia de tempo e recursos (Ao *et al.*, 2008; Kamal *et al.*, 2022).

6 CONCLUSÕES

A pesquisa conduzida, propôs a avaliação dos parâmetros de anodização eletroquímica, como tempo de síntese, potencial e tempo de tratamento térmico na produção dos eletrodos de NTTiO_2 . A caracterização dos eletrodos por meio de técnicas, de MEV, EDS, DRX e Raman, propiciou uma análise fundamentada acerca de informações morfológicas e estruturais dos NTTiO_2 e as caracterizações eletroquímicas, elucidaram o comportamento redox, a área ativa e a cinética de reversibilidade dos eletrodos produzidos.

A análise de MEV evidenciou que a variação do tempo de síntese tem impacto nos valores de diâmetro interno e externos dos nanotubos. Constatou-se que foram crescentes, do tempo de 50 a 75 h, havendo um decréscimo em 100 h, fatores que podem estar relacionados as reações de formação e de dissolução do TiO_2 , sendo inferido que a dissolução do TiO_2 e a taxa de crescimento dos nanotubos podem estar sendo reduzidas em tempos de síntese superiores a 75 h, mantendo-se apenas a formação do filme de TiO_2 , como indicaram as análises de EDS, DRX e Raman. Foi verificado um aumento no tamanho de cristalito e diminuição da deformação da rede cristalina, nos três eletrodos obtidos pela variação do tempo de síntese. Mostrando-se adicionalmente através das técnicas estruturais, evidências da predominância da fase anatase do TiO_2 e diminuição das intensidades da fase rutilo no eletrodo produzido no pelo tempo de 75 h.

Já com a variação crescente do potencial, foi mostrado valores crescentes de diâmetro interno, diâmetro externo, tamanho de cristalito e diminuição da deformação da rede cristalina, em todos os eletrodos produzidos neste parâmetro. Obtendo-se valores expressivos de DIM, DEM, TCM, para os eletrodos obtidos em potenciais de 30, 40, e 50 V em relação aos eletrodos produzidos em 10 e 20 V. E para os eletrodos submetidos a diferentes tempos de tratamento térmico (60, 90, 120 e 150 minutos), observou-se valores expressivos e crescentes de DIM e DEM. Destacando-se os dados elucidados por DRX e Raman, que mostraram uma predominância da fase anatase do TiO_2 , em relação ao $\text{Ti-}\alpha$ e a fase rutilo nestes eletrodos. Enfatizando, que, a fase anatase predominou em comparação ao rutilo no eletrodo submetido um tratamento térmico de 120 minutos. Destacando-se assim, que o eletrodo obtido no tempo de 120 minutos de tratamento térmico, apresentou os melhores aspectos morfológicos e estruturais propícios para aplicação em processos de eletro-oxidação.

A caracterização eletroquímica por Voltametria Cíclica (VC) dos eletrodos produzidos nos diferentes parâmetros, elucidou a influência da morfologia e estrutura na resposta eletroquímica dos eletrodos. Os eletrodos sintetizados por 75 horas mostraram maior área eletroquímica ativa de $0,28 \text{ cm}^2$ e parâmetros cinéticos de quase-reversibilidade. A variação do potencial até 40 V resultou em aumento da área ativa e redução dos valores médios de ΔE_p , destacando-se como o potencial ideal no estudo. Já para os eletrodos obtidos pela variação do tempo de tratamento térmico, a VC elucidou que estes apresentaram os maiores valores de área ativa e menores valores médios de ΔE_p em comparação com os estudos anteriores. Destacando-se o eletrodo submetido a 120 minutos de tratamento térmico, que apontou aspectos estruturais e morfológicos que corroboraram a uma maior área ativa, de $0,43 \text{ cm}^2$. Fator que levou a escolha deste eletrodo para aplicação na eletro-oxidação do herbicida diquat.

A eletro-oxidação do herbicida diquat, conduzida na densidade de 50 mA.cm^{-2} , resultou em uma degradação de 95,83% após 150 minutos de processo eletro-oxidativo, com consumo energético de $4,2756 \text{ Wh.L}^{-1}$ e K_{app} de $0,02823 \text{ min}^{-1}$. O percentual elevado de degradação com baixo consumo energético, sugere que o eletrodo produzido nas condições experimentais propostas, torna-se um forte candidato para aplicação em processos oxidativos avançados. Surgindo como uma promissora alternativa para o tratamento de água contaminada por herbicidas, abrindo novas perspectivas para as pesquisas nessa área.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuação dos estudos acerca da produção e aplicação de eletrodos de NTTiO_2 nos processos de eletro-oxidação de herbicidas, complementando os estudos até aqui realizados, sugere-se:

1. Avaliação da influência da modificação superficial na reposta eletroquímica dos NTTiO_2 e a influência desta modificação nos processos de eletro-oxidação e/ou fotoeletro-oxidação;

2. Aplicação dos eletrodos de NTTiO_2 em processos de foto/eletro-oxidação de outros tipos de agroquímicos;

3. Estudos por Espectrometria de Massas dos intermediários e produtos finais da eletro-oxidação do herbicida diquat;

4. Aplicação dos eletrodos de NTTiO_2 em eletro-oxidação de herbicidas em mesoescala, e estudos de outros parâmetros de eletro-oxidação.

REFERÊNCIAS

ABD RAHMAN, N. *et al.* Recent advances in the TiO₂ based photoreactors for removing contaminants of emerging concern in water. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 304, n.165, June 2022, p. 122294, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122294>.

ABDELKARIM, O. *et al.* Constructing quantum dots sensitized TiO₂ nanotube p-n heterojunction for photoelectrochemical hydrogen generation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 446, n. P4, p. 137312, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137312>.

ABOULOARD, A. *et al.* Dye sensitized solar cells based on titanium dioxide nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis and hydrothermal sol-gel methods: A comparative study on photovoltaic performances. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 1569–1577, 2020.

AHMED, A. I. M. *et al.* Short-term effects of the strobilurin fungicide dimoxystrobin on zebrafish gills: A morpho-functional study. **Chemosphere**, [s. l.], v. 333, n. March, p. 138914, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138914>.

AHMED, A. A. el hadi; KORANY, M. A.; KHALIL, M. M. Electrochemical determination of verapamil hydrochloride using carbon nanotubes/TiO₂ nanocomposite based potentiometric sensors in surface water and urine samples. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 157, n. April, p. 104909, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104909>.

ALIJANI, M. *et al.* High aspect ratio TiO₂ nanotube layers obtained in a very short anodization time. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 376, p. 138080, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138080>.

AO, Y. *et al.* A simple route for the preparation of anatase titania-coated magnetic porous carbons with enhanced photocatalytic activity. **Carbon**, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 596–603, 2008.

BALAMURUGAN, M. *et al.* Synthesis of anatase and rutile mixed phase titanium dioxide nanoparticles using simple solution combustion method. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 638, n. p. 413843, March, 2022.

BALDWIN, R. *et al.* The Rates of Radical Formation from the Dipyridylum Herbicides Paraquat, Diquat, and Morfamquat in Homogenates of Rat Lung, Kidney, and Liver: An Inhibitory Effect of Carbon Monoxide. **TOXICOLOGY AND APPLIED PHARMACOLOGY**, [s. l.], v. 304, p. 298–304, 1975.

BARIZON, R. R. *et al.* Surface water contamination from pesticide mixtures and risks to aquatic life in a high-input agricultural region of Brazil. **Chemosphere**, [s. l.], v. 308, n. p 136400, August, 2022.

BASHIROM, N. *et al.* Formation of self-organized ZrO₂-TiO₂ and ZrTiO₄-TiO₂

nanotube arrays by anodization of Ti-40Zr foil for Cr(VI) removal. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 19, n. Vi, p. 2991–3003, 2022.

BHUYAN, A. Ultrasonic-assisted synthesis of highly efficient and robust metal oxide QDs immobilized-MOF-5 / Ni-Co-LDH photocatalyst for sunlight-mediated degradation of multiple toxic dyes. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 972, n. November 2023, p. 172781, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172781>.

BICKLEY, R. I. *et al.* Mechanistic aspects of the reduction of rutile titanium dioxide and its Re-oxidation. Development and destruction of crystallographic shear structures. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 326, n. June, p. 124174, 2023.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Comercialização de Agrotóxicos no Brasil em 2022**. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos#Painel-comercializacao>>. Acesso em: 02 nov. 2023.

BRASIL. Instituto Nacional de Câncer – INCA. **Lista de ingredientes ativos de grande consumo no Brasil com autorização da Anvisa**. Disponível em: <<https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxico>>. Acesso em: 02 nov. 2023.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 07 de mai. 2021. p. 127. Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021. Padrão de potabilidade para agrotóxicos e metabólitos que representam risco à saúde. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 07 de mai. 2021. p. 127.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Resolução - RDC nº 177, de 21 de setembro de 2017. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 22 de set. 2017. p. 76. Dispõe sobre a proibição do ingrediente ativo Paraquate em produtos agrotóxicos no país e sobre as medidas transitórias de mitigação de riscos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 22 de set. 2017.

BROENS, M. I. *et al.* TiO₂ nanotube arrays grown in ethylene glycol-based media containing fluoride: Understanding the effect of early anodization stages on the morphology. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 935, n. 935, p. 117314, February, 2023.

BUDDE, W. L. Capillary Electrophoresis-Electrospray Mass Spectra of the Herbicides Paraquat and Diquat. **American Society for Mass Spectrometry**, [s. l.], v. 7, n. 1044–0305, p. 981–986, 1996.

CAI, J. *et al.* Extremely efficient electrochemical degradation of organic pollutants with co-generation of hydroxyl and sulfate radicals on Blue-TiO₂ nanotubes anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 257, n. June, p. 117902, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117902>.

- CARDA, M. *et al.* Investigation of the inner microstructure of composite materials during their densification by scanning electron microscopy – LSM:YSZ electrode case study. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 482, n. p. 143979, September 2023, 2024.
- CHA, G. *et al.* Li⁺ doped anodic TiO₂ nanotubes for enhanced efficiency of Dye-sensitized solar cells. **Surface Science**, [s. l.], v. 718, n. September 2021, p. 122012, 2022.
- CHERANMADEVI, P. *et al.* Bio-inspired gadolinium coated titania nanotubes for orthopaedics. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 609, n. September 2022, p. 154893, 2023.
- CHOI, S. E.; PARK, Y. S.; KOH, H. C. NF-κB/p53-activated inflammatory response involves in diquat-induced mitochondrial dysfunction and apoptosis. **Environmental Toxicology**, [s. l.], v. 33, n. 10, p. 1005–1018, 2018.
- CLAUSI, M. *et al.* Pollutants abatement in aqueous solutions with geopolymer catalysts : A photo fenton case. **Chemosphere**, [s. l.], v. 344, n. September, p. 140333, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140333>.
- D&APOS;AGOSTINO, A. *et al.* Antibacterial Titanium Dioxide Coatings for Cocmo Orthopaedic Implants. **SSRN Electronic Journal**, [s. l.], v. 609, n. September 2022, p. 155300, 2022.
- DA SILVA, J. R. Q. *et al.* TiO₂ nanotubes impregnated with Au nanoparticles: Characterization and application in carbendazim and atrazine degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 438, n. August 2022, p. 114567, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114567>.
- DALKIRAN, B.; BEKIRO, H. Facile fabrication of NaOH nanorods on pencil graphite electrode for simultaneous electrochemical detection of natural antioxidants by deep eutectic solvent. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 474, n. April 2023, p. 143456, 2024.
- DE OLIVEIRA SANTOS, A. D. *et al.* The evolution of endocrine disruptor chemical assessments worldwide in the last three decades. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 197, n. October, p.1520, 2023.
- DINDAR, B. Non-metal doped ZnO photocatalyst prepared by sonication-assisted Sol-gel method and use for dye degradation Güls. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 157, n. August, p. 1–12, 2023.
- DUBEY, R. S.; KRISHNAMURTHY, K. V.; SINGH, S. Experimental studies of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel and solvothermal routes for DSSCs application. **Results in Physics**, [s. l.], v. 14, n. April, p. 102390, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102390>.
- DUMAN, O. *et al.* Carbon nanotube-based magnetic and non-magnetic adsorbents for the high-efficiency removal of diquat dibromide herbicide from water: OMWCNT, OMWCNT-Fe₃O₄ and OMWCNT-K-carrageenan-Fe₃O₄ nanocomposites. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 244, p. 723–732, 2019.

EL-NAHHAL, I.; EL-NAHHAL, Y. Pesticide residues in drinking water , their potential risk to human health and removal options. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 299, n. September, p. 113611, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113611>.

FAO. Food and Agriculture Statistics. **Pesticides use and trade 1990–2021**. Disponível em: <<https://www.fao.org/food-agriculture-statistics/data-release/data-release-detail/en/c/1644795/>>. ISSN 2709-0078 [Online]. Acesso em: 02 nov. 2023.

ENNACERI, H. *et al.* Effect of morphology on the photoelectrochemical activity of TiO₂ self-organized nanotube arrays. **Catalysts**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 1–15, 2020.

FATAH, F. R. A. A. *et al.* Cathodic luminol electrochemiluminescence on TiO₂ nanotube array. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 319, n. April, p. 129288, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129288>.

GHICOV, A. *et al.* TiO₂ nanotubes : H⁺ insertion and strong electrochromic effects. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 8, p. 528–532, 2006.

GIRON-NAVARRO, R. *et al.* A Solar photoFenton process with calcium peroxide from eggshell and ferrioxalate complexes for the degradation of the commercial herbicide 2 , 4-D in water. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, [s. l.], v. 438, n. January, p. 1–13, 2023.

GONG, C. *et al.* Insights into degradation of pharmaceutical pollutant atenolol via electrochemical advanced oxidation processes with modified Ti₄O₇ electrode : Efficiency , stability and mechanism. **Environmental Research**, [s. l.], v. 228, n. April, p. 115920, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115920>.

GONZALEZ, J. *et al.* Analytical approach to the transient and steady-state Cyclic Voltammetry of non-reversible electrode processes. Defining the transition from macro to microelectrodes. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 213, p. 911–926, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.145>.

GULER, M.; MEYDAN, I.; SECKIN, H. Electrochemical characterization of vitamin B₂ (riboflavin) at Ag nanoparticles synthesized by green chemistry dispersed on reduced graphene oxide. **Diamond & Related Materials**, [s. l.], v. 135, n. February, p. 109875, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109875>.

GUMMADI, J.; ALANKA, S. A review on titanium and titanium alloys with other metals for biomedical applications prepared by powder metallurgy techniques. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], n. 10, p.2021, 2023.

HABIBI-HAGH, F.; FORUZIN, L. J.; NASIRPOURI, F. Remarkable improvement of photoelectrochemical water splitting in pristine and black anodic TiO₂ nanotubes by enhancing microstructural ordering and uniformity. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. xxxx, n. xxxx, p. xxx, 2022.

HADI, M.; RAO, R.; REDDY, J. Recent trends in the applications of sonochemical

reactors as an advanced oxidation process for the remediation of microbial hazards associated with water and wastewater : A critical review. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 94, n. January, p. 106302, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106302>.

HAKIZIMANA, I. *et al.* Insights into the flow-through electrochemical system in water and wastewater treatment : Influential factors , advantages , challenges , and perspective. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 331, n. August 2023, p. 125533, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125533>.

HAMDANI, K. *et al.* Impedance investigation of TiO₂ nanotubes/nanoparticles-based dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 37, n. 2, p. 500–508, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00464-3>.

HARYŃSKI, Ł. *et al.* Nitrogen plasma-induced crystallization of anodic TiO₂ nanotubes for solar photoelectrochemistry. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 615, n. November 2022, p. 156472, 2023.

HASSAAN, M. A.; EL NEMR, A. Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 207–220, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.08.007>.

HATZISYMEON, M. *et al.* Degradation of organic pollutants combining plasma discharges generated within soil with TiO₂ and ZnO catalysts : Comparative analysis , optimization and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 320, n. March, p. 124119, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124119>.

HORAK, I.; HORN, S.; PIETERS, R. Agrochemicals in freshwater systems and their potential as endocrine disrupting chemicals: A South African context. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 268, p. 115718, 2021.

HOSSAIN, S.; AHMED, S. Easy and green synthesis of TiO₂ (Anatase and Rutile) : Estimation of crystallite size using Scherrer equation , Williamson-Hall plot , Monshi-Scherrer Model , size-strain plot , Halder- Wagner Model. **Results in Materials**, [s. l.], v. 20, n. October, p. 100492, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100492>.

HOU, X.; LUND, P. D.; LI, Y. Controlling anodization time to monitor film thickness, phase composition and crystal orientation during anodic growth of TiO₂ nanotubes. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 134, n. December 2021, p. 107168, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107168>.

HU, C. *et al.* Preparation and characterization of a novel Ni-doped TiO₂ nanotube-modified inactive electrocatalytic electrode for the electrocatalytic degradation of phenol wastewater. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 405, p. 139758, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139758>.

HUANG, W. *et al.* Electrochemical oxidation of carbamazepine in water using enhanced blue TiO₂ nanotube arrays anode on porous titanium substrate. **Chemosphere**, [s. l.], v. 322, n. December 2022, p. 138193, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138193>.

HUANG, Y. *et al.* High-dose diquat poisoning: a case report. **Journal of International Medical Research**, [s. l.], v. 49, n. 6, p.1-10, 2021.

HUANG, W. *et al.* Split TiO₂ nanotubes – Evidence of oxygen evolution during Ti anodization. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 106, n. July, p. 106532, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106532>.

IKREDEEGH, R. R. *et al.* A comprehensive review on anodic TiO₂ nanotube arrays (TNTAs) and their composite photocatalysts for environmental and energy applications: Fundamentals, recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 499, n. June 2023, p. 215495, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215495>.

IM, S.; SAAD, S.; PARK, Y. Facilitated series electrochemical hydrogenation of oxalic acid to glycolic acid using TiO₂ nanotubes. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 135, p. 107204, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107204>.

ISIK, E. *et al.* Synthesis and analysis of TiO₂ nanotubes by electrochemical anodization and machine learning method for hydrogen sensors. **Microelectronic Engineering**, [s. l.], v. 262, n. June, p. 111834, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111834>.

IVANOVSKAYA, M. *et al.* Synthesis and structural features of black TiO₂ nanotubes after annealing in hydrogen. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 297, n. December 2022, p. 127416, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127416>.

JIANG, P. *et al.* Advanced surface engineering of titanium materials for biomedical applications: From static modification to dynamic responsive regulation. **Bioactive Materials**, [s. l.], v. 27, n. March, p. 15–57, 2023.

JO, S. *et al.* Reduced TiO₂ nanotube arrays as environmental catalysts that enable advanced oxidation processes: A mini review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 477, p. 147031, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147031>.

JOS, M. *et al.* Chitosan / wood sawdust / magnetite composite membranes for the photodegradation of agrochemicals in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. December 2021, p. 106967, 2022.

JUNAID, M. *et al.* **Ecotoxicological impacts associated with the interplay between micro(nano)plastics and pesticides in aquatic and terrestrial environments**. [S. l.]: vol. 165 p. 117133, Elsevier B.V., 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117133>.

KAMAL, A. *et al.* Ball-milled synthesis of maize biochar-ZnO nanocomposite (MB-ZnO) and estimation of its photocatalytic ability against different organic and inorganic pollutants. **Journal of Saudi Chemical Society**, [s. l.], v. 26, n. 3, p. 101445, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101445>.

KHOSHAIM, A. B. *et al.* Influences of tool electrodes on machinability of titanium α - β alloy with ISO energy pulse generator in EDM process. **Alexandria Engineering Journal**, [s. l.], v. 63, p. 465–474, 2022.

KIM, C. *et al.* Effect of doping level of colored TiO₂ nanotube arrays fabricated by electrochemical self-doping on electrochemical properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 18, n. 21, p. 14370–14375, 2016.

KOLIAI, R. *et al.* Experimental and theoretical insights into advanced removal of the refractory cibacron green H3G dye by UV / chlorine innovative oxidation process. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, [s. l.], v. 447, n. April 2023, p. 115234, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115234>.

KUMAR, B.; CHAND SONI, T.; SINHA, S. K. Fabrication of TiO₂ nanotubes on Ti6Al4V thin plate for non-enzymatic cholesterol biosensor. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 66, n. xxxx, p. 562–565, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.165>.

KUMARI, P. *et al.* Efficient system for encapsulation and removal of paraquat and diquat from aqueous solution: 4-Sulfonatocalix[n]arenes and its magnetite modified nanomaterials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 103130, 2019.

LAN, A. *et al.* TiO₂ nanotube arrays as a photoelectrochemical platform for sensitive Ag⁺ ion detection based on a chemical replacement reaction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 931, n. November 2022, p. 117177, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117177>.

LI, P. *et al.* Influence of the microstructure of sputtered Ti films on the anodization toward TiO₂ nanotube arrays. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 826, n. June, p. 140675, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140675>.

LI, P. *et al.* The effect of atmospheric pressure on the growth rate of TiO₂ nanotubes: Evidence against the field-assisted dissolution theory. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 132, p. 107146, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107146>.

LIU, H. *et al.* The mechanism of catalytic degradation of secnidazole by semiconductor titanium dioxide: A density functional theory study. **Surface Science**, [s. l.], v. 728, n. 2, p.20551, 2023.

LOPES, A. R.; MORAES, J. S.; MARTINS, C. de M. G. Effects of the herbicide glyphosate on fish from embryos to adults: a review addressing behavior patterns and

mechanisms behind them. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 251, n. August, p. 106281, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2022.106281>.

LÓPEZ-VALCÁRCEL, M. E.; DEL ARCO, A.; PARRA, G. Sublethal exposure to agrochemicals impairs zooplankton ability to face future global change challenges. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 873, n. February, p. 162020, 2023.

LU, X.; YUE, Z.; PENG, B. Preparation of TiO₂-nanotube-based photocatalysts and degradation kinetics of patulin in simulated juice. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 323, n. February, p. 110992, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.110992>.

LV, P.; CHEN, S. C.; HUANG, F. Controllable phase transformation of titanium dioxide for the high performance polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 192, n. October 2018, p. 88–93, 2019.

MA, X. *et al.* Preparation of In₂S₃/Ag₂S/TiO₂ Nanotube Arrays and Enhanced Photoelectrochemical Cathodic Protection for 304 Ss Under Visible Light. **SSRN Electronic Journal**, [s. l.], v. 433, n. June, p. 114143, 2022.

MAIA, Victoria Amatheus. **Obtenção de nanotubos de TiO₂ por anodização para eletro-oxidação de corante azo alaranjado de metila em reator de fluxo**. 2021. 87f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2021. Disponível em: <<https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/8433>>. Acesso em: 10 ago. 2022.

MAIA, V. A.; PASCHOAL, F. M.; BRAGA, N. A. TiO₂ nanotubes produced by the anodization process under different parameters. **Journal of Porous Materials**, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 1981–1989, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10934-022-01307-0>.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 8th eded. [S. l.]: Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

MANISHA; KUMAR, V. Fabrication of tio₂ nanotubes and pdms nanopillar by using anodization process to stamping technique. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 43, p. 3188–3190, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.668>.

MANISHA; KUMAR, V.; KUMAR SHARMA, D. Fabrication of dimensional hydrophilic TiO₂ nanostructured surfaces by hydrothermal method. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 46, p. 2171–2174, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.690>.

MARTÍN DE VIDALES, M. J. *et al.* Removal of contaminants of emerging concern by photocatalysis with a highly ordered TiO₂ nanotubular array catalyst. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 413–415, n. August 2022, p. 1–8, 2023.

MENG, D. *et al.* Photoelectrochemical intensified efficient phosphorus recovery from hypophosphite and sulfadiazine co-contaminated wastewater by blue TiO₂ nanotube

arrays anode. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 351, n. February, p. 128032, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128032>.

MIRZADEH, H. **Grain refinement of magnesium alloys by dynamic recrystallization (DRX): A review**. [S. l.]: The Author(s), 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.07.150>.

MONTAKHAB, E.; RASHCHI, F.; SHEIBANI, S. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes decorated with Ag nanoparticles by simultaneous electrochemical deposition and reduction processes. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 615, n. December 2022, p. 156332, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156332>.

MORAES, R. F. de. AGROTÓXICOS NO BRASIL: PADRÕES DE USO, POLÍTICA DA REGULAÇÃO E PREVENÇÃO DA CAPTURA REGULATÓRIA. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – ipea**, [s. l.], 2019. Disponível em: [url: http://www.ipea.gov.br](http://www.ipea.gov.br).

MOTOLA, M. *et al.* Intrinsic properties of high-aspect ratio single- and double-wall anodic TiO₂ nanotube layers annealed at different temperatures. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 352, p. 136479, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136479>.

NACHIT, W. *et al.* Photocatalytic activity of anatase-brookite TiO₂ nanoparticles synthesized by sol gel method at low temperature. **Optical Materials**, [s. l.], v. 129, n. February, p. 112256, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112256>.

NOMAN, M. T.; ASHRAF, M. A.; ALI, A. Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 3262–3291, 2019.

OKORO, H. K. *et al.* Nanomaterial-based biosorbents: Adsorbent for efficient removal of selected organic pollutants from industrial wastewater. **Emerging Contaminants**, [s. l.], v. 8, p. 46–58, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2021.12.005>.

ORENDORZ, A. *et al.* Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Surface Science**, [s. l.], v. 601, n. 18, p. 4390–4394, 2007.

ORLANDO, A. *et al.* A Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications. **Chemosensors**, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 1–28, 2021.

PAPAC, J. *et al.* Degradation of pharmaceutical memantine by photo-based advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and environmental aspects. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 11, n. January, 2023.

PATRA, S.; DAS, P.; CHATTERJEE, S. Tuning the optoelectronic and surface properties of TiO₂ nanotubes. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 308, n. August, p. 128308, 2023. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128308>.

PECHISHCHEVA, N. V. *et al.* Photoadsorption of Cr(VI) on titanium dioxide modified by high-energy milling. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 154, n. June, p. 110968, 2023.

PEIVASTEHR-ROUDSARI, L. *et al.* Origin, dietary exposure, and toxicity of endocrine-disrupting food chemical contaminants: A comprehensive review. **Heliyon**, [s. l.], v. 9, n. 7, p. e18140, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18140>.

PEÑAS-GARZÓN, M. *et al.* Azaindole grafted titanium dioxide for the photodegradation of pharmaceuticals under solar irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 629, p. 593–603, 2023.

PENG, K. *et al.* The relationship between the growth rate of anodic TiO₂ nanotubes, the fluoride concentration and the electronic current. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 148, n. February, p. 107457, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107457>.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUBOIS, G. S. Agrotóxicos, Saúde e ambiente: uma introdução ao tema. **É Veneno Ou É Remédio?: Agrotóxicos, Saúde E Ambiente: uma introdução ao tema**, [s. l.], v. 5, n. 5, p. 21–41, 2003. Disponível em: https://portal.fiocruz.br/sites/portal.fiocruz.br/files/documentos/cap_01_veneno_ou_remedio.pdf.

PŁACHETA, K. *et al.* Evolution of surface properties of titanium oxide thin films. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 608, n. September 2022, p. 155046, 2022.

PRAKASH, S. *et al.* Recent progress in mineralization of emerging contaminants by advanced oxidation process : A review ☆. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 341, n. September 2023, p. 122842, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122842>.

PUGA, M. L. *et al.* Influencing parameters in the electrochemical anodization of TiO₂ nanotubes: Systematic review and meta-analysis. **Ceramics International**, [s. l.], v. 48, n. 14, p. 19513–19526, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.059>.

QI, M. H. *et al.* Novel bioactive Ti-Zn alloys with high strength and low modulus for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 931, 2023.

QIAN, Q. *et al.* Internal anodization of porous Ti to fabricate immobilized TiO₂ nanotubes with a high specific surface area. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 135, p. 107201, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107201>.

RAMYA, S. *et al.* Ecotoxicological insights : Effects of pesticides on ionic metabolism regulation in freshwater catfish , *Mystus keletius*. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 265, n. September, p. 106764, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2023.106764>.

RIADI, Y. *et al.* Sol-gel TiO₂ nanostructures single doped with copper and nickel as nanocatalysts for enhanced performance for the Liebeskind–Srogl reaction. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 267, n. November 2020, 2021.

RIBEIRO, Y. M. *et al.* Adverse effects of herbicides in freshwater Neotropical fish: A review. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 252, n. September, 2022.

RODRÍGUEZ, D. F.; PERILLO, P. M. Ultra-fast TiO₂ nanopores broadband photodetector. **Optical Materials**, [s. l.], v. 135, n. December 2022, p. 5–9, 2023.

ROSHANI, M. *et al.* Boosted electrocatalytic oxidation of organophosphorus pesticides by a novel high-efficiency CeO₂-Doped PbO₂ anode: An electrochemical study, parameter optimization and degradation mechanisms. **Chemosphere**, [s. l.], v. 346, n. August 2023, p. 140597, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140597>.

ROUNTREE, K. J. *et al.* A Practical Beginner ' s Guide to Cyclic Voltammetry. **Jornal of Chemical Education**, [s. l.], v. 95, p. 197–206, 2018.

SADEK, O. *et al.* Synthesis by sol-gel method and characterization of nano-TiO₂ powders. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 66, p. 456–458, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.385>.

SAMAT, M. H. *et al.* Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO₂. **Results in Physics**, [s. l.], v. 6, p. 891–896, 2016.

SHAO, Y. *et al.* LATTICE DEFORMATION AND PHASE TRANSFORMATION FROM NANO-SCALE ANATASE TO NANO-SCALE RUTILE TiO₂ PREPARED BY A SOL-GEL TECHNIQUE. **CHINA PARTICUOLOGY**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 119–123, 2004.

SHIBIN, O. M.; YESODHARAN, S.; YESODHARAN, E. P. Sunlight induced photocatalytic degradation of herbicide diquat in water in presence of ZnO. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 1107–1116, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.026>.

SILVA, Leide Lili. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências – Física). Instituto de Tecnologia Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

SIVARANJANI, T. *et al.* An advanced photo-oxidation process for pharmaceuticals using plasmon-assisted Ag-CoFe₂O₄ photocatalysts. **Chemosphere**, [s. l.], v. 341, n. August, p. 139984, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139984>.

STANCLIFFE, T. C.; PIRIE, A. The production of superoxide radicals in reactions of the herbicide diquat. **FEBS Letters**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 297–299, 1971.

SU, T.; CAI, C. Ball-milled prepared Fe₃O₄-Fe SAs-NPs @ NC catalyst synergistically facilitate the generation of reactive oxygen species for oxidative trifluoromethylation of

alkenes. **Journal of Colloid And Interface Science**, [s. l.], v. 655, n. August 2023, p. 199–207, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.10.167>.

SUHARYADI, S. *et al.* Dye-Sensitized Solar Cell Photoelectrochemical Tandem System Performance Study: TiO₂ Nanotube/N719, BiVO₄/TiO₂ Nanotube, Ti³⁺/TiO₂ Nanotube for Nitrogen Reduction Reaction to Ammonia. **Indonesian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 583, 2023.

SUN, J. *et al.* Degradation of organic UV filters in the water environment : A concise review on the mechanism , toxicity , and technologies. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 463, n. April 2023, p. 132822, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132822>.

TAGUCHI, V. Y. *et al.* Determination of diquat and paraquat in water by liquid chromatography-(electrospray ionization) mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, [s. l.], v. 9, n. 8, p. 830–839, 1998.

TAMILSELVAN, A. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes arrays decorated with Ag and Pt nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 64, p. 1822–1831, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.135>.

TAZUNOKI, Y. *et al.* Comprehensive analyses of agrochemicals affecting aquatic ecosystems: A case study of Odonata communities and macrophytes in Saga Plain, northern Kyushu, Japan. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 292, n. PA, p. 118334, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118334>.

THACHARODI, A. *et al.* Endocrine disrupting chemicals and their effects on the reproductive health in men. **Environmental Research**, [s. l.], v. 236, n. P2, p. 116825, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116825>.

TONGUR, T.; AYRANCI, E. Adsorption and electrosorption of paraquat, diquat and difenzoquat from aqueous solutions onto activated carbon cloth as monitored by in-situ uv-visible spectroscopy. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 105566, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105566>.

TRACIAK, J.; SOBCZAK, J.; ŻYŁA, G. The experimental study of the surface tension of titanium dioxide–ethylene glycol nanofluids. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, [s. l.], v. 145, n. September 2022, p. 115494, 2023.

UEMATSU, Y. *et al.* In vitro removal of paraquat and diquat from aqueous media using raw and calcined basil seed. **Heliyon**, [s. l.], v. 7, n. 7, 2021.

VALENZUELA, A. L.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D. Remediation of Diquat-Contaminated Water by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using Boron-Doped Diamond (BDD) Anodes. **Water Air Soil Pollut**, [s. l.], n. 228, p. 67, 2017.

VINAYAGAM, V. *et al.* Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes.

Environmental Research, [s. l.], v. 240, n. P2, p. 117500, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117500>.

VINCENT, M.; KOWALSKI, D. In Situ Raman Spectroscopy of Li⁺ and Na⁺ Storage in Anodic TiO₂ Nanotubes: Implications for Battery Design. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 6, n. 8, p. 6528–6537, 2023.

WANG, L. *et al.* Blue TiO₂ nanotube electrocatalytic membrane electrode for efficient electrochemical degradation of organic pollutants. **Chemosphere**, [s. l.], v. 306, n. July, p. 135628, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135628>.

WANG, D. *et al.* Successful extracorporeal membrane oxygenation support for severe acute diquat and glyphosate poisoning: A case report. **Medicine (United States)**, [s. l.], v. 98, n. 6, 2019.

WANG, Y. *et al.* Thermochemistry of nano-phased titanium dioxides relevant to energy application: A Review. **Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis**, [s. l.], v. 5, n. December 2021, p. 100033, 2022.

WEPPNER, W. Oxide semiconductors for solar energy conversion: titanium dioxide. *In: INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*. [S. l.: s. n.], 2012. v. 37, p. 4535–4537.

WIDHIASTUTI, F.; RAJENDRAM, W.; PRAMANIK, B. K. Understanding the risk of using herbicides for tree root removal into wastewater treatment plant performance. **Chemosphere**, [s. l.], v. 337, n. June, p. 139345, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139345>.

WTULICH, M. *et al.* Hydrothermal modification of TiO₂ nanotubes in water and alkali metal electrolytes (LiNO₃, NaNO₃, KNO₃) – Direct evidence for photocatalytic activity enhancement. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 426, n. July, 2022.

YAN, L. *et al.* Investigation into the electrochemical advanced oxidation of p-arsanilic acid: Peculiar role of electrolytes and unexpected formation of coupling byproducts. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 906, n. September 2023, p. 167538, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167538>.

YANG, Z.; LI, C.; ZHU, X. Improvement of porosity of anodic TiO₂ nanotubes based by dip-dissolution method. **Ceramics International**, [s. l.], v. 48, n. 14, p. 20879–20886, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.078>.

YOO, J. E.; LEE, K. TiO₂ nanotubes fabricated by electrochemical anodization in molten o-H₃PO₄-based electrolyte: Properties and applications. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 63, p. 101672, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101672>.

YUAN, Z. *et al.* Antibacterial surface design of biomedical titanium materials for orthopedic applications. **Journal of Materials Science and Technology**, [s. l.], v. 78, p. 51–67, 2021.

YUFEROV, Y. V. *et al.* Study of the influence of anodizing parameters on the photocatalytic activity of preferred oriented TiO₂ nanotubes self-doped by carbon. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 573, n. September 2021, p. 151366, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151366>.

ZAKIR, O. *et al.* Effect of anodization time on the morphological, structural, electrochemical, and photocatalytic properties of anodic TiO₂ NTs. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 322, n. March, 2023.

ZANATTA, A. R. Temperature-dependent optical bandgap of TiO₂ under the Anatase and Rutile phases. **Results in Physics**, [s. l.], v. 60, n. April, p. 107653, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2024.107653>.

ZERJAV, G. *et al.* Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 3, 2022.

ZHANG, W. *et al.* Micro and Nanostructures Anodizing-induced cracking in the preparation of TiO₂ nanotube arrays. **Micro and Nanostructures**, [s. l.], v. 181, n. June, p. 207626, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2023.207626>.

ZHANG, J. *et al.* Photocatalysis coupling with membrane technology for sustainable and continuous purification of wastewater. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 329, n. September 2023, p. 125225, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125225>.

ZHANG, M.; LI, H.; WANG, C. Multifunctional TiO₂ Nanotube-Matrix Composites with Enhanced Photocatalysis and Lithium-Ion Storage Performances. **Materials**, [s. l.], v. 16, n. 7, 2023.

ZHAO, C. *et al.* A novel biomedical TiN-embedded TiO₂ nanotubes composite coating with remarkable mechanical properties, corrosion, tribocorrosion resistance, and antibacterial activity. **Ceramics International**, [s. l.], v. 49, n. 10, p. 15629–15640, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.153>.

ZHOU, J. N.; LU, Y. Q. Lethal diquat poisoning manifests as acute central nervous system injury and circulatory failure: A retrospective cohort study of 50 cases. **eClinicalMedicine**, [s. l.], v. 52, p. 101609, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eclinm.2022.101609>.