



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

OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO_2 POR ANODIZAÇÃO PARA
ELETRO-OXIDAÇÃO DE CORANTE AZO ALARANJADO DE METILA EM
REATOR DE FLUXO.

VICTORIA AMATHEUS MAIA
MESTRADO

Manaus-AM
2021

VICTORIA AMATHEUS MAIA

OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ POR ANODIZAÇÃO PARA
ELETRO-OXIDAÇÃO DE CORANTE AZO ALARANJADO DE
METILA EM REATOR DE FLUXO

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 de Materiais e Interfaces.

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

Manaus

2021

Ficha Catalográfica

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

M217o Maia, Victoria Amatheus
Obtenção de nanotubos de TiO₂ por anodização para eletro-oxidação de corante azo alaranjado de metila em reator de fluxo. / Victoria Amatheus Maia. 2021
87 f.: il. color; 31 cm.

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

1. Anodização. 2. Corante. 3. Eletro-oxidação. 4. Reator de Fluxo.
I. Braga, Neila de Almeida. II. Universidade Federal do Amazonas
III. Título

OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ POR ANODIZAÇÃO PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DO CORANTE AZO ALARANJADO DE METILA EM REATOR DE FLUXO.

VICTORIA AMATHEUS MAIA

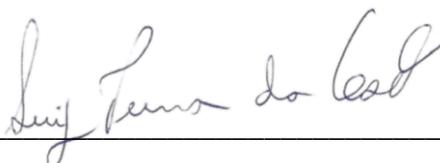
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada em, 30 de junho de 2021.



NEILA DE ALMEIDA BRAGA (PPGQ/UFAM)

Presidente/Orientadora



LUIZ PEREIRA DA COSTA (PPGQ/UFAM)

Membro Interno



JULIÁN ANDRÉS RENGIFO HERRERA (CONICET-UNLP)

Membro Externo

Para toda a minha família e sociedade,

dedico.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Richard André Maia e Elizandra Claudia Araújo Ferreira Maia, por não medirem esforços para propiciar sempre o melhor a seus filhos. Nunca teria chegado até aqui se não fossem vocês.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Neila de Almeida Braga, pela excelente orientação e confiança depositada em mim para realização deste trabalho. Gostaria de agradecer também por todos os conselhos, paciência e apoio para que esta dissertação fosse concluída.

Aos meus irmãos, Diana Matheus Maia, Zamis Amatheus Maia e Sarahb Amatheus Ferreira Maia que são os melhores e mais fiéis irmãos que ganhei do universo por pura sorte.

Ao meu amado, Carlos Ivan Maia Neto, que foi o príncipe no cavalo branco que jamais imaginaria que poderia surgir para mim.

Aos meus 3 melhores amigos, Inã Melo, Paulo Victor e Emerson Souza que são as pessoas mais doces e compreensivas que eu podia ter o prazer de ter em minha vida.

Aos meus amigos do laboratório do LPQI e colegas de mestrado do LEEN, que proporcionaram um período de intensa aprendizagem e colaboração, em especial Raquel, Everton, Fagnaldo, Ruan, Robson, Luane, Adenora e Liciane.

A Universidade Federal do Amazonas, por possibilitar a realização deste curso. A CAPES pela bolsa concedida e a FAPEAM por auxiliar financeiramente na realização deste trabalho. Aos laboratórios OPTIMA, LEEN, CMABio, Laboratório de Geologia da UFAM, Laboratório de Análises do IFAM, por permitirem que eu pudesse realizar as análises necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores da Universidade Federal do Amazonas, aos professores presentes na banca, às agências de fomento CAPES, CNPQ e FAPEAM, que tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

“I am among those who think that science has great beauty. A scientist in her laboratory is not only a technician: she is also a child placed before natural phenomena which impress her like a fairy tale.”
(Marie Curie)

RESUMO

MAIA, Victoria Amatheus. OBTENÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ POR ANODIZAÇÃO PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DE CORANTE AZO ALARANJADO DE METILA EM REATOR DE FLUXO 2021. Dissertação de Mestrado (Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2021.

O grupo de corantes Azo representa 60% dos corantes consumidos pela indústria, sendo o Brasil o quinto país em produção têxtil no mundo. A preocupação com os métodos de tratamento de efluentes com intuito de degradar os corantes presentes nos efluentes, resultou no estudo de diversos processos, entre eles, os Processos Oxidativos Avançados (POA). Este trabalho tem por objetivo a obtenção e caracterização de eletrodos de titânio modificados superficialmente com nanotubos de dióxido de titânio (NTTiO₂) para aplicação em reator eletroquímico de fluxo em meso escala para a eletro-oxidação do corante azo alaranjado de metila (AM). Foram realizadas anodizações potenciostáticas em substratos de titânio com soluções de NH₄F/Glicerol, variando os parâmetros experimentais (potencial, tempo de anodização e concentração). Após finalizadas as etapas de anodizações foram realizados tratamentos térmicos em 450 °C em todas as amostras. Para cada eletrodo produzido foram realizadas as caracterizações estruturais e morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Espalhamento Raman e Difractometria de Raios X (DRX). Foram realizadas caracterizações eletroquímicas pela técnica de Voltametria Cíclica (VC) de modo a se obter a área superficial ativa e analisar a cinética de reversibilidade dos eletrodos. Após as caracterizações, os eletrodos Ti/NTTiO₂ foram utilizados como anodos na eletro-oxidação do corante AM em um sistema de bancada e em reator eletroquímico de fluxo em meso escala. O valor obtido para a remoção de cor no sistema de bancada com $j = 8\text{mA cm}^{-2}$ foi de 98,98% em 3 h de eletro-oxidação, no reator de meso escala o redimensionamento alcançou valores de 33% de remoção de cor, para a mesma densidade de corrente.

Palavras-chave: Anodização, Corantes, Eletro-oxidação, Reator de Fluxo.

ABSTRACT

MAIA, Victoria Amatheus. Obtention of TiO₂ nanotubes by anodization to electrochemical oxidation of Azo dyes Methyl Orange in flow reactor. 2021. graduate thesis (Chemistry) - Federal University of Amazonas, Manaus, 2021.

The Azo dyes represent 60% of the dyes consumed by the industry. Brazil appears in fifth position of the largest textile producers in the world. The search for effluent treatment methods to mineralize wastewater treatment indicate the Advanced Oxidative Processes (AOP) has been intensely studied to optimizing the process to mineralize the dyes present in the wastewater. The objective of this work is the production and characterization of Ti electrodes surface-modified with Titanium Dioxide Nanotube (Ti/NTTiO₂) to application in a flow reactor for the electro-oxidation of Methyl Orange (MO) azo dye. Potentiostatic anodization were carried out in NH₄F/Glycerol solutions, using different parameters, the potential, the [NH₄F] concentration and the anodization times, the TiO₂ nanostructures were calcinated at 450 °C for 30 minutes. For each electrode, the morphological and structural characterization obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Scattering Spectroscopy and X-Ray Diffraction (XRD). Electrochemical characterizations were carried out using the Cyclic Voltammetry (CV) technique to obtain the active surface area and reversibility values of the electrodes. After the characterizations, they were used in Ti/NTTiO₂ as anodes in the electro-oxidation of MO in an electrochemical cell system and in a mezzo flow reactor for electro-oxidation of the dye. For the cell system in $j = 8\text{mA cm}^{-2}$ obtain a value of 98.98% color removal was added in 3 h of electro-oxidation, in mezzo reactor the values of 33% color removal were obtained, to the equal current density.

Keywords: Anodization, Dyes, Electrochemical Oxidation, Flow Reactor.

LISTA DE FIGURAS

1.	Esquema teoria de bandas. (A) Sólido semiconductor intrínseco; (B) sólido semiconductor do tipo n; (C) Sólido semiconductor de tipo p.	27
2.	Diagrama esquemático apresentando a distribuição relativa do W em filmes anódicos em um intervalo de 60 s de anodização a 5 mA cm^{-2} em 0,4 M de ácido fosfórico a 293 K (a) 180 s (b) 240 s (c) 300 s	32
3.	Publicações de artigos sobre nanotubos de TiO_2 por anodização no buscador de artigos disponíveis na Comunidade Acadêmica Federada.	33
4.	Imagem do substrato de titânio após pré-tratamento	35
5.	Imagens do (a) Sistema de anodização e (b) Modelo de suporte eletrodo e contra eletrodo (b.1) filtro separador eletrodo e contra-eletrodo (b.2) tampa filtro-prensa região substrato (Ti) (b.3) tampa filtro-prensa região rede de platina	36
6.	Foto do sistema de anodização com suporte separador	37
7.	Imagens Fotográficas do aparato utilizado nas análises eletroquímicas e eletro-oxidação: (A) Microcomputador; (B) Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302; (C) Célula eletroquímica com três eletrodos; (D) Eletrodo de trabalho DDB; (E) Contra eletrodo de Pt; (F) Eletrodo de referência Ag/AgCl.	39
8.	Desenho de placa de PVC - filtro prensa com componentes e sentido do fluxo. (Adaptado de ROSA, L.C., 2016.)	42
9.	Célula eletroquímica de reação filtro-prensa de PVC.	43
10.	Imagem fotográficas dos eletrodos após processo de anodização em diferentes tempos e diferentes voltagem em concentração de $0,06 \text{ mol L}^{-1}$	44
11.	Imagem de MEV do substrato de Ti grau II após lixado e limpo	45
12.	Imagem de MEV das amostras anodizadas em 15 horas.	46
13.	Imagem de MEV das amostras anodizadas em 25 horas.	47
14.	Imagem de MEV das amostras anodizadas em 50 horas.	47
15.	Gráfico de barras comparação de diâmetro de poro por propriedades.	48
16.	Imagem de MEV das amostras anodizadas em 25 Horas e 25 V em diferentes concentrações.	49
17.	Difratogramas de Raios X de Amostras de $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes tempos.	51

18.	Difratogramas de Raios X de Amostras de 25 horas e 25 V em diferentes concentrações.	52
19.	Valores de tamanho médio de D em diferentes potenciais e tempos.	54
20.	Espectros RAMAN de amostras em diferentes tempos e potenciais.	55
21.	Espectros RAMAN de amostras preparadas em 25 horas com o potencial de 25 V em diferentes concentrações de NH_4F B2.3 ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$), B1.3 ($0,06 \text{ mol L}^{-1}$), B3.3 ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$).	56
22.	Voltamogramas de diferentes eletrodos em 50 mV s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4	57
23.	Voltamogramas em diferentes velocidades de varredura em solução de KCl $0,05 \text{ mol/L}$ e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mmol/L realizada com as amostras B1.3, C1.2 e C1.3	60
24.	Espectros UV-Vis do processo de eletro-oxidação em diferentes densidades de corrente de 100 ppm de AM utilizando o eletrodo C1.3.	62
25.	Porcentagem de remoção de cor do processo de eletro-oxidação em diferentes densidades de corrente de 100 ppm de AM utilizando o eletrodo C1.3.	63
26.	Reator eletroquímico de fluxo em meso escala	66
27.	Espectro UV-Vis de processo de eletro-oxidação em reator eletroquímico de fluxo em meso escala, 100 Lh^{-1} , com $j= 8 \text{ mA cm}^{-2}$ utilizando o eletrodo C1.3 (a) 4 mA cm^{-2} (b) 5 mA cm^{-2} (c) 6 mA cm^{-2} (d) 7 mA cm^{-2} (e) 8 mA cm^{-2} .	67
28.	Espectro UV-Vis de processo de eltro-oxidação em reator eletroquímico de fluxo em meso escala, 100 Lh^{-1} , com $j= 200 \text{ mA cm}^{-2}$ utilizando o eletrodo C1.3.	68
29.	Porcentagem de remoção de cor do processo de eletro-oxidação em diferentes densidades de corrente de 100 ppm de AM utilizando o eletrodo C1.3 em reator eletroquímico de fluxo em meso escala	68
30.	Histograma do diâmetro de poro medido no ImageJ em 15 horas.	85
31.	Histograma do diâmetro de poro medido no ImageJ em 25 horas.	85
32.	Histograma do diâmetro de poro medido no ImageJ em 50 horas.	85
33.	Espectros de UV-Vis de AM em diferentes concentrações	86
34.	Curva de calibração Am	86

LISTA DE TABELAS

1.	Classificação de Corantes por grupo Cromóforo.	21
2.	Informações físico-químicos do AM.	22
3.	Comparação de propostas de degradação do corante AM publicadas na literatura utilizando POA.	24
4.	Parâmetros que foram observados para obtenção de amostras	37
5.	Valores de porcentagem de elementos medido em EDX em diferentes eletrodos	50
6.	Valores de tamanho de cristal das amostras	53
7.	Valores de Consumo Energético e constante de velocidade (K) em um sistema de bancada com diferentes densidades de corrente.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Alaranjado de Metila
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DDB	Diamante Dopado com Boro
DE	Degradação Eletroquímica
DF	Degradação Fotoquímica
DFE	Degradação Fotoeletroquímica
DNA	Ácido Desoxirribonucleico (do inglês, Desoxyribonucleic Acid)
DRX	Difração de Raios X
DSA	Anodos Dimensionalmente Estáveis (Dimensionally Stable Anodes)
EDX	Dispersão de energia de raios X (do inglês, Energy Dispersive X-Ray)
EG	Etileno Glicol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NB	Nanobastões
NP	Nanoporos
NT	Nanotubos
NTTiO ₂	Nanotubos de Dióxido de Titânio
NP	Nanoporo
PET	Politereftalato de etileno
POA	Processos Oxidativos Avançados
POE	Processos Oxidativos Eletroquímicos
pH	Potencial Hidrogeniônico
PVC	Cloreto de Polivinila
RC	Remoção de Cor
TDAC	Teoria da Dissolução Assistida Pelo Campo Elétrico
UV-Vis	Ultravioleta Visível
UFAM	Universidade Federal do Amazonas
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivos	18
1.1.1	Objetivo geral	18
1.1.2	Objetivos específicos	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	Corantes	19
2.2	Alaranjado de Metila	22
2.3	Processos Oxidativos Avançados	25
2.4	Dióxido de Titânio	28
2.5	Anodização Eletroquímica	29
2.6	Reator de Fluxo	33
3	METODOLOGIA	35
3.1	Produção dos NTTiO_2	35
3.1.1	Pré-Tratamento	35
3.1.2	Anodização	36
3.1.3	Tratamento Térmico	38
3.2	Caracterizações Morfológica Estruturais	38
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.2.2	Espectroscopia de Espalhamento Raman	38
3.2.3	Difração de raios X (DRX)	38
3.3	Caracterização Eletroquímica dos Ti/NTTiO_2	39
3.3.1	Célula Eletroquímica	39
3.3.2	Caracterização dos Processos de Oxidação da Água	40
3.3.3	Parâmetros Cinéticos de Reversibilidade	40
3.4	Eletro-oxidação do Corante AM	41
3.4.1	Curva de Calibração do AM	41
3.4.2	Eletro-oxidação do AM em Célula Eletroquímica de Bancada	41
3.4.3	Eletro-oxidação de AM em Reator Eletroquímico de Fluxo em Meso Escala	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44

4.1	Imagens dos eletrodos	44
4.2	MEV	45
4.3	EDX	49
4.4	DRX	51
4.5	RAMAN	54
4.6	Voltametria Cíclica	57
4.6.1	Processos Redox em Meio Ácido	57
4.6.2	Parâmetros da Cinética de Reversibilidade	59
4.7	Eletro-oxidação	61
4.7.1	Eletro-oxidação de AM em célula de bancada	61
4.7.2	Eletro-oxidação de AM em reator eletroquímico de fluxo em meso escala	65
5	CONCLUSÕES	69
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
	REFERÊNCIAS	71
	APÊNDICE A	83
	A.1 Histograma Diâmetro Médio de Poro ImageJ	85
	A.2 Curva de Calibração	86
	A.3 Fluxograma da metodologia	87

1 INTRODUÇÃO

Mundialmente são produzidas cerca de 800 mil toneladas de corantes e pigmentos por ano, das quais, apenas no Brasil, 26 mil toneladas são consumidas. Mais de 10 mil toneladas de corantes diferentes são utilizadas na indústria têxtil, deste valor, 70 % dos corantes consumidos são pertencentes ao grupo Azo (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010; HASSAAN; NEMR, 2017).

O Brasil ocupa a quinta posição como um dos maiores produtores de material têxtil e, observando a grande importância econômica que tal indústria possui no país, já que é responsável por 5,5 % do faturamento industrial nacional. Segundo os dados de 2019 da ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção) o Amazonas ocupa a sétima posição entre os estados que concentram a maior parte de atividade têxtil no país (ABIT, 2019).

A indústria têxtil possui alta relevância para a economia do país. Apesar disso, as consequências ambientais se encontram no excessivo consumo de água potável e geração de altos volumes de resíduos contaminados. Sendo necessários 1,6 milhões de litros de água subterrânea para a produção de 8.000 Kg de tecidos, dos quais cerca de 40 % são utilizadas no processo de tingimento, o resíduo de água escura gerado atua como possível fonte de contaminação (KISHOR *et al.*, 2021).

A água é um bem finito e o mundo vem enfrentando um problema inevitável de escassez de água potável, tal crise hídrica ocorre devido à poluição, mudanças climáticas e ao grande crescimento populacional que aumenta as demandas de tais recursos hídricos, devido às necessidades agrícolas, comerciais e principalmente de saneamento básico, pois as reservas de água doce continuam a ser bem de consumo (BORDALO, 2017).

A poluição das águas pelas moléculas potencialmente tóxicas presentes nos medicamentos produzidos pela indústria de fármacos (PINTO *et al.*, 2014; BOTTONI; CAROLI, 2018), pelos agrotóxicos usados no agronegócio (MOREIRA *et al.*, 2012), mas principalmente por corantes (CARNEIRO *et al.*, 2010; ORTIZ MONSALVE *et al.*, 2019; VACCHI *et al.*, 2017) impulsionam o desenvolvimento de novos métodos de tratamento de águas poluídas. As melhorias nas alternativas de tratamento das águas residuais contendo corantes geradas pela

produção de tecidos dessas indústrias está sendo um assunto que desperta o interesse de diversos campos da química, engenharia e física (RODRIGUES DE ALMEIDA *et al.*, 2019).

Sendo imprescindível a busca de alternativas mais limpas para o tratamento de efluentes contaminados com poluentes orgânicos persistentes, corantes e hormônios. O desenvolvimento e melhorias de sistemas como Processos Oxidativos Avançados (POA), visa a produção de radicais hidroxila, que são altamente reativos e que auxiliam na mineralização dos compostos presentes nos efluentes. O radical hidroxila, atua degradando as moléculas de poluentes e diminuindo a produção de subprodutos tóxicos e as etapas de tratamentos, podendo tratar contaminantes mesmo em concentrações muito baixas, como na ordem de ppm e ppb (ZHONG *et al.*, 2018; WACHTER *et al.*, 2019; INAMUDDIN, 2019).

Os DSAs[®], do inglês, Dimensionally Stable Anode ou Anodos Dimensionalmente Estáveis, têm destaque entre os materiais utilizados para POA. Geralmente, os DSAs são formados por uma mistura de óxidos depositados em um substrato de titânio (KRSTIC; PEŠOVSKI, 2019), entre eles, os eletrodos de nanotubos de TiO₂ produzidos por anodização em substrato de Ti (Ti/NTTiO₂), que devido ao seu baixo custo, suas propriedades anticorrosivas, altas propriedades eletroquímicas e fotocatalíticas (NAGAMINE; INOHARA, 2018), grande área superficial e alto ordenamento dos nanotubos (GUI *et al.*, 2019) ganham destaque em aplicações de POAs.

O TiO₂ é um material amplamente estudado para tratamentos oxidativos desde 1972, quando foram descobertas as suas capacidades de fotólise em água (FUJISHIMA; HONDA, 1972) sendo atualmente aplicado em diversas formas de tratamento de águas poluídas por macromoléculas orgânicas. No entanto, sua produção através de Anodização utilizando íons fluoreto foi realizada a primeira vez em 1991, por Zwilling *et al.*, reportando os poros formados na superfície em filmes de dióxido de titânio (TiO₂) (ZWILLING *et al.*, 1999; MOR *et al.*, 2006)

A utilização do eletrodo de Ti/NTTiO₂, em reatores de fluxo surge como uma alternativa à problemática da contaminação por indústrias, sendo um passo auxiliar nas pesquisas de desenvolvimentos de materiais foto-eletroquímicos para tratamento de águas contaminadas.

Os reatores de fluxo possuem a vantagem sobre reatores de batelada, pois permitem o trabalho em grandes volumes, além de operar por mais tempo exigindo uma menor força de trabalho, com alta eficiência (COLOMBO; ASHOKKUMAR, 2017).

Além de estudar os subprodutos da degradação eletroquímica, visto que, existe uma possibilidade de formação de subprodutos intermediários mais tóxicos que a macromolécula

inicial, sendo necessário avaliar a formação de poluentes orgânicos persistentes, buscando a total mineralização ou geração de compostos menos tóxicos.

A contribuição do presente trabalho está na obtenção de eletrodos de Ti/NTTiO₂ e aplicação no processo de eletro-oxidação de corante alaranjado de metila (AM), avaliando os melhores parâmetros de produção e sua aplicação para a degradação em sistema de bancada e em reator eletroquímico de fluxo em meso escala, que é um diferencial em trabalhos dessa natureza, com intuito de calcular a eficiência de um dimensionamento em meso escala de 10 L. Tal dimensionamento foi pautado na possibilidade e desafio que o comportamento eletro-oxidativo encontraria nos controles de parâmetros em reatores com volumes superiores aos usualmente aplicados em trabalhos da área.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral, modificar superficialmente substratos de titânio para produzir eletrodos de Ti/NTTiO₂ por anodização e aplicação na eletro-oxidação do corante AM em reator de fluxo.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir e estudar os parâmetros de obtenção dos eletrodos Ti/NTTiO₂ por anodização eletroquímica.
- Caracterizar estruturalmente e morfológicamente os eletrodos de Ti/NTTiO₂.
- Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos de Ti/NTTiO₂.
- Estudar os parâmetros experimentais eletroquímicos no processo de eletro-oxidação do corante AM.
- Aplicação do sistema eletroquímico em reator eletroquímico de fluxo em meso escala .

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Corantes

O homem sempre foi fascinado pela cor, atualmente a presença de corantes na indústria é variada, mas os primeiros relatos de produção e utilização de corantes datam de 2.500 a.C. pelos egípcios. Os corantes possuem a característica de serem moléculas grandes, suas cores são determinadas por sua estrutura química, suas moléculas que absorvem na região da luz visível (400 nm a 800 nm) (FERREIRA, 2015). Sua estrutura é caracterizada por dois principais componentes, o cromóforo, sendo responsável pela cor e os grupos funcionais, que ligam o corante à fibra. A grande diferença entre o corante e o pigmento está na definição de que o primeiro pode ser aplicado em fibras por sua estrutura permitir a ligação, enquanto o segundo é formado por partículas sólidas, geralmente insolúveis no meio em que são aplicadas se dispersando em substâncias auxiliares (AARÃO, 2016).

Por muito tempo os corantes eram produzidos de forma orgânica natural, recebendo essa denominação por serem extraídos de fontes vegetais ou animais, cujos princípios da cor tenham sido isolados, ou de forma inorgânica, em que eram produzidos a partir da síntese de substâncias minerais (VELOSO, 2012). O primeiro corante sintético obtido, ocorreu a partir de uma síntese acidental em 1856, quando Sir William Henry Perkin tinha apenas 18 anos, o corante obtido foi a Mauveína, de coloração lilás intensa e sendo sintetizada na tentativa de se obter a Quinina sendo um marco na indústria têxtil mundial (HOLME, 2006).

Atualmente a produção de corantes em todo o mundo não é exata, mas estima-se que sejam produzidas cerca de 800 mil toneladas por ano de corantes e pigmentos mundialmente (HASSAAN; NEMR, 2017).

Com o desenvolvimento da ciência e da tecnologia, diversos corantes acabam por desenvolver uma resistência à oxidação e fotólise natural. Os riscos da presença de corantes em corpos aquáticos é, em maior impacto, a redução da transparência natural da água que permite a absorção de radiação Ultravioleta-Visível (UV-Vis) prejudicando a fotossíntese de algas, destruindo ecossistemas e causando danos à biota aquática (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

A classificação dos corantes pode ser feita mediante a esses dois grupos da forma em que são fixos à fibra ou por sua estrutura química. No modo que é fixo a fibra, os corantes podem ser classificados como: corantes ácidos, azoicos, diretos, dispersivos, reativos, sulfurosos, pré-metalizados e corantes branqueadores. Ou ainda, utilizar-se da classificação por estrutura química, demonstradas na Tabela 1, os grupos de corantes são: antraquinônicas (presença de quinonas ou benzoquinonas), índigo (presença de enxofre), ftalocianinas (presença de metais), azo (presença do grupo N=N), polimetilas (como as cianinas, caracterizados pela cadeia de ligações carbônicas unidas em dupla ligação) (GUARATINI; ZANONI, 2000).

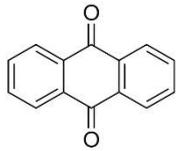
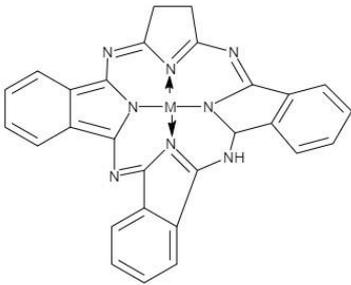
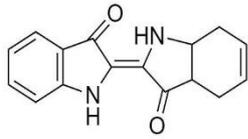
As ftalocianinas são caracterizadas por possuírem um metal complexado em sua estrutura química. Geralmente oferecem excelente resistência ao calor e à luz, a ataques ácidos ou alcalinos por isso estão presentes em praticamente todas as categorias de tintas para impressão e pinturas em geral, plásticos, tecidos, argamassas, sabões, detergentes e outros produtos de limpeza (SHINDY, 2017).

As polimetilas são grupos cromóforos caracterizados pela cadeia de ligações duplas de carbono, um dos exemplos de polimetilas é a cianina que possui dois nitrogênios heterocíclicos ligados à estrutura da polimetila (PÜNTENER *et al.*, 2003)

As antraquinônicas são a segunda classe de corantes mais importantes e são caracterizadas por suas propriedades brilhantes e são formados por grupos quinonas e benzoquinonas. São tóxicos por seu caráter eletrofílico causarem danos celulares pela reação com grupos nucleofílicos de proteínas e do DNA (PRASSE *et al.*, 2018). Diversos corantes sintéticos, deste grupo, acabam por desenvolver uma resistência a oxidação e fotólise natural mediante a exposição de sol (DEL VECCHIO, 2019).

O grupo Azo é o maior grupo dos corantes sintéticos e representa cerca de 60 % da produção de corantes, isso se dá devido à sua síntese simples. São caracterizados quimicamente pela presença do cromóforo (-N=N-), os corantes desse grupo podem possuir apenas um grupo azo, sendo chamado de corante monoazo, mas também pode possuir diversos grupos azos (diazo, triazo, poliazo), sendo o grupo de corantes mais aplicado na indústria têxtil (PÜNTENER *et al.*, 2003; HASSAAN; NEMR, 2017; YANG *et al.*, 2016).

Tabela 1: Classificação de Corantes por grupo Cromóforo.

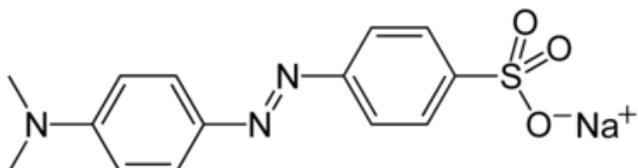
Classe	Cromóforo
Antraquinônicas	
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$
Ftalicianinos	
Indigóide	
Polimetilas	$\text{X}-\left[\text{---} \right]_n-\text{Y}$
Nitro	$\left[\text{---} \text{N} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{=O} \end{array} \right]$

Recentemente os estudos visando a degradação dos corantes Azo têm sido realizadas a partir de processos de adsorção (ZHOU *et al.*, 2021; SUN; ZHOU; ZHENG 2020), fotoquímicos (PERINI *et al.*, 2021; SHENG *et al.*, 2018), eletroquímicos (YANG *et al.*, 2016; ZHOU; SÄRKKÄ; SILLANPÄÄ, 2011), sonoquímicos (DE JESÚS RUÍZ-BALTAZAR, 2021; ZHAO *et al.*, 2015.) ou por membranas biológicas (BAI *et al.* 2020).

2.2 Alaranjado de Metila

O alaranjado de metila (AM) é um corante muito utilizado na indústria têxtil, para tingimento de tecidos em algodão e seda, impressão de papel, indústrias de alimentos e em laboratórios de pesquisa para titulação, é solúvel em água e é um corante aniônico, monoazo (YANG *et al.*, 2016). Possui difícil degradação e, devido à tantas aplicações, o alaranjado de metila é um dos corantes mais estudados na literatura. Os efeitos tóxicos (Tabela 2) e estrutura complexa não biodegradável do corante AM o tornam candidato representativo para estudo de eletro-oxidação de corantes azo, com objetivo de evitar os perigos causados às biotas aquáticas em caso de contaminação (HASSAAN; NEMR, 2017; PÜNTENER *et al.*, 2003).

Tabela 2: Informações físico-químicas do AM.

Fórmula Molecular	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Massa molecular	$327,33 \text{ g mol}^{-1}$
Densidade	$1,28 \text{ g cm}^{-3}$
Ponto de fusão	$300 \text{ }^\circ\text{C}$
$\lambda_{\text{máx}}$	466 nm
Aspecto	sólido, pó, castanho alaranjado
Toxicidade	aguda
LD ₅₀ (oral, rato):	60 mg kg^{-1}
Efeitos do produto	Tóxico por ingestão
Estrutura Química	

Muitos corantes azo são tóxicos e mutagênicos, para os humanos, o AM em contato com pele e olhos pode causar irritação, enquanto sua inalação pode causar, além dos problemas respiratórios, problemas gastrointestinais como náuseas, vômito e diarreia.

O risco é grande também para a vida aquática, no caso das contaminações, pois os microrganismos naturais presentes em rios e lagos não possuem enzimas que degradem essa macromolécula o que dificulta o tratamento biológico e químico contaminando por muito tempo a biota aquática (AARÃO, 2016).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão colegiado brasileiro, consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente, instituído pela Lei 6.938/81 responsável pela regularização e fiscalização do meio ambiente, uma entre suas competências é o estabelecimento de critérios ambientais de controle de poluição, com intuito de garantir o uso racional dos recursos ambientais, em especial os recursos hídricos, com a resolução CONAMA de Nº 430, de 13 de maio de 2011, estabeleceu:

“Art. 3º Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.”

(CONAMA - RESOLUÇÃO Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011)

Tal preocupação ambiental influenciou diversos estudos com o objetivo de estudar processos cada vez mais eficientes para degradação da macromolécula do corante AM (Tabela 3), tais estudos visam complementar os métodos clássicos de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis (ZHOU; SÄRKKÄ; SILLANPÄÄ, 2011; YANG *et al.*, 2016; PÜNTENER *et al.*, 2003).

Os trabalhos realizados por KUMAR *et al.*, utilizaram a degradação fotocatalítica para degradação de AM com um eletrodo ternário com óxidos nZnO/PANI/RGO (Óxido de Zinco/Polianilina/Óxido de Grafeno Reduzido), mostrando que a reação de fotocatalise do corante AM é uma reação cinética de pseudo primeira ordem, pois ocorre de maneira indireta e por conta da concentração de radicais gerados, com uma porcentagem de degradação de 99 % do corante (KUMAR *et al.*, 2018).

Enquanto trabalhos que desenvolvem os estudos na degradação do corante AM por Oxidação eletroquímica, como os de ZHOU, SÄRKKÄ e SILLANPÄÄ que utilizaram eletrodos de Diamante Dopado com Boro (DDB) para oxidar o corante com uma porcentagem de degradação de 82,3 % (ZHOU; SÄRKKÄ; SILLANPÄÄ, 2011).

Tabela 3: Comparação de propostas de degradação do corante AM publicadas na literatura utilizando POA.

Técnica	Material	Concentração mol L ⁻¹	Tempo (min.)	Vol. (mL)	% de degradação	Referência
Fotocálise	n- ZnO/PANI/R GO	3 x 10 ⁻⁵	50	50	99	KUMAR, 2018
Fotocálise	NT	3 x 10 ⁻⁵	240	5	87,0	NISHANTHI, 2014
Degradação Fotoquímica	n- TiO ₂ /Biochar	6 x 10 ⁻⁵	150	40	96,88	LU, 2019
Degradação Fotoquímica	TiO ₂ /NB de ZnO	1 x 10 ⁻⁵	2.880	300	32	IKIZLER, 2016
Degradação Fotoquímica /H ₂ O ₂	Goma Xantham/ TiO ₂	9 x 10 ⁻⁵	120	1	89	INAMUDDIN, 2019
Degradação Fotoeletroquí mica	ZnO/Ti/TiO ₂ NT	1 x 10 ⁻⁴	90	36	100	ZHANG, 2008
Degradação Eletroquímica	DDB	1 x 10 ⁻⁴	80	200	82,3	ZHOU, 2011
Degradação Eletroquímica	Nb/PbO ₂	0.08	30	100	99.8	YANG, 2016

Legenda: NB (Nanobastões); NT (Nanotubos).

Na pesquisa utilizando eletrodos Nb/PbO₂, como o desenvolvido por YANG e colaboradores, com a obtenção de uma porcentagem de degradação do corante AM de 99,8 %, indicam valores altos de mineralização das macromoléculas por esse Processo de tratamento em efluentes (YANG *et al.*, 2016).

Grande parte dos trabalhos observados na literatura, como os selecionados na Tabelas 3, geralmente realizam seus estudos para de degradação de corantes Azo, (AM) em degradações do tipo fotoquímicos (D.F.), eletroquímica (D.E.) ou fotoeletroquímicos (D.F.E), em volumes de bancada, como os volumes descritos que variam de 1-300 mL, tais estudos são essenciais para o desenvolvimento de sistemas em escalas maiores. Com intuito de aplicar técnicas em desenvolvimento, como os reatores utilizando os POAs, tal trabalho reúne os conhecimentos de

desenvolvimento de um eletrodo NT/Ti para a aplicação em um reator eletroquímico de fluxo em meso escala , capaz de tratar efluentes em volumes de 8-16 L, observando as variações de respostas no dimensionamento do reator.

2.3 Processos Oxidativos Avançados

Os POAs ganham destaque em pesquisas envolvendo tratamento de água poluídos com compostos orgânicos, pois são processos que visam a mineralização completa ou parcial de compostos orgânicos, como resultado da produção de radicais hidroxila, que são altamente reativos (MOREIRA *et al.*, 2017).

Tais processos podem ser:

i) Químicos: por via do processo de Fenton (SEO *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2019; ROSA BARBOSA *et al.*, 2018);

ii) Fotoquímicos: (PERINI *et al.*, 2021; SHENG *et al.*, 2018; FERNÁNDEZ-DOMENE *et al.*, 2018) ao qual a incidência de luz gera radicais que irão oxidar os compostos de interesse, além de ser um processo pouco seletivo e utilizar principalmente a luz no comprimento ultravioleta e/ou visível;

iii) Sonoquímicos: (JONNALAGADDA; SU; KWAN, 2021; SERNA-GALVIS *et al.*, 2019; PONNAIAH; PRAKASH; VELLAICHAMY, 2018) em que a dispersão ultrassônica produz cavidades na solução com alta energia para criar um ambiente oxidativo;

iv) Eletroquímicos: (WANG *et al.*, 2021; ZOLFAGHARI; DROGUI; BLAIS, 2018; LI *et al.*, 2019; DO NASCIMENTO *et al.*, 2019) são aplicados potenciais elétricos em um eletrodo onde a oxidação do composto pode ocorrer diretamente, além de o processo eletroquímico ainda poder ser associado aos outros processos citados.

Comparadas com as técnicas conhecidas de tratamento químico, os POAs têm as vantagens de promover a oxidação em diversos compostos orgânicos até a completa mineralização, independente da faixa de concentração, promover uma transformação química e possuir forte poder oxidante com elevada cinética de reação (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Para os POA químicos, destaca-se o processo Fenton (LIU *et al.*, 2019; INNOCENZI *et al.*, 2019) que busca gerar um processo altamente oxidativo a partir da reação de peróxido (H_2O_2) na presença de íons de ferro. A oxidação ocorre de modo direto com a redução ou oxidação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ou indireta com formação de radical hidroxila. Como desvantagem o perigo no

transporte de grandes concentrações de peróxido, além da formação de um lodo residual característico de tal processo. Sendo possível o processo Foto-Fenton que utiliza radiação UV-Vis. Uma mudança no processo pode ser a utilização de complexos de ferro, que contribuirão para o aumento da eficiência de absorção da luz, pois estendem a banda de absorção na região visível do espectro (SEO *et al.*, 2021).

Em processos sonoquímicos é utilizada dissipação de energia através de ultrassom para gerar cavidades altamente energéticas na solução formando radicais, principalmente a hidroxila devido à interação do micro vácuo da cavidade com os gases em solução e a água criando um ambiente mais oxidativo aumentando o número de radicais livres presentes em um meio aquoso, permitindo a mineralização de macromoléculas (JONNALAGADDA, U. S.; SU, X.; KWAN, J. J., 2021).

Por fim, os processos eletroquímicos que consistem na eletrólise da matéria orgânica presente no efluente podem ocorrer de duas formas, por oxidação direta (anódica), que ocorre diretamente no ânodo com os radicais hidroxila sendo formados na superfície do eletrodo devido à oxidação das moléculas de água, ou por oxidação indireta como o caso da oxidação eletro-Fenton que ocorre por ação de um forte agente oxidante que pode migrar da superfície do eletrodo e agir no seio da solução (SEO *et al.*, 2021)

A teoria dos orbitais moleculares explica as propriedades elétricas de condutores metálicos, semicondutores e isolantes (ATKINS; ALENCASTRO, 2014). No estudo físico da matéria condensada temos a Teoria das Bandas como uma extensão da teoria dos orbitais moleculares em que se observa no sólido as interações que outrora se comportavam ao nível de orbitais moleculares discretos agora em tantos níveis sobrepostos de orbitais, devido à quantidade “infinitesimal” de átomos, que seus comportamentos são mais bem descritos como bandas de energia (HUHEEY, 1978).

Para o estudo de materiais semicondutores é importante o conhecimento das diferentes definições de semicondutores, esquema da teoria figura 1. Os semicondutores intrínsecos (Figura 1-A), conhecidos como “puros”, não possuem nenhuma dopagem e possui uma banda de condução vazia e uma banda de valência completa. E a capacidade de modificar quimicamente o transporte de corrente elétrica em um semicondutor é a partir da dopagem, que seria a adição de elétrons à banda de condução (semicondutor tipo n), (Figura 1-B), que recebe esse nome por possuir maior carga negativa devido à adição de elétrons ou a remoção de elétrons da banda de valência (semicondutor do tipo p), (Figura 1-C), ocasionando a presença de “buracos” com carga positiva (ATKINS; ALENCASTRO, 2014).

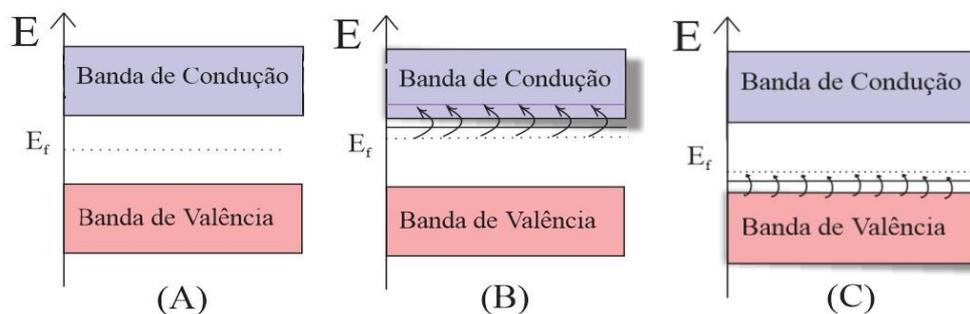
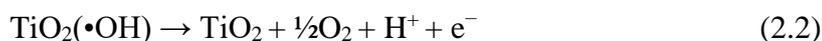
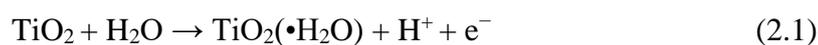


Figura 1: Esquema teoria de bandas. (A) Sólido semicondutor intrínseco; (B) Sólido semicondutor do tipo n; (C) Sólido semicondutor de tipo p.

O TiO_2 é conhecido como um semicondutor do tipo n devido às suas vacâncias de oxigênio esta característica o torna um material de muito interesse para a comunidade acadêmica, com suas propriedades fotoativas (KESKIN *et al.*, 2020).

As vantagens da aplicação de processos oxidativos eletroquímicos estão na eficiência de energia, aplicação em temperatura ambiente, fácil operação, o que diminui o risco de acidentes. Outra vantagem é dada pela possibilidade de utilizar diferentes materiais eletródicos que irão garantir a maior eficiência do processo por um menor custo, e a facilidade de automação, podendo ser adaptável para reatores de pequeno à grande porte. A seguir, as representações das equações 2.1 e 2.2 indicam o mecanismo de cadeia oxidativa que ocorre no processo eletroquímico utilizando o dióxido de titânio, como exemplo (COMNINELLIS, 1994).



Observa-se que por vias exclusivamente eletroquímicas, o TiO_2 oxida a água formando radical hidroxila e liberação de hidrônio e que se regenera liberando oxigênio e hidrônio. Esse radical hidroxila reage não seletivamente levando a mineralização das moléculas problema. Além disso, o TiO_2 também é uma espécie fotoativa, e na presença de luz ultravioleta o movimento dos elétrons nas bandas de valência e condução também consegue gerar os radicais hidroxila, sendo essa capacidade ampliada com a estruturação da superfície na forma de NT.

Os POA fotoquímicos utilizam a radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e do visível para a geração de radicais capazes de degradar moléculas de interesse, dentre os

materiais o dióxido de titânio é ativado com $\lambda < 380$ nm, causando a transferência de e^- para a banda de valência da banda de condução gerando um par elétron-buraco, com energia superior à barreira entre a banda de valência e a banda de redução do TiO_2 , que podem se recombinar diretamente ou migrar na superfície do semicondutor (INAMUDDIN, 2019; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; MATSUNAMI *et al.*, 2019).

Os processos combinados como os processos foto-eletrouímicos, potencializam a capacidade de mineralização combinando da liberação de radicais hidroxila por efeitos da radiação eletromagnética com os efeitos diretos da transferência de elétrons da célula eletroquímica, como, por exemplo, o eletrodo de TiO_2 em substrato de Ti, por uma fonte elétrica.

2.4 Dióxido de Titânio

O TiO_2 é um material estável, de baixo custo, baixa corrosão e baixa toxicidade, sendo encontrado na natureza em três formas cristalinas: broquita, anatase e rutilo. Dependendo da fase cristalina, este semicondutor pode possuir a banda proibida (band gap) de 3,0 a 3,2 eV. Devido aos seus defeitos estruturais, em zonas com deficiência de oxigênio, a anatase é o polimorfo mais ativo, pois seus centros de íons trivalentes de titânio (Ti^{3+}) atuam como armadilhas de elétrons.

Tal material tem demonstrado ser um bom fotocatalisador para a mineralização de diversas macromoléculas orgânicas, contudo a capacidade de fotodegração é limitada por absorver apenas uma pequena fração da luz, a modificação superficial permite aumentar a área ativa do TiO_2 sendo possível observar uma melhor mineralização das macromoléculas (CUEVAS-ARTEAGA; ESCARCEGA CUEVAS; ROSALES, 2019).

Os NTs podem ser obtidos por três principais processos, gerando materiais com diferentes características, que são, tratamento hidrotérmico (HAMANDI *et al.*, 2017; HENG *et al.*, 2019; MALI *et al.*, 2014), sol-gel (IKIZLER; PEKER, 2016; PASCHOAL, 2008), deposição assistida por molde ou anodização eletroquímica (LIU *et al.*, 2011; ASGARI *et al.*, 2017; AGUILAR-SIERRA *et al.*, 2019; KHUDHAIR *et al.*, 2016), este último foi o processo escolhido para desenvolver o projeto.

O tratamento hidrotérmico possui a vantagem de garantir, após o processo, NTs com fases puras e boa cristalinidade, além da possibilidade destes materiais serem produzidos em larga

escala. Uma desvantagem deste processo é não seguir uma uniformidade nos tamanhos de poro dos NTs. A característica do método é a produção de NTs em alinhamento aleatório em forma de pó (RENZ, 2015), tendo aplicações em estudos foto-eletróquímicos (SHENG *et al.*, 2018).

A deposição assistida por molde possui a vantagem de ter os NTs com dimensões controladas pelo molde consequentemente seus tamanhos são mais uniformes, as desvantagens são as possíveis contaminações e a característica do NTs produto de tal síntese são arranjos ordenados em forma de pó.

A Anodização Eletroquímica possui três etapas principais, sendo: Pré-Tratamento do Substrato, Anodização e Tratamento Térmico. As principais vantagens do processo são NTs altamente ordenados com o controle da morfologia a partir do controle dos parâmetros do processo, a desvantagem é a possibilidade de colapsar a estrutura devido à alta temperatura necessária no tratamento térmico, etapa essencial para obtenção de cristalinidade, as características dos NTs obtidos são de um filme fino composto por arranjos nanotubulares altamente ordenados e verticalmente orientados (HARING; MORRIS; HU, 2012) (OCAMPO; ECHEVERRÍA, 2019). Diversos trabalhos realizam a fotodegradação com eletrodos produzidos a partir do tratamento de anodização (CUEVAS-ARTEAGA; ESCARCEGA CUEVAS; ROSALES, 2019; MATSUNAMI *et al.*, 2019; KUSMIEREK; CHRZESCIJANSKA, 2015; TAIB *et al.*, 2017).

2.5 Anodização Eletroquímica

O processo de anodização, ou oxidação anódica, é um processo eletroquímico com intuito de gerar modificação superficial. Em casos como o do titânio forma uma camada de óxido sobre um substrato metálico a partir da aplicação de uma diferença de potencial. É um processo simples, caracterizados pelas vantagens de ter baixo custo, ser bastante versátil, facilmente controlável e reproduzível, pode ser usado em materiais como silício (Si) (MIRANDA *et al.*, 2008) ou como o Ti (PASIKHANI; GILANI; PIRBAZARI, 2018).

Em substratos de titânio (Ti), o processo de anodização permite a obtenção de estruturas de NTTiO_2 verticais e altamente ordenados, produzidos no substrato, com alto nível de controle dos seus parâmetros, como diâmetro de poro, espessura do filme e tamanho da parede dos NT. Muitas aplicações têm sido dadas aos materiais preparados pela anodização eletroquímica do titânio, como para células solares (GODDETI *et al.*, 2018; ASGARI *et al.*, 2017; HARING;

MORRIS; HU, 2012;), fotólise (MAZIERSKI *et al.*, 2016; TEODORESCU-SOARE *et al.*, 2018) sensores (BESSEGATO; HUDARI; ZANONI, 2017), supercapacitores (HENG *et al.*, 2019), dispositivos biocompatíveis (MAZARE *et al.*, 2012) e degradação foto-eletroquímica (PASIKHANI; GILANI; PIRBAZARI, 2018; SHENG *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2019).

O processo está baseado nas reações de oxirredução, que consiste em uma célula eletroquímica contendo um cátodo, composto por um material estável eletroquimicamente e um ânodo, composto pelo metal a ser anodizado, como o substrato de Ti. Em um esquema semelhante ao observado na figura 2 (YANG *et al.*, 2016; KIM *et al.*, 2018).

Os eletrodos são imersos em uma solução, contendo íons fluoreto, e ao ser aplicado uma diferença de potencial, resulta-se em uma formação de um campo elétrico entre eles, que será responsável pela dissolução do metal e formação de uma camada de óxidos, TiO₂, em sua superfície (TAIB *et al.*, 2017; OCAMPO; ECHEVERRÍA, 2019; KHUDHAIR *et al.*, 2016).

Diversas teorias descrevem o mecanismo de formação dos nanotubos e a mais observada na literatura para esclarecer é baseada no primeiro trabalho na área, realizado por GONG *et al.*, 2001, que descreve que o princípio da anodização nos nanotubos possui relação com a teoria da dissolução assistida pelo campo elétrico (TDAC), baseado nos conceitos tradicionais da fundamentação do processo de anodização que acontece no alumínio. Os processos eletroquímicos durante a anodização são de migração dos íons e podem ser descritos como:

I) Crescimento de óxido na superfície do metal decorrente das interações dos íons O²⁻ ou OH⁻ do eletrólito com o metal, iniciando pela ativação da água (equação 2.3)



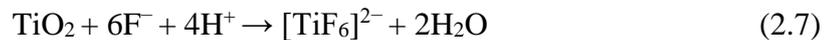
seguida pela oxidação da superfície (equação 2.4)



e a consolidação do óxido (equação 2.5) e/ou (equação 2.6)



II) Ataque dos íons F^- na camada do óxido e/ou óxido hidratado para a formação dos NT é assistida pela orientação do campo elétrico relativamente forte (equações 2.7 e 2.8).



As cavidades (ou poros) são formadas devido à presença dos íons fluoretos, sendo responsáveis pela formação de complexos de $[TiF_6]^{2-}$ solúveis em água, assim o íon fluoreto, o complexo ataca regiões da camada de óxido e a região hidratada formando poros. A camada de óxido então cresce e se torna mais espessa com o passar da reação, enquanto o campo elétrico orienta os poros para a formação de $NTTiO_2$ orientados verticalmente. Enquanto os poros são formados, as taxas de crescimento do óxido e de dissolução do mesmo no eletrólito tornam-se iguais, e desta forma a espessura do óxido não altera, porém, ainda existe o consumo de metal nos poros, devido ao óxido ser formado e consumido simultaneamente, o que torna os poros cada vez mais profundos, transformando-se em NTs (NÚÑEZ DE LA ROSA, 2016; OCAMPO; ECHEVERRÍA, 2019).

Apesar de muito popular e a mais aceita entre as teorias, a TDAC possui lacunas em suas explicações, como, por exemplo envolvendo o processo de pites de corrosão na camada compacta, que não explica a obtenção de uma distribuição de poros altamente ordenada como a observada nas microscopias dos materiais produzidos no início do processo, outro questionamento seria a curvatura formada na base dos nanotubos uma vez que isso não é característica da formação de pites de corrosão. O modelo de fluxo de escoamento é um dos modelos propostos, que sugere que o mecanismo de crescimento é baseado no escoamento da camada anódica para as paredes dos nanotubos, sendo causadas devido às tensões aplicadas, os fenômenos que a descreveriam seriam:

- I) Eletrostricção: Seu conceito pode ser confuso na literatura, mas segundo a descrição de Vanhumbec e Proot a introdução de um campo elétrico a um dielétrico introduz uma tensão eletrostática reversível ao material que abrange duas contribuições distintas e segundo a física de estado sólido a eletrostricção seria uma dessas contribuições, enquanto para os eletroquímicos, em geral, se referir a

eletrostricção envolve incluir ambas as contribuições, neste trabalho adotaremos a segunda definição. Em que a primeira contribuição, usualmente referida como o stress de Maxwell, resultado da atração de Coulomb entre cargas opostas que se localizam em ambos os lados do dielétrico. O componente do stress de Maxwell se localiza, no campo elétrico homogêneo E perpendicular ao filme óxido. A segunda contribuição. O segundo componente seria o efeito do dipolo no material em direção do campo aplicado, como resultado da deformação induzindo a modificação da constante dielétrica do material como descrita pela teoria de Claussius-Massotti (VANHUMBEECK, 2008).

- II) Variação de densidade entre metal que está sendo oxidado e o produto da reação: Que seria atribuída, em trabalhos como os de Garcia-Vergata *et al.* em que as regiões que se formam poros fluem para regiões de parede devido ao efeito da plasticidade assistida por campo. O experimento que embasou tal conclusões foi realizado com um substrato com Al/W/Al anodizado em 0,4 M de ácido fosfórico a uma corrente de 5 mA cm^{-2} a $19,35 \text{ }^\circ\text{C}$ (293 K) (GARCIA-VERGARA *et al.*, 2006; YU, M. *et al.*, 2019). Um esquema ilustrando a distribuição do tungstênio (W) ao longo do processo de anodização pode ser visualizado na figura 2.

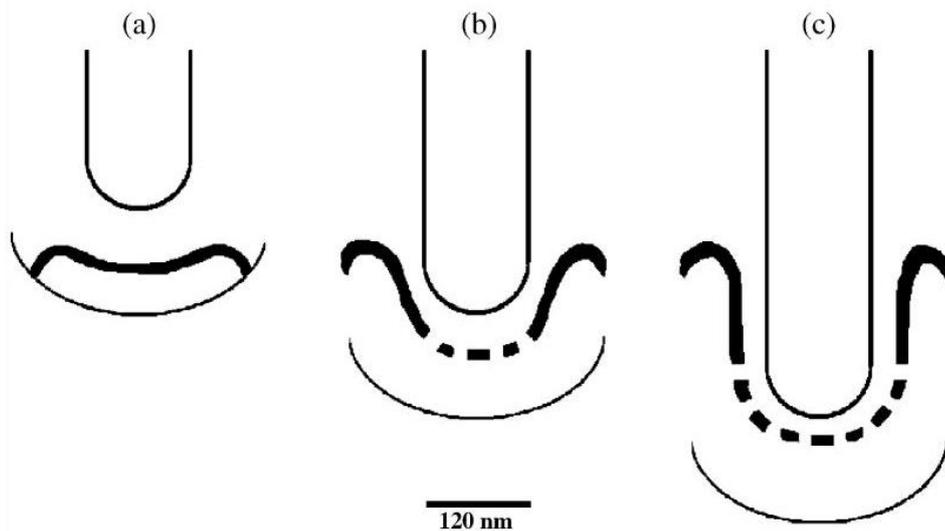


Figura 2: Diagrama esquemático apresentando a distribuição relativa do tungstênio em filmes anódicos em um intervalo de 60 s de anodização a 5 mA cm^{-2} em 0,4 mol/L de ácido fosfórico a 293 K: (a) 180 s (b) 240 s e (c) 300 s. (Fonte: GARCIA-VERGARA, S. J. *et al.*, 2006)

Com o passar dos anos, é observado com um grande interesse pela comunidade acadêmica o conhecimento em produzir e controlar os parâmetros do processo de produção de NTTiO_2 para diversas aplicações, isso pode ser observado nos dados coletados da quantidade de

publicações dos últimos 6 anos relacionados aos NTTiO_2 produzidos pelo processo de anodização, observados na figura 3.



Figura 3: Publicações de artigos sobre Ti/NTTiO_2 por anodização no buscador de periódicos disponibilizado pela Comunidade Acadêmica Federada.

A significativa queda nas produções referentes ao tema em 2020 e 2021, pode ser consequência da pandemia, que manteve muitos laboratórios fechados e não possibilitou a publicação de tantos artigos na área, além do foco das revistas ter se tornado assuntos que envolvam a COVID-19.

2.6 Reator de Fluxo

Os reatores são considerados o “coração” de diversos processos eletroquímicos e nos últimos 40 anos suas aplicações são o foco do desenvolvimento de diversas reações da engenharia química nos processos eletroquímicos em escalas acadêmicas e industriais (WALSH; PONCE DE LEÓN, 2018). Existem diversas categorias de reatores, estes podem ser de escoamento descontínuo como os de batelada que operam em sistemas fechados com os reagentes são introduzidos no início do processo sem que haja saída de produtos ao longo do processo reacional (SATHYA *et al.*, 2019), ou de escoamento contínuo como os de fluxo que podem ter como característica a orientação do fluxo do processo (WACHTER *et al.*, 2019; DE SOUZA; MIRANDA, 2014; AQUINO *et al.*, 2014).

A utilização dos reatores em eletro-oxidação de macromoléculas é o suporte físico e a base para o estudo de processos de eletro-oxidação, visto que o desenvolvimento de novos materiais com potencial eletródico para o estudo de tais tratamentos é crescente. O entendimento e

controle dos parâmetros reacionais se torna peça-chave no desenvolvimento de um bom trabalho.

Outras características dos reatores de fluxo é a vantagem de variar a taxa de reação química ao longo do processo, criando um gradiente de concentração na direção axial do reator, impossibilitando a mistura ou sobreposição de nenhum elemento no interior da reação. São simples, versáteis e possuem uma construção a partir de componentes de baixo custo (WALSH; PONCE DE LEÓN, 2018; DO NASCIMENTO *et al.*, 2019).

Muitos sistemas reacionais podem ser desenhados a partir de impressora 3D ou construídos a partir da adaptação de peças pré-fabricadas (BARONE *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019), são utilizados para degradação de macromoléculas orgânicas, como no trabalhado de BARBOSA *et al.*, que degradaram uma mistura de pesticidas em um sistema com reator filtro-prensa (ROSA BARBOSA *et al.*, 2018).

A célula eletroquímica é uma das partes do reator onde o cátodo e ânodo estarão dispostos e o cuidado com os parâmetros de distância entre os eletrodos, quantidade de eletrodos e fluxo são importantes para obtenção de dados de eficiência do processo eletroquímico.

Ao longo dos anos, muitos trabalhos envolvendo a degradação de macromoléculas orgânicas em reatores eletroquímicos ou fotoquímicos foram realizados. Para a degradação de corantes temos como exemplo, os trabalhos de INNOCENZI *et al.* que tiveram como objetivo a eletro-oxidação de corantes azo AM pela técnica de cavitação hidrotermal acoplado por processos Fenton, em diferentes condições como fluxo ou concentração de íons metálicos (INNOCENZI *et al.*, 2019).

Utilizando a criatividade para desenvolvimento de trabalhos como o de DO NASCIMENTO *et al.*, na obtenção de um reator de fluxo, construído a partir de garrafas de politereftalato de etileno (PET), para eletro-oxidação de corantes de alimentos a partir de processos oxidativos avançados em um processo fotoquímico utilizando UV-C/H₂O₂/TiO₂, com uma capacidade máxima para 2,5 L (DO NASCIMENTO *et al.*, 2019).

As degradações de fármacos como a amoxicilina também foram observadas em trabalhos envolvendo reatores fotoquímicos, como os de LI *et al.*, em que o POA fotoquímico de TiO₂ foi utilizado acompanhado de uma membrana cerâmica porosa, sendo realizado o estudo dos parâmetros de degradação e caracterização dos subprodutos formados por espectroscopia de massas (LI *et al.*, 2019).

3 METODOLOGIA

3.1 Produção dos Ti/NTTiO₂

3.1.1 Pré-Tratamento

O pré-tratamento dos substratos foi realizado com 16 placas de titânio metálico com medida de (10,0 mm X 10,0 mm X 0,6 mm). As placas foram polidas com lixas de areia em diferentes granulometrias (80, 100, 110, 120, 210, 240).

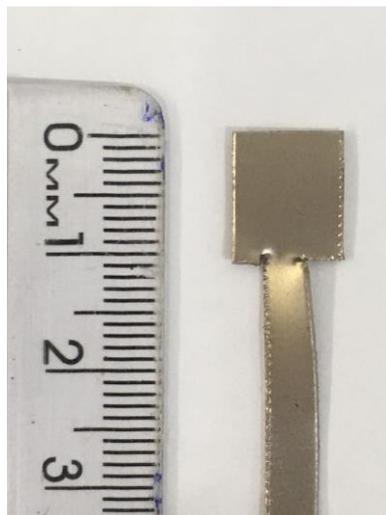


Figura 4: Foto do substrato de titânio após pré-tratamento.

Os substratos de Ti, foram limpos em banho de ultrassom, primeiro com álcool isopropílico por 5 minutos, seguido de um banho com acetona por 5 minutos, em seguida sendo lavados com água deionizada e secos em temperatura ambiente. A imagem do substrato após pré-tratamento, pode ser observada na figura 4.

3.1.2 Anodização

Para o processo de anodização foi aplicado o método de anodização potenciostática adaptado de (ROSA *et al*, 2016). As placas de Ti, foram imersas em solução de NH_4F /Glicerol (10 % água) e submetidas a uma diferença de potencial (ddp) aplicada através de uma fonte de alimentação elétrica – INSTRUTHERM – DC POWER SUPPLY FA-3005, em um sistema como o da figura 5, a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

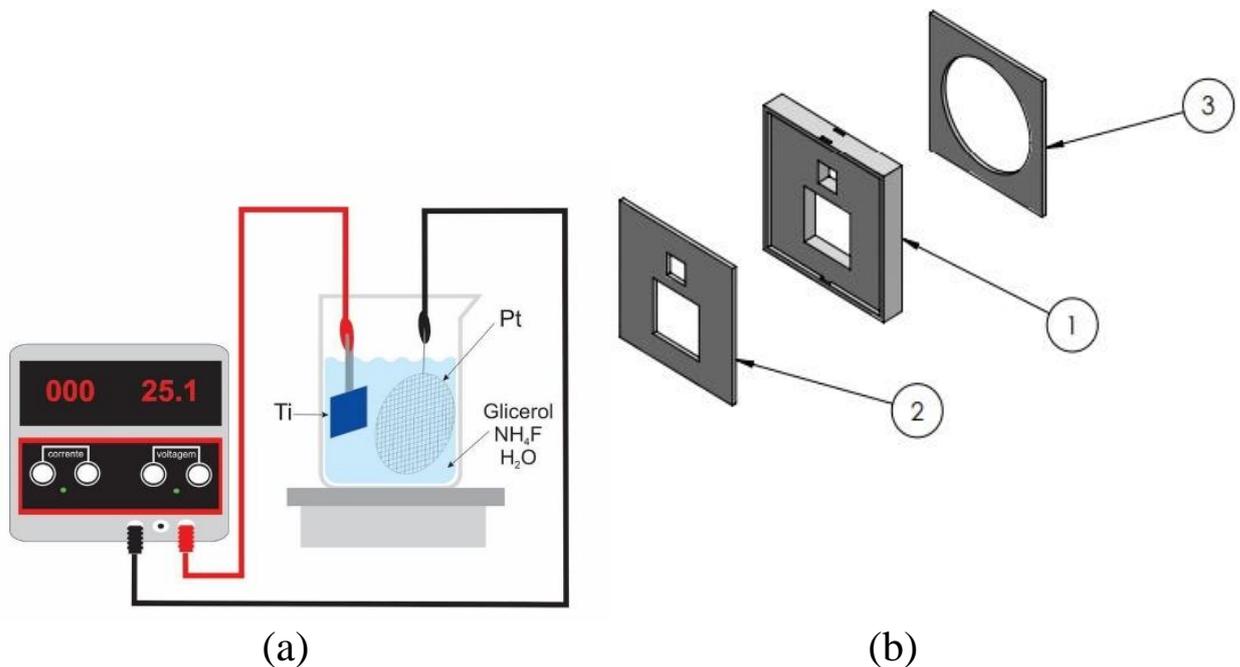


Figura 5: (a) Desenho esquemático de anodização e (b) modelo de suporte eletrodo e contra eletrodo (b-1) filtro separador eletrodo e contra-eletrodo (b-2) tampa filtro-prensa região do substrato (Ti) (b-3) tampa filtro-prensa região da rede de platina.

Com o objetivo de garantir que a distância entre as placas de Ti, permanecesse constante durante as anodizações, os substratos de Ti, foram introduzidos em um suporte de “Teflon” a uma distância de 10 mm, o que pode ser visto na figura 5-b. Nesta figura, a região 3 é a região onde foi ajustado o contra eletrodo constituído de uma rede de Pt com geometria circular e na região 2 o eletrodo de trabalho composto pelo substrato de Ti.

Os parâmetros adotados para o estudo do processo de anodização foram três, o tempo, a diferença de potencial aplicada e a concentração de NH_4F , como observados na (tabela 4).

Tabela 4: Parâmetros que foram utilizados no processo de anodização das placas de Ti.

TEMPO (h)	DDP (V)	Concentração de NH_4F (mol L^{-1})
15	15	0,04
25	20	0,06
50	25	0,08

A figura 6, apresenta o sistema operando em processo de anodização seguindo os modelos descritos na figura 5.

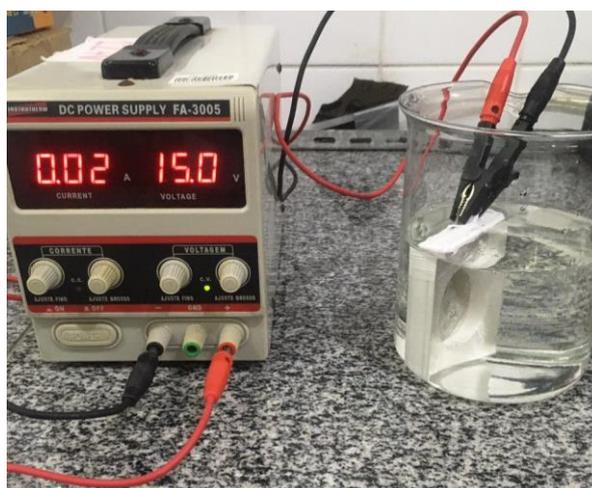


Figura 6: Foto do sistema de anodização com suporte separador.

A fonte INSTRUTHERM – DC POWER SUPPLY FA-3005 opera de 0 a 32 V e de 0 a 5 A a solução de glicerol/água/ NH_4F deve recobrir apenas o suporte de teflon com cuidado para não entrar em contato com as garras conectoras, pois estas não deve participar da reação de anodização para além da função de transportadoras de corrente elétrica.

3.1.3 Tratamento Térmico

Após finalizada a etapa de anodização, foi realizado um tratamento térmico em uma mufla EDG f3000-10P-CE-INOX, com uma rampa de aquecimento e velocidade de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até atingir $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ num tempo total de 30 minutos.

A temperatura definida para a obtenção da fase anatase foi $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ROSA, *et al.*, 2016; KESKIN, *et al.*, 2020).

3.2 Caracterizações Morfológica e Estrutural

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada no laboratório CMABio em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução da marca Jeol modelo JSM IT500HR InTouchScope™, utilizando tensão de 20 kV. As amostras não precisaram ser metalizadas, pois o eletrodo possui condutividade o suficiente para não acumular carga elétrica do feixe primário, sendo obtidas boas imagens mesmo sem recobrimento de uma camada de ouro. A análise de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX) foi realizada em complemento no mesmo equipamento e laboratório (CMABio).

3.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

As análises de Raman foram realizadas em um equipamento HORIBA Jobin y Von MODELO M.F.O, localizado no Laboratório de Instrumentos Ópticos de Materiais OPTIMA do Departamento de Física da UFAM.

3.2.4 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X dos materiais produzidos neste trabalho foram realizadas à temperatura ambiente em um Difractômetro de raios X, Marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com tubo de Raios X Cu/ $k\alpha$, $\lambda = 0,154\text{ nm}$ variação angular de 20 a 120° (2θ), velocidade de

0,02° min⁻¹, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, localizado na Central Analítica do Instituto Federal do Amazonas.

3.3 Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos de Ti/NTTiO₂

Para realizar a caracterização eletroquímica foi utilizada a técnica de Voltametria Cíclica (VC), em que foram medidas as respostas eletroquímicas dos eletrodos e os parâmetros relacionados à cinética de reversibilidade dos eletrodos de Ti/NTTiO₂.

3.3.1 Célula Eletroquímica

A figura 7, possui a fotografia que representa a célula eletroquímica de três eletrodos, de bancada em que foram realizadas as medidas de caracterização eletroquímica, bem como os processos de eletro-oxidação.

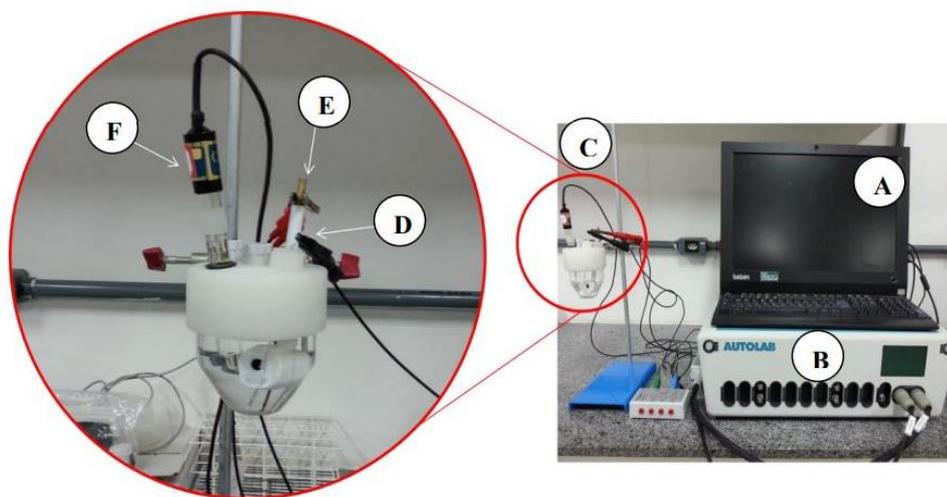


Figura 7: Imagens Fotográficas do aparato utilizado nas análises eletroquímicas e eletro-oxidação: (A) Microcomputador; (B) Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302; (C) Célula eletroquímica com três eletrodos; (D) Contra eletrodo de Pt; (E) Eletrodo de trabalho NTTiO₂; (F) Eletrodo de referência Ag/AgCl.

Fonte: FERREIRA, R. D., 2016.

A célula eletroquímica utilizada nas análises eletroquímicas foi composta por um compartimento de vidro com capacidade de 50 mL, e três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho

os Ti/NTTiO₂; o eletrodo de referência o Ag/AgCl e o contra eletrodo um fio de platina. Esta célula foi conectada a um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 – METROHM, com software NOVA 2.0, instalado em computador, para controle e edição de procedimentos eletroquímicos.

3.3.2 Caracterização dos Processos de Oxidação da Água

As medidas eletroquímicas e polarização catódica foram realizadas utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC), foram realizadas em 50 mL de solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, em um intervalo de potencial de -1 a +1 V com uma velocidade de varredura igual a 100 mV/s, realizadas em 2 ciclos.

3.3.3 Parâmetros da Cinética de Reversibilidade

As medidas eletroquímicas necessárias ao estudo da cinética de reversibilidade dos eletrodos Ti/NTTiO₂ foram realizadas em solução de KCl 0,05 mol L⁻¹ e K₄[Fe(CN)₆] 10 mmol L⁻¹. Os ensaios de VC foram obtidos em varredura de potencial no intervalo de -0,4 a +1,2 V, além disso, cada ensaio foi realizado nas velocidades de varredura de 5, 20, 30, 40, 50, 70, 100 mVs⁻¹. A área eletroativa do eletrodo de trabalho foi calculada através da equação 3.1 conhecida como equação de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,65 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

em que o I_p representa a corrente de pico, n é o número de elétrons, A é a área do eletrodo (cm²) a ser calculada, D (cm² s⁻¹) é o coeficiente de difusão, C (mol cm⁻³) é a concentração das espécies eletroativas na solução, para o caso de 0,5 mol L⁻¹ de KCl é $6,39 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ e v é a velocidade de varredura (LEKHA *et al.*, 2021).

3.4 Eletro-oxidação do Corante AM

3.4.1 Curva de Calibração do AM

O corante foi quantificado por espectroscopia de UV-Vis a partir de curva de calibração, sendo realizada a medição de soluções de AM em 7 concentrações, que permitiram a detecção da degradação do cromóforo Azo em 466 nm responsável pela cor laranja do (AM). Esses experimentos foram realizados em um espectrofotômetro de UV-Vis SHIMADZUTM modelo UV-128-, localizado no Laboratório de Eletroquímica e Energia do Departamento de Química da UFAM. Este equipamento é equipado com fonte de xenônio de alta intensidade e geometria ótica monofeixe e varredura de feixe 190 – 900 nm, com intervalo de 1 nm. As amostras foram analisadas em uma cubeta de plástico, com caminho óptico de 1 cm.

3.4.2 Eletro-oxidação do AM em Célula Eletroquímica de Bancada

O processo de eletro-oxidação com os eletrodos Ti/NTTiO₂ foi realizado utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, figura 7, com soluções contendo alaranjado de metila 100 ppm em KCl 0,5 mol L⁻¹ em um volume de 50 mL de solução, sob agitação constante, utilizando as densidades de corrente 4, 5, 6, 7 e 8 mA cm⁻², por 3 horas, tais medidas foram realizadas com intuito de avaliar a melhor condição para aplicação no reator eletroquímico de fluxo em meso escala.

3.4.3 Eletro-oxidação de AM em Reator Eletroquímico de Fluxo em Meso Escala

O processo de eletro-oxidação em reator eletroquímico de fluxo em meso escala, foi realizada em uma célula eletroquímica de dois eletrodos, foram realizados em soluções contendo alaranjado de metila 100 ppm em KCl 0,5 mol L⁻¹ em um volume de 10 L de solução, sob agitação constante, de fluxo em 100 L h⁻¹ utilizando as densidades de corrente de 8 mA cm⁻² e 200 mA cm⁻², por 3 horas.

O reator utilizado foi constituído por um sistema com bomba hidráulica, marca BRASTEMP com potência de 100 W, fluxímetro BLASTER com controle de vazão de 30 a

300 L h⁻¹, reservatório de PVC capacidade de 50 L de água, canos hidráulicos de PVC, cipla^{3/4"}, roscas e redutores, joelhos de PVC e conexões hidráulicas que interligam todo o sistema de fluxo ascendente.

Os eletrodos situaram-se dispostos em um sistema filtro-prensa, como o da figura 8 conectados por roscas de Aço Inoxidável revestidas com “Teflon”, que permitiram o fluxo de elétrons, por conectores do tipo jacarés e cabos ligados à fonte de alimentação elétrica – INSTRUTHERM[®] – DC POWER SUPPLY FA-3005.

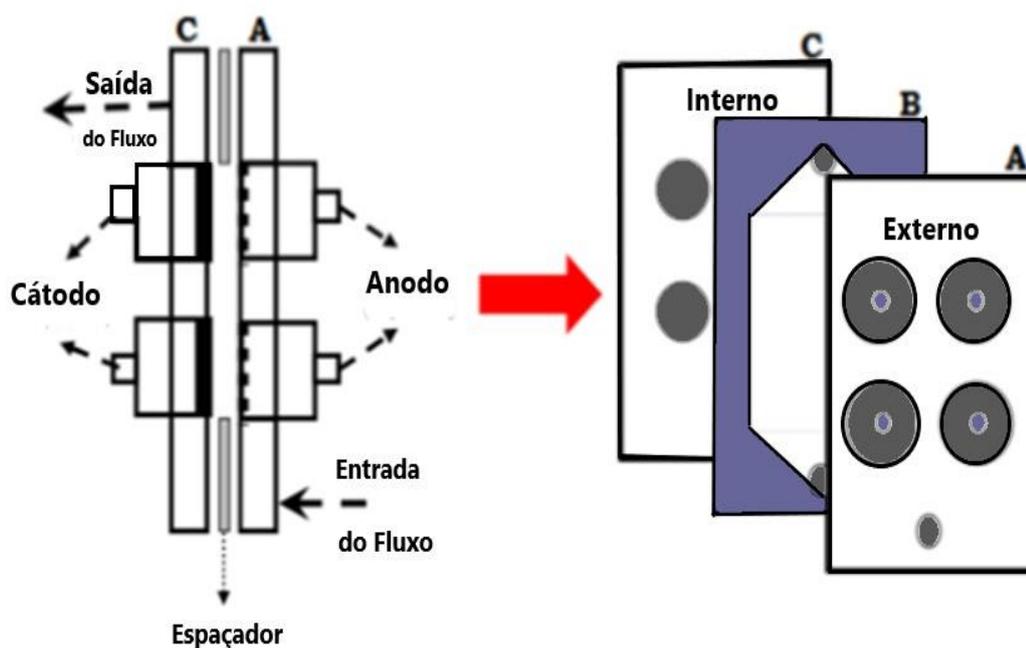


Figura 8: Desenho de placa de PVC – filtro prensa com componentes e sentido do fluxo. (Adaptado de ROSA, L.C., 2016.)

O reator foi configurado em um sistema simples de dois eletrodos, sendo 4 eletrodos de NT crescidos em Ti, com área geométrica de 3,8 cm² cada, produzidos nas melhores condições de anodização, como eletrodos de trabalho e 4 placas de Aço Inoxidável foram utilizados como contra eletrodos como parâmetros de análise, esquema da célula pode ser visto na figura 9.

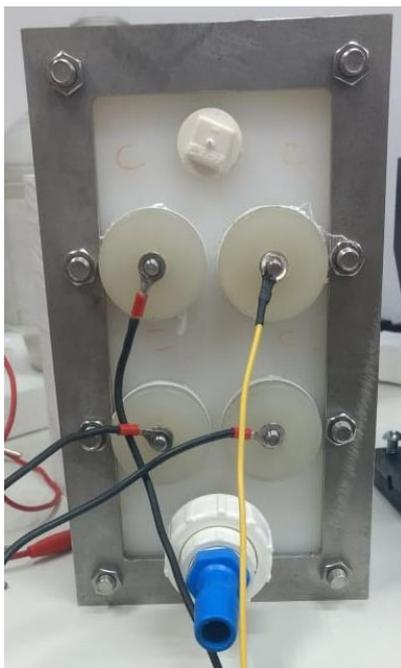


Figura 9: Imagem fotográfica de célula eletroquímica de reação filtro-prensa de Teflon e Aço.

Sendo aplicado no reator eletroquímico de fluxo em meso escala o melhor parâmetro obtido de densidade de corrente no sistema de bancada, para comparar a eficiência dos processos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Imagens dos eletrodos

Após o processo de anodização em diferentes parâmetros e aplicando o tratamento térmico em 450 °C por 30 minutos, os eletrodos, representados na figura 10, apresentaram uma mudança de coloração em relação ao substrato, que pode ser observada mesmo sem a presença de íons fluoreto, como é o caso da amostra sem adição de NH₄F.

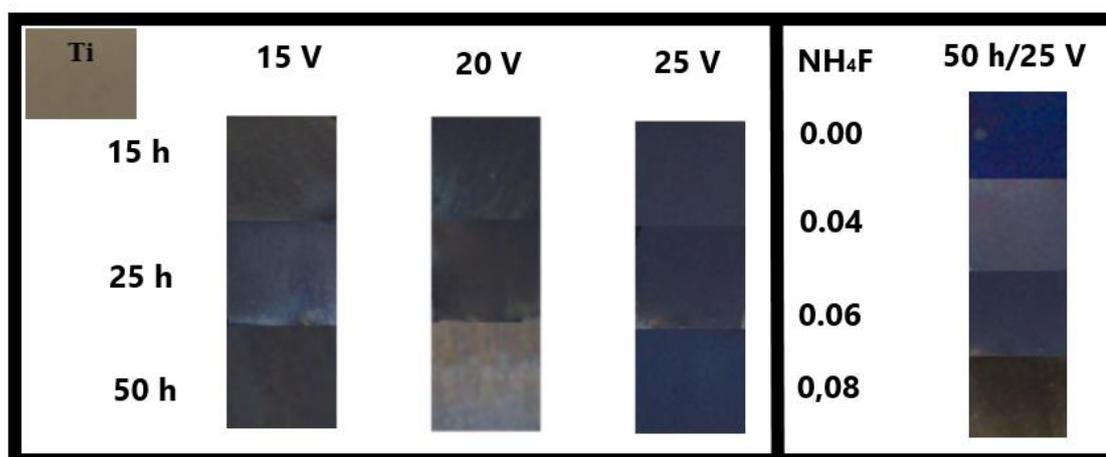


Figura 10: Imagens das amostras após processo de anodização em diferentes parâmetros.

Em forma de pó o TiO₂ assume coloração branca opaca, contudo com a formação de um filme, as propriedades fotônicas do material são modificadas, isto ocorre devido a dois fenômenos físicos diferentes, o primeiro é a interação de absorção e refração da luz diretamente na superfície do TiO₂, enquanto o segundo fenômeno é o de interação de interferência filme substrato em relação ao processo de interação com a luz visível, nas imagens é possível observar as variações de cinza para azul, de forma crescente com relação ao potencial e outro parâmetro, além da espessura, que influencia na coloração do eletrodo obtido é a rugosidade.

4.2 MEV

Para compreensão da influência morfológica nos processos fotônicos e propriedades eletroquímicas dos eletrodos, foram realizadas análises de MEV em todas as amostras, que é uma técnica de caracterização de materiais com a função de realizar uma varredura na superfície do material a partir de um feixe de elétrons, de energia variável geralmente entre 10 até 50 keV, que permite a obtenção de informações morfológicas. É muito aplicada para análise do processo de formação dos Ti/NTTiO₂ por anodização, em função dos parâmetros de anodização, para determinar a estrutura obtida, a rugosidade, medir os diâmetros de poro, verificar a espessura das paredes (DUARTE *et al.*, 2003).

O Ti, foi o substrato em que os processos de anodização foram realizados e para fins comparativos é possível visualizar, na figura 11, uma microscopia superficial do substrato de Ti grau II lixado, sendo possível observar algumas irregularidades causadas pelo processo do lixamento.

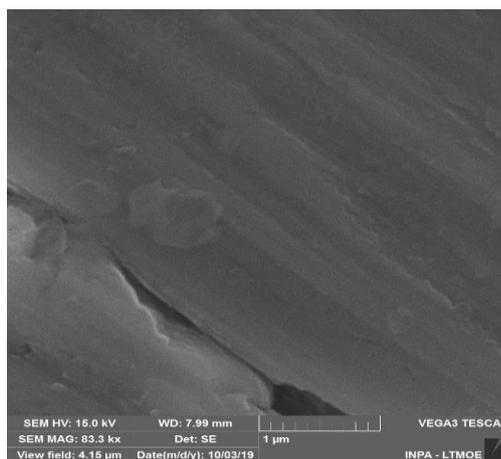


Figura 11: MEV do substrato de titânio após lixado e limpo.

A formação de uma estrutura porosa, com um aumento de rugosidade em relação ao eletrodo de Ti puro, pode ser observada na figura 12, com as amostras produzidas em $t_a=15$ h, sendo os potenciais aplicados de 15 V, 20 V e 25 V respectivamente, tais microscopias apresentaram a formação de uma estrutura nanoporosa de TiO₂ sem a obtenção de NTs, sendo possível observar a considerável influência do potencial aplicado em relação ao aumento do diâmetro de poro (valores apresentados e discutidos na figura 15).

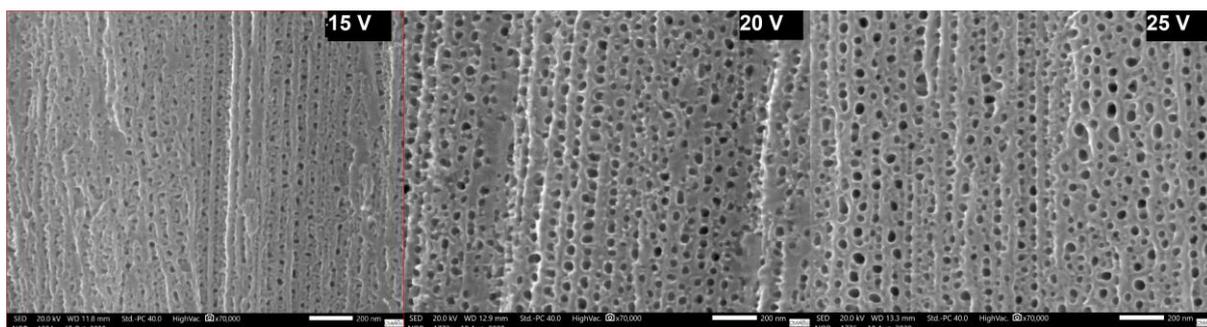


Figura 12: Imagem de MEV das amostras anodizadas em 15 horas.

Foram calculados os valores médios de poro, na figura 14, a partir do programa ImageJ e os valores médios foram de 29 nm para a amostra A1.1 tratada em potencial de 15 V, 47 nm para a amostra A1.2 tratada em potencial de 20 V e 49 nm para a amostra A1.3 tratada em potencial de 25 V, todas em 15 horas de anodização.

Os valores das amostras A1.1, A1.2 e A1.3 possuem diâmetro médio de poro menor do que os encontrados em trabalhos como os de (GHANI *et al.*, 2019), com valor por volta de 130 nm, que utilizam o eletrólito semelhante, mas com 3 % de água em um tempo mais curto devido ao potencial aplicado ser maior, tal efeito pôde ser observado neste trabalho com o aumento do diâmetro de poro em relação ao potencial aplicado, ou ainda os trabalhos utilizando um tempo menor mais utilizando outros eletrólitos como os de (FREITAS; SANTANNA; PEREIRA, 2014), pois a viscosidade é um parâmetro que afeta a morfologia dos NTs influenciando na difusão das espécies iônicas do eletrólito e conseqüentemente na cinética de crescimento, além da temperatura também ser um dos parâmetros que possui influencia, tal argumento possui base na equação de Stoken-Einsten, para constante de difusão (Df):

$$Df = \frac{K_B T}{6\pi\eta r^0} \quad (4.1)$$

Em que K_B representa a constate de Boltzman (J/K), T é a temperatura (K), η é viscosidade (Pa s^{-1}) e r é a partícula esférica (m).

Atualmente, trabalhos como os de (QIN *et al.*, 2021) apresentam em seus estudos, a produção de TiO_2 com poros ultrapequenos auxiliando na compreensão do estudo sistemático e controle na produção de nanoestrutura de TiO_2 por anodização, nesse estudo os diâmetros de poro estão em valores aproximados aos das amostras A1.1, A1.2 e A1.3.

Ao aumentar o t_a para 25 horas, na figura 13, é observada a formação dos NTs com paredes bem definidas e mantendo a relação de aumento do diâmetro de poro em relação ao potencial

aplicado, indicando a influência do tempo em relação às amostras realizada em 15 horas, da figura 12. A separação em tubos, pode ser correlacionada com o aumento do tempo e potencial aplicado.

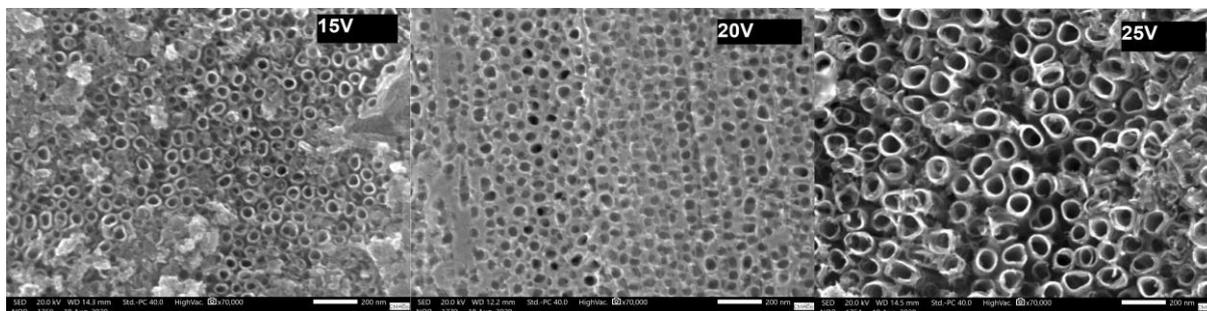


Figura 13: Imagem de MEV das amostras anodizadas em 25 horas.

Os valores médios de 50 nm foram obtidos para a amostra B1.1 tratada em potencial de 15 V, 49 nm para a amostra B1.2 tratada em potencial de 20 V e 79 nm para a amostra B1.3 tratada em potencial de 25 V, todas em 25 horas de anodização. Os valores se aproximam aos diâmetros internos de trabalhos como os de (FREITAS; SANTANNA; PEREIRA, 2014) e (SULIALI; GOOSEN; BOTHA, 2020).

Para tempos de 50 horas, figura 14, foram obtidas amostras com diâmetros maiores e sendo possível observar um maior ordenamento e formação mais homogênea de NTs, se comparada com as amostras das figuras 12 e 13.

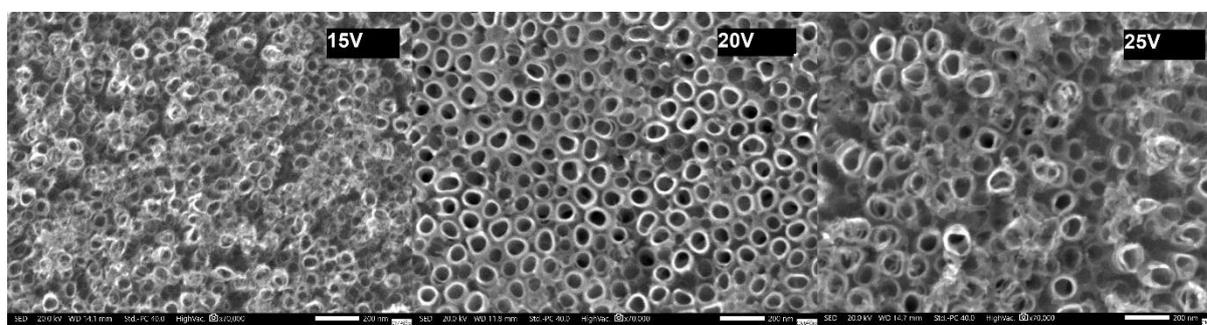


Figura 14: Imagem de MEV das amostras anodizadas em 50 horas.

Com os valores médios de 60 nm para a amostra C1.1 tratada em potencial de 15 V, 90 nm para a amostra C1.2 tratada em potencial de 20 V e 110 nm para a amostra C1.3 tratada em potencial de 25 V, todas em 50 horas de anodização. Os valores foram aproximados em relação aos trabalhos de Zec *et al.*, realizado em 2017 que avaliou a performance eletroquímica de nanotubos de TiO₂, com fase cristalográfica anatase, produzidos por anodização em uma solução contendo 0,7% de NH₄F em glicerol por 6 horas utilizando contra-eletrodos de grafite em um potencial de 30 V, por 6 horas (ZEC *et al.*, 2017).

Na figura 15, o gráfico de barras com os valores médios de diâmetro de poro com os parâmetros potencial e tempo, indica a influencia do aumento de diâmetro de poro em relação ao tempo e potencial aplicado, uma informação importante pois a morfologia foi uma das propriedades utilizadas na seleção dos melhores parâmetros de produção de eletrodos para aplicação no processo de eletro-oxidação.

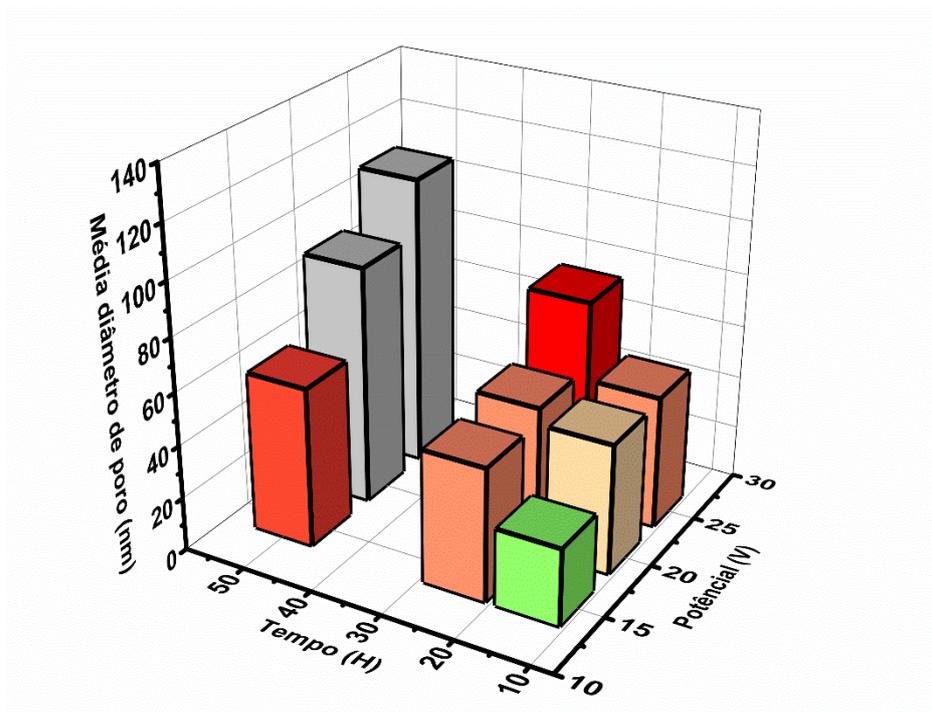


Figura 15: Comparação de diâmetro de poro por propriedades.

Além dos diferentes tempos e potenciais, foi observado o processo de anodização em diferentes concentrações, na figura 16 é possível observar o efeito da concentração no processo de anodização. Para um processo de anodização sem a presença de NH_4F foi observada a formação de um filme denso de TiO_2 sem obtenção de estrutura NP nem NT, indicando a importância do fluoreto presente no NH_4F para o processo de anodização nas condições de 25 h e 25 V. Para concentrações de 0,04 e 0,06 mol L^{-1} foram obtidas as formações de NT, contudo o maior ordenamento foi obtido na amostra de 0,06 mol L^{-1} com uma microscopia de NT bem estruturados e ordenamento uniforme.

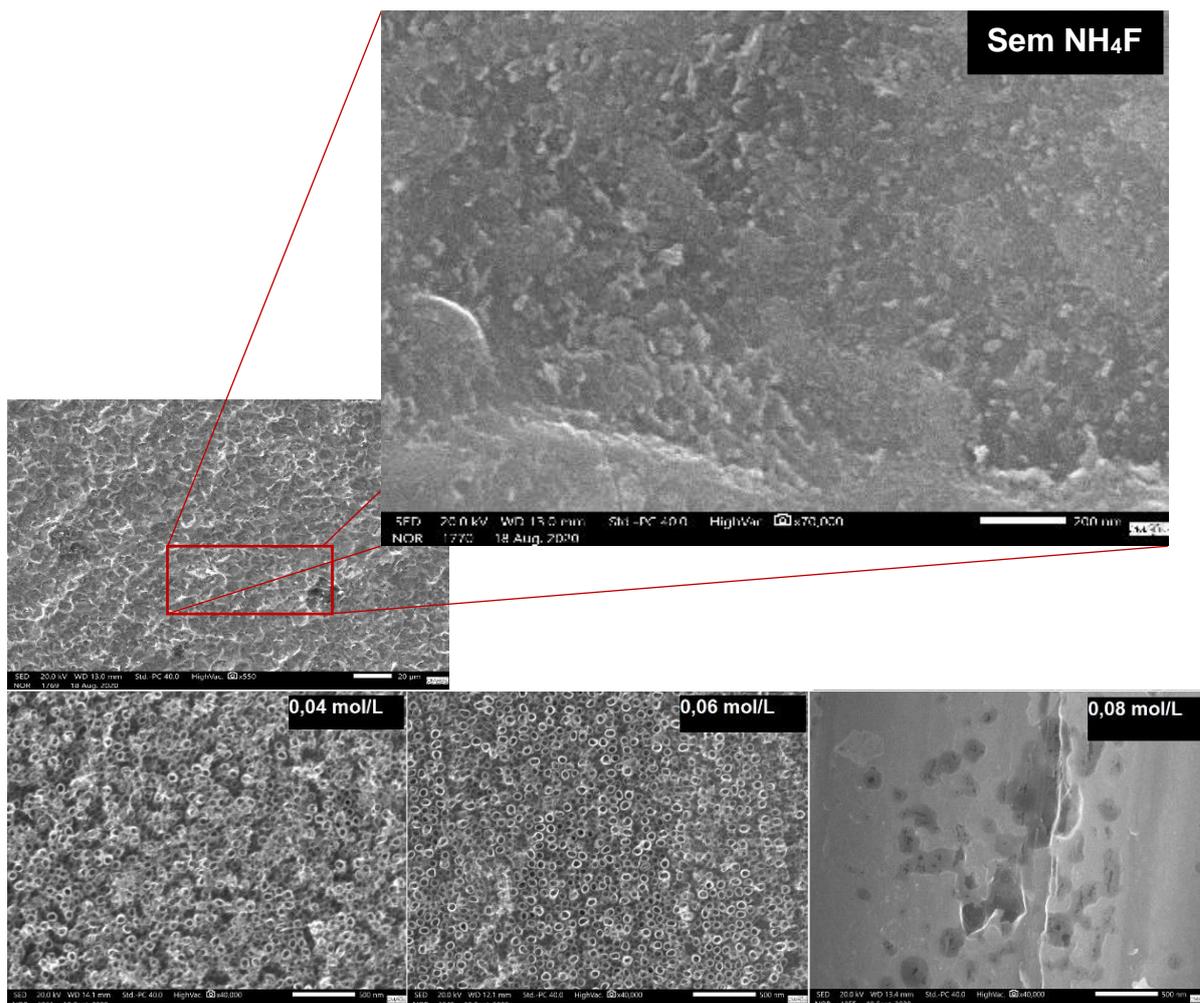


Figura 16: Imagem de MEV das amostras anodizadas em 25 Horas e 25 V em diferentes concentrações.

Para a amostra produzida após um aumento das concentrações, como observada na amostra a $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ não ocorreu formação de NTs, isso se deu devido à alta concentração de íons fluoreto gerando a completa corrosão da estrutura nanotubular, denotando alta dependência do equilíbrio químico para produção de NT.

4.3 EDX

Essa técnica foi utilizada em conjunto a técnica de MEV, pois o EDX é um acessório do equipamento de microscopia e tem a função de detectar os comprimentos de onda que são distribuídos dos raios X emitidos pela superfície da amostra. É uma técnica que permite a microanálise do material a partir da composição dos elementos que constituem a amostra.

Tabela 5: Valores de porcentagem de elementos medidos por EDX em diferentes eletrodos.

AMOSTRA	HORAS	POTENCIAL	%O	% Ti	% F	%C	%N
A1.1	15	15 V	58,31	38,63	3,06	-	-
A1.2	15	20 V	65,15	32,51	2,34	-	-
A1.3	15	25 V	64,21	33,58	2,21	-	-
B1.1	25	15 V	54,86	32,99	-	12,5	-
B1.2	25	20 V	55,69	37,98	6,33	-	-
B1.3	25	25 V	59,30	28,85	2,26	9,58	-
C1.1	50	15 V	60,35	38,12	1,53	-	-
C1.2	50	20 V	61,70	36,11	2,19	-	-
C1.3	50	25 V	54,47	23,28	2,33	19,93	-
B2.3	25	25 V	60,41	39,59	-	-	9,97
B3.3	25	25 V	-	81,62	-	1,59	-

A análise estrutural dos eletrodos produzidos foi realizada para elucidar a composição da superfície dos eletrodos, com a presença de Ti e Oxigênio (O) em proporções próximas as de 1:2 e o aumento da concentração de impurezas, tais como Flúor (F) e Carbono (C) na composição com o aumento do potencial, nas amostras produzidas em $t_a = 15$ h, a presença de C não foi detectada pelo equipamento e a amostra C1.3 possui maior relação O:Ti, com a presença de 2,39 O para 1 Ti, bem como a maior porcentagem de C superficial com 19,93 %. A maior quantidade de O presente no processo de oxidação possui relações com o maior tempo e potencial aplicado. Enquanto a presença de C, com possível origem do eletrólito glicerol, só é detectada em $t \geq 25$ h sem correlação aparente com potencial.

4.4 DRX

A técnica de difração de raios X foi utilizada com o intuito de obter informações relacionadas aos planos cristalográficos dos eletrodos Ti/NTTiO₂ produzidos, além da obtenção dos valores referentes ao tamanho de cristalito e imperfeição na rede cristalográfica, na figura 17 são observadas as difrações das amostras dos eletrodos de NTs produzidos por anodização em 0,06 mol L⁻¹ de NH₄F em glicerol e 10 % de água com diferentes potenciais e em diferentes tempos, sendo possível observar a contribuição do filme formado, sem sobreposição dos picos principais do TiO₂ pelos picos de contribuição do substrato.

Os picos de difração em $2\theta = 25,6^\circ$, $35,7^\circ$, $38,96^\circ$, $48,47^\circ$ e $55,54^\circ$ foram indexados como (1 0 1), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0) e (2 1 1) planos da fase anatase do TiO₂ (ficha JCPDS: 84-1285) respectivamente. Além dos picos de $35,86^\circ$, $39,2^\circ$, $40,67^\circ$ e $53,59^\circ$ que são indexados como (1 1 0), (0 0 2), (1 0 1) e (1 0 3) planos cristalinos da fase hexagonal do α -Ti (JCPDS: 89-5009) que corresponde ao Ti do substrato que ainda pode ser identificado. O pico mais significativo que indica a formação de cristalitos na fase anatase é o que representa o plano (1 0 1) em $25,6^\circ$.

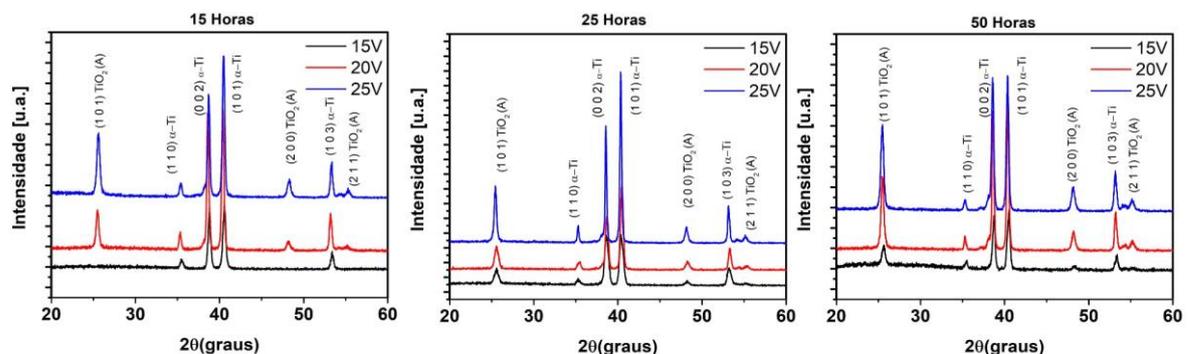


Figura 17: Difratomogramas de Raios X de Amostras de 0,06 mol L⁻¹ em diferentes horas.

As amostras de 15 horas apresentaram aumento da intensidade com o aumento do potencial, contudo o destaque fica para amostra A1.1 que em $t_a = 15$ h obteve picos de difração característicos da fase anatase do TiO₂, com baixíssima intensidade em relação aos maiores potenciais em mesmo tempo apesar da obtenção de uma morfologia porosa o que indica que ocorreu a formação de nanoporos de TiO₂ devido à interação do NH₄F com o Ti, contudo os

parâmetros tiveram os menores valores de cristalito e maiores valores de deformação da rede cristalina.

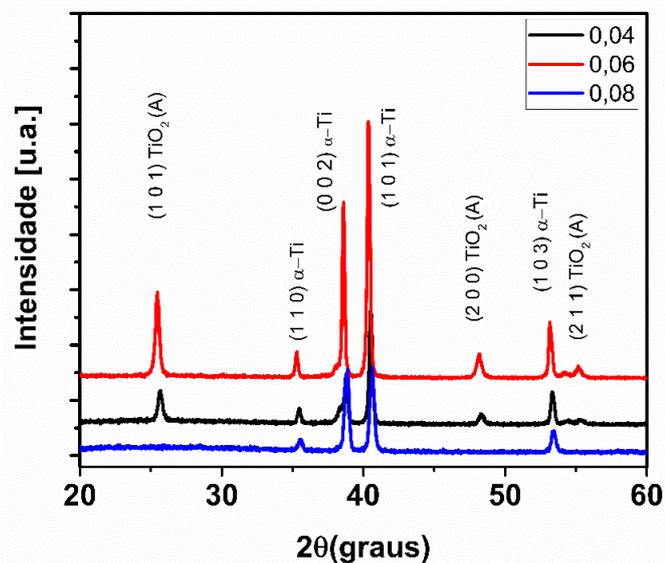


Figura 18: Difratogramas de Raios X de Amostras de 25 horas e 25 V em diferentes concentrações.

Um dos parâmetros observado foi a concentração na produção de nanotubos de TiO_2 e a partir do DRX, descrito na figura 18, podemos observar o efeito da concentração na formação de TiO_2 na superfície do eletrodo. Para a concentração de $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4F observou-se que a elevada concentração de íons fluoreto interferiu no equilíbrio do processo reacional de formação dos nanotubos, quando aplicada nos específicos parâmetros $t_a = 50 \text{ h}$ e 25 V , não sendo uma concentração ideal para tal processo. Por outro lado, em concentrações de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4F e $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, possuem condições ideais para a obtenção de TiO_2 na fase anatase, sendo a concentração de $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ a que apresentou maior intensidade no pico de $25,6^\circ$ e apresentou maior tamanho de cristalito.

Na tabela 6 os valores médios de tamanho de cristalito foram obtidos utilizando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Sendo D o tamanho médio de cristalito, K é a constante de dimensionamento reportada na literatura como $0,9$, λ é o K -alfa1 do comprimento de onda da radiação eletromagnética sendo $0,15406 \text{ nm}$ neste experimento, β é o radiando da largura meia altura do pico de maior

intensidade da fase anatase nesse caso sendo o pico de reflexão (1 0 1) e o $\cos \theta$ é referente ao cosseno do radiando da posição do pico (1 0 1) da fase anatase (CHEONG *et al.*, 2013). Outro valor calculado na tabela 5 foi o valor da porcentagem de micro deformação da rede cristalina (ϵ) que pode ser encontrada pela equação:

$$\epsilon_{str} = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (4.3)$$

Sendo β o mesmo utilizado na equação anterior de Scherrer e $\tan \theta$ sendo referente ao valor da tangente do radiando da posição do pico (1 0 1) da fase anatase (KIBASOMBA *et al.*, 2018).

Tabela 6: Valores de tamanho de cristal das amostras

AMOSTRA	HORAS	POTENCIAL	[NH ₄ F] (mol L ⁻¹)	MÉDIA D (nm)	ϵ (x10 ⁻³)
A1.1	15	15 V	0,06	0,000026	3335,6
A1.2	15	20 V	0,06	18,575	4,01
A1.3	15	25 V	0,06	20,994	3,52
B1.1	25	15 V	0,06	11,516	6,45
B1.2	25	20 V	0,06	13,873	5,35
B1.3	25	25 V	0,06	22,289	3,35
C1.1	50	15 V	0,06	10,818	6,84
C1.2	50	20 V	0,06	19,238	3,87
C1.3	50	25 V	0,06	22,875	3,22
B2.3	25	25 V	0,04	18,470	4,00
B3.3	25	25 V	0,08	–	–

Para observar a influência do potencial no processo de anodização, verificamos um padrão, para as amostras realizadas nestes parâmetros, ocorre o aumento do diâmetro médio de cristalito em relação ao aumento do potencial aplicado, como pode ser observado na figura 19.

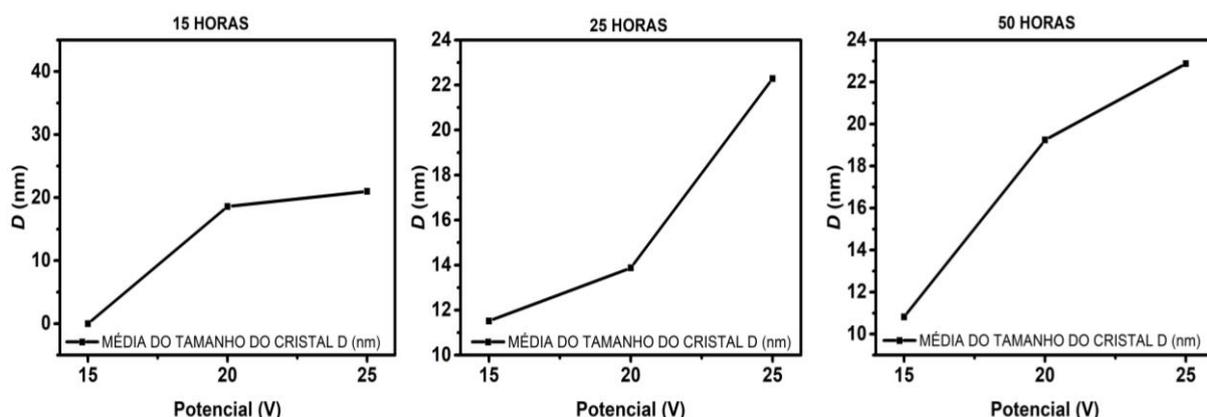


Figura 19: Dados tamanho médio de diferentes potenciais e tempos.

A influência da concentração no tamanho de cristalito, como observada na figura 20, não foi fator predominante neste trabalho, visto que em concentrações de $0,04$ e $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ as amostras obtiveram valor médio em nanômetros muito próximos, de $23,14 \text{ nm}$ e $23,21 \text{ nm}$ respectivamente, sendo observado apenas em $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ a ausência de cristais de TiO_2 devido à grande presença de íons F^- na solução que em meio reacional, que nessas condições não favorecem a formação de NT.

4.5 RAMAN

O espalhamento Raman é uma colisão inelástica de um fóton em um átomo de uma rede cristalina. Em um determinado estado inicial de energia, tal espalhamento resulta em um ganho ou perda de energia no material. Em sólidos, a relação entre a irradiação incidente e a espalhada corresponderão a energia vibracional da rede cristalina do material, fazendo com que a frequência de vibração forneça informações acerca de como os átomos estão dispostos na rede, com informações como geometria de rede, ligação e ainda a interação entre as espécies químicas presentes.

Ao estudar as camadas superficiais das amostras anodizadas, serão analisados inicialmente os resultados dos espectros de Raman. Confirmando em algumas amostras a natureza cristalina da fase anatase do dióxido de titânio, com estrutura tetragonal e grupo espacial $D_4^{19}h$ (I41/amd),

já esperado devido à temperatura de 450 °C aplicados no tratamento térmico e as observações relatada na literatura (MALI *et al.*, 2014; NISHANTHI *et al.*, 2015).

Avaliando os diferentes tempos de anodização e iniciando pelo tempo de 15 horas (representados pelos espectros de coloração preta), na figura 20, são analisadas três amostras de eletrodos produzidos por anodização em 0,06 mol L⁻¹ de NH₄F em glicerol e 10 % de água, em diferentes potências A1.1 (15 V), A1.2 (20 V), A1.3 (25 V). Sendo observada na amostra A1.1 uma larga faixa sem definição e nenhum pico, enquanto nas amostras A1.2 e A1.3 é possível observar picos bem intensos e definidos em referente ao grupo de simetria Eg da anatase em 144 e 147 cm⁻¹ respectivamente, referente ao grupo de simetria ativo no Raman, outros modos ativos como o B_{1g} (391 e 394 cm⁻¹) A_{1g} + B_{1g} (517 e 510 cm⁻¹) e Eg (632 e 637 cm⁻¹) característicos da fase anatase do TiO₂.

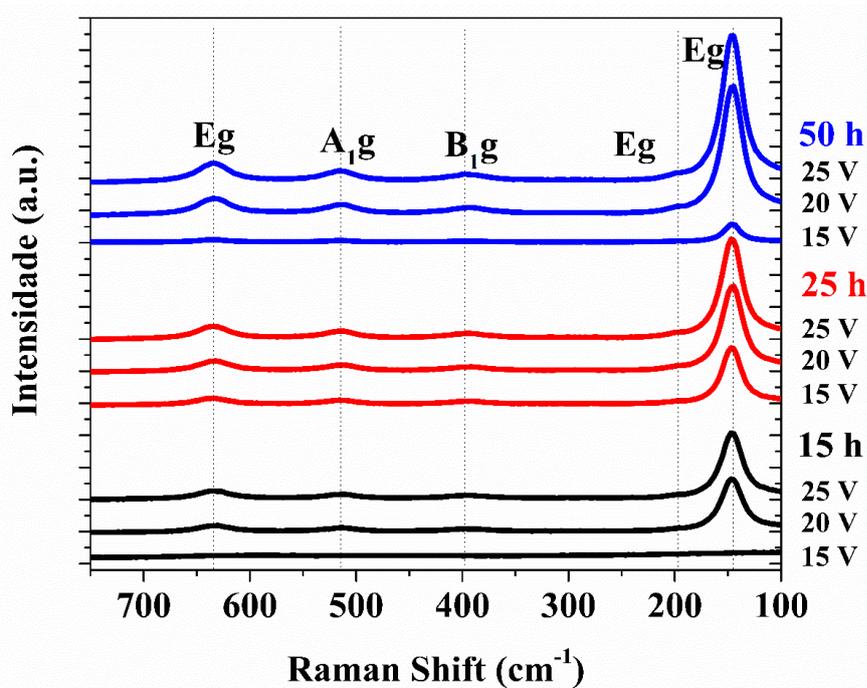


Figura 20: Espectros RAMAN de amostras em diferentes tempos e potenciais.

Para a aumento do tempo de 25 h (representados pelos espectros de coloração vermelha) e 50 h (representados pelos espectros de coloração azul), são igualmente analisadas três amostras dos eletrodos produzidos em diferentes potenciais 15 V, 25 V e 50 V, sendo possível observar que todas as amostras apresentam os picos característicos da fase anatase do dióxido de titânio.

Os resultados do Raman, corroboram com os dados de DRX em relação à obtenção de uma fase anatase do TiO_2 , não indicando a presença de nenhuma impureza e a presença de uma única fase cristalográfica do TiO_2 .

Ao observarmos o gráfico, figura 20, verificamos a influência do potencial no processo de anodização. Nos eletrodos estudados, são observados que os picos referentes a interação de vibração dos grupos de simetria características da fase anatase no espectro RAMAN, apresentam um crescimento do valor de intensidade com o aumento do potencial, esse fenômeno se repete independente dos tempos aplicados.

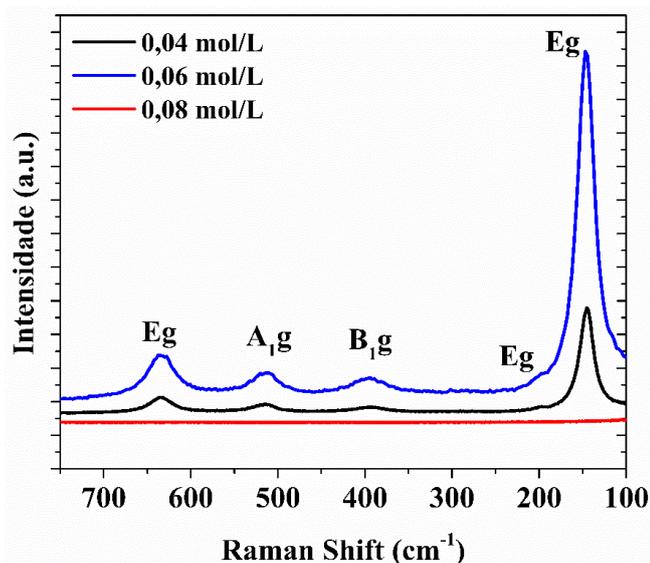


Figura 21: Espectros de RAMAN de amostras preparadas em 25 horas com o potencial de 25 V em diferentes concentrações de NH_4F B2.3 ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$), B1.3 ($0,06 \text{ mol L}^{-1}$), B3.3 ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$).

Em relação à propriedade concentração, figura 21, foram comparadas amostras com concentrações de $0,04$, $0,06$ e $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4F em glicerol e 10 % de água deionizada em um potencial de 25V por 25 horas. Sendo possível observar a não formação dos picos característicos da fase anatase para a amostra B3.3 com maior concentração ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$), possivelmente devido à maior concentração de íons fluoreto que gera um desequilíbrio químico na produção de Ti/NTTiO_2 e resulta apenas na formação de uma corrosão na superfície do Titânio. Porém, para as amostras B1.3 e B2.3 são observadas as respostas espectroscópicas dos picos característicos, com o aumento da intensidade em uma concentração de $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ se comparada com o $0,04 \text{ mol L}^{-1}$.

4.6 Voltametria Cíclica

4.6.1 Processos Redox em Meio Ácido

Para o processo de eletro-oxidação de um analito ser potencializada, é desejável que o eletrodo induza reações de oxidação da água, em regiões próximas ao potencial de eletro-oxidação da espécie a ser oxidada, sendo a quantidade de elétrons e mobilidade eletrônica fatores importantes ao processo. A partir das VC, representadas figura 22, realizadas nos eletrodos produzidos em diferentes tempos figura 22-a e diferentes potenciais figura 22-b, informações de características eletroquímicas relacionados com os potenciais de redução e oxidação das espécies envolvidas podem ser obtidas, em meio ácido de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a uma velocidade de 50 mVs^{-1} .

Para as VC foram observados processos irreversíveis na figura 22-a,b. O eletrodo A1.3, preparado em 15 h de anodização, não apresentou pico anódico bem definido, já para os eletrodos B1.3 e C1.3 é possível observar o deslocamento do pico anódico para potenciais menos negativos, por volta de $-0,94 \text{ V}$ e $-0,90 \text{ V}$, respectivamente, com o aumento do tempo de anodização. Tais processos em potenciais negativos, são referentes ao início do processo de auto-dopagem dos eletrodos, sendo o pico anódico próximo de $-0,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl , à medida que é caracterizada pela redução do íon Ti^{4+} para o íon Ti^{3+} presentes no TiO_2 característica (DIAZ-REAL *et al.*, 2020).

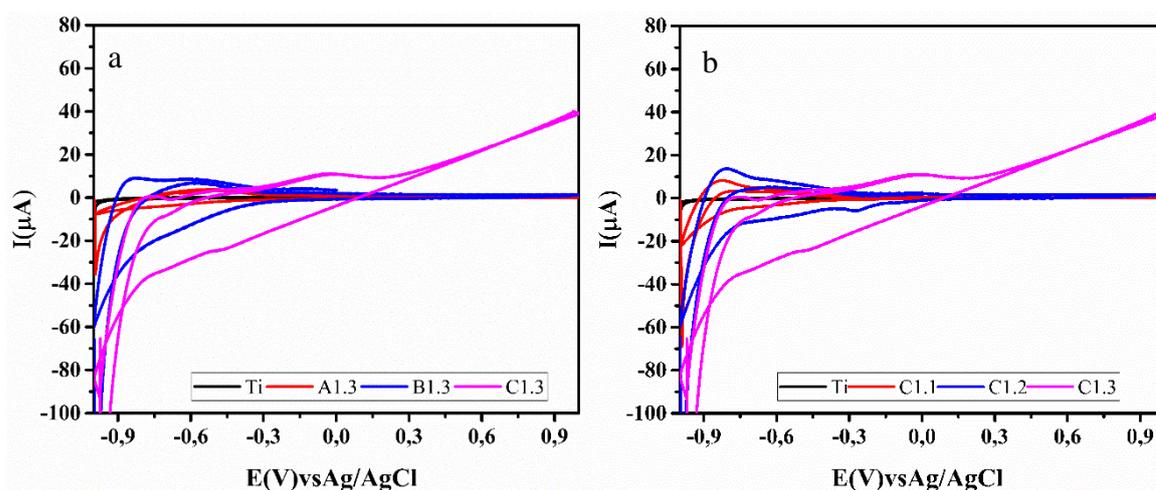
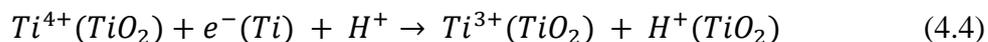


Figura 22: Voltamogramas de diferentes eletrodos em 50 mV s^{-1} em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (a) em diferentes tempos, (b) em diferentes potenciais.

Para compreender os processos eletroquímicos dos NTTiO_2 em diferentes meios, os estudos de Yu *et al.* apresentaram voltametrias cíclicas dos eletrodos na presença de meio H^+

seus voltamogramas foram caracterizados pela irreversibilidade eletroquímica e redução de sítios ativos Ti^{4+} presentes no TiO_2 [YU *et al.*, 2011]. A partir da inserção de prótons que preenchem a banda de condução, como representadas pelo processo, a seguir:



Sendo possível caracterizar as amostras B1.3 e C1.2 como amostras de NT produzidos com a grande presença de sítios ativos Ti^{4+} , devido às características intrínsecas do TiO_2 formado em fase anatase, com vacâncias de O_2 e presença de Ti^{3+} , como material do tipo n.

Por outro lado, o eletrodo C1.3, produzido $t_a= 50$ h e 25 V, com coloração azul mais intensa em relação aos eletrodos que formaram nanotubos, apresentou uma resposta mais intensa de oxidação em meio ácido. Isso pode ser explicado por uma possível propensão ao fenômeno de auto dopagem do eletrodo obtida sob essas condições, em que segundo reporte da literatura a presença de espécies de Ti^{3+} por auto-dopagem não apenas diminui a banda proibida como aumenta a resposta de condutividade, isso porque estes defeitos pontuais previnem as recombinações elétron/buraco (e^-/h^+) favorecem as reações que acontecem pelos elétrons e buracos formados, sendo então os sítios Ti^{3+} propícios a interagir com O_2 na formação de radicais como $\bullet OH$, $\bullet O_2H$, $\bullet O_2^-$ (XIONG *et al.*, 2012; GHOSH, N. G. SARKAR, A , ZADE, S. S. 2021).

Diversos trabalhos, buscam responder esse fenômeno, que implica em um comportamento capacitivo do material e aumentam sua condutividade, principalmente devido à compensação das vacâncias de oxigênio e titânio intersticial, isto resulta em TiO_2 do tipo-p não dopado. Como os de Wawrzyniak *et al.*, que estudaram os parâmetros de crescimento em potenciais de 20 até 70 V e observaram a influência da morfologia dos nanotubos produzidos, em melhores parâmetros ópticos, sendo também avaliado o comportamento eletroquímico do eletrodo, que gerou resposta de oxidação mesmo na presença de apenas luz visível (WAWRZYNIAK *et al.*, 2020).

A auto-dopagem do TiO_2 foi analisada também por Bessegato, Hudari e Zanoni que realizaram a produção de NT em parâmetros muito semelhantes de anodização, porém com um eletrodo com área maior (2 x 1 cm), potencial de anodização maior (30 V) e tempo de tratamento térmico maior (1 hora), este trabalho no entanto, precisou realizar tratamento catódico por 5 min a -2,5 V e em pH 10, resultado que gerou resposta semelhante ao do trabalho desenvolvido, porém com intuito de obter sensores anódicos, neste trabalho as imagens de MEV apresentam estruturas semelhantes as presentes no eletrodo C1.3, que possui mesmo tempo de anodização (BESSEGATO, G. G.; HUDARI, F. F.; ZANONI, M. V. B., 2017).

4.6.2 Parâmetros da Cinética de Reversibilidade

A figura 24 apresenta três conjuntos de voltamogramas cíclicos realizados dos três diferentes eletrodos, A1.3, B1.3 e C1.3, em uma solução contendo 10 mmol L^{-1} de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl , em diferentes velocidades de varredura (5, 20, 30, 40, 70 e 100 mVs^{-1}) em temperatura ambiente.

Em um sistema eletroquímico, várias informações podem ser obtidas, com enfoque nos processos de oxidação e redução, sua perturbação irá depender da velocidade de varredura e da amplitude de intervalos de potenciais estudados.

Para a amostra A1.3 não foi observada os fenômenos os picos de oxirredução do $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Por outro lado, para as amostras, B1.3 e C1.3 é possível observar uma crescente no I_p anódico e decrescimento no I_p catódico das amostras em função da velocidade de varredura, com uma melhora na definição dos picos com o aumento do tempo de anodização no processo de obtenção dos eletrodos. É observado que as voltametrias das amostras B1.3 e C1.3 ainda não seguem perfis reversíveis, porém apesar disso, indica uma significativa melhora das propriedades eletroquímicas para aplicações eletroanalíticas.

E os perfis voltametricos observados, são semelhantes aos utilizados no trabalho de Xu L. *et al.*, que estudaram os NT, enfatizando especificamente em coloração azul, para a degradação de carbamazepina (XU *et al.*, 2021).

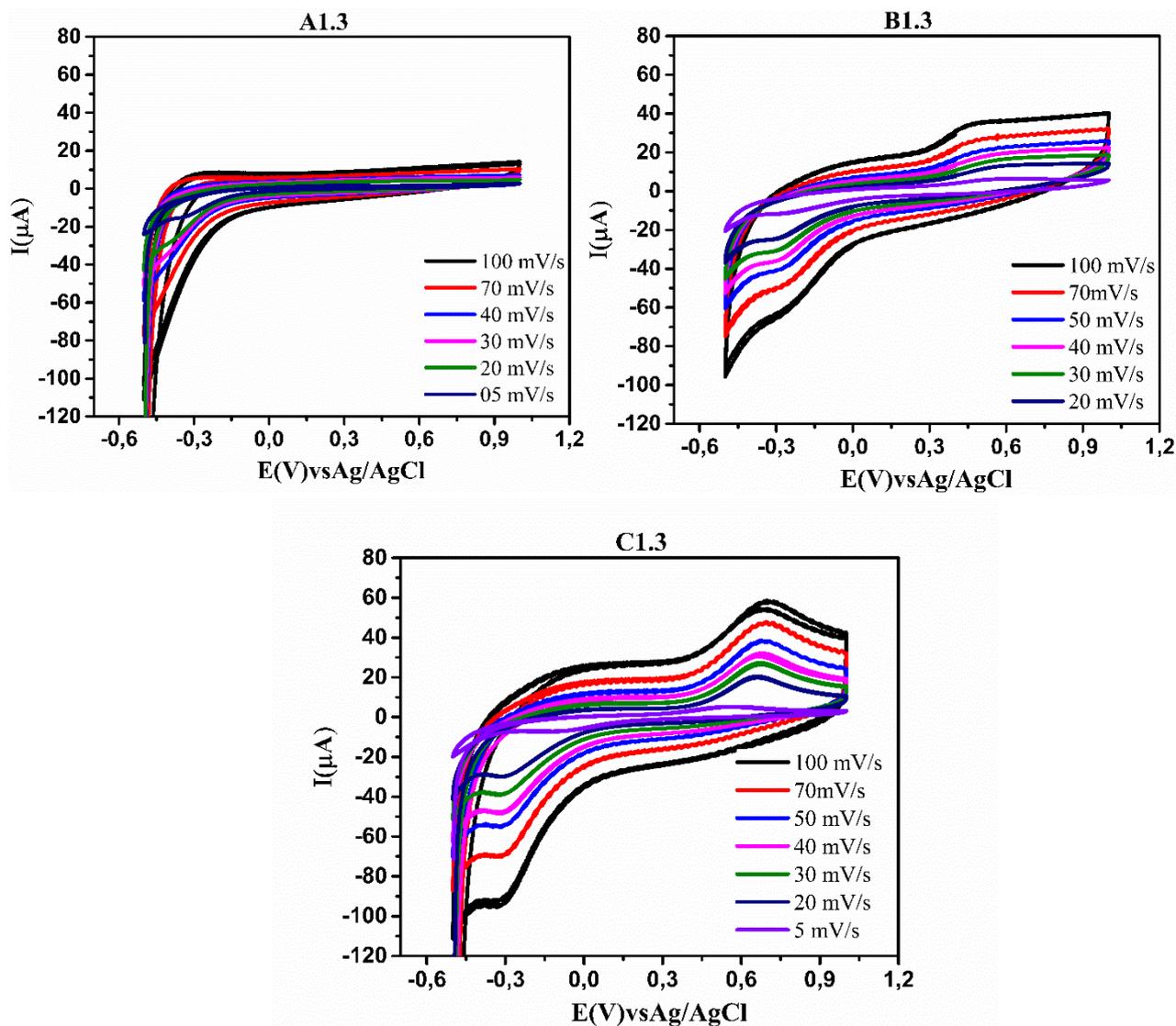


Figura 23: Voltamogramas em velocidades de varredura em solução de KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mmol L^{-1} realizada com as amostras A1.3, B1.3 e C1.3.

O cálculo da área do eletrodo o I_p , figura 23, obtido da varredura em 5 mVs^{-1} por ser mais apropriado calcular a área superficial em valores inferiores a 10 mVs^{-1} . Visto que, com uma velocidade de varredura baixa, o tempo de varredura é suficientemente grande que permitirá uma maior precisão dos resultados.

O valor de área encontrada para a amostra C1.3 foi de $0,68 \text{ cm}^2$, indicando um aumento considerável da região ativa do eletrodo em relação à região geométrica que possui valor de $0,24 \text{ cm}^2$.

O eletrodo C1.3, foi selecionado para os processos eletro-oxidativos, pois foi o eletrodo que apresentou o melhor perfil reversibilidade e um pico de oxidação na voltametria em meio ácido.

4.7 Eletro-oxidação

4.7.1 Eletro-oxidação de AM em Célula de Bancada

Um estudo de eletro-oxidação para definição da densidade de corrente ideal para o processo de eletro-oxidação para aplicação no reator de meso escala, foi realizado através do método da cronopotenciometria, sendo aplicadas diferentes densidades de correntes em cada medida.

O acompanhamento do processo de eletro-oxidação foi obtido pelos espectros de UV-Vis em 8 diferentes tempos, observados na figura 24, o cromóforo azo (-N=N-) do AM absorve na região de 466 nm do UV-Vis, e a quebra da dupla ligação do cromóforo azo na amostra é observado com a diminuição da intensidade das bandas de absorção nesta região do UV-Vis.

As imagens na figura 24, apresentam fotos de alíquotas retiradas ao longo do processo de eletro-oxidação do corante AM. Nas figuras 24-a,b,c, que representam os processos em densidades de corrente (4, 5 e 6 mA cm⁻²) as alíquotas das amostras analisadas mostram que a variação visual do processo de descoloração não é intensamente perceptível. A figura 24-d, que representa o processo de eletro-oxidação aplicado em densidades de corrente de 7 mA cm⁻², apresenta no tempo de 180 min uma aparente descoloração. Por fim, a figura 24-e indica que, visualmente, a amostra em que foi aplicada densidade de corrente de 8 mA cm⁻², já apresentava em apenas 90 minutos de eletro-oxidação a solução transparente.

As espectroscopias de UV-Vis, figura 24, foram realizadas com intuito de analisar com precisão quantitativa a degradação do AM, sendo possível verificar a quebra da dupla ligação com a diminuição da intensidade das bandas em todas as medidas de eletro-oxidação.

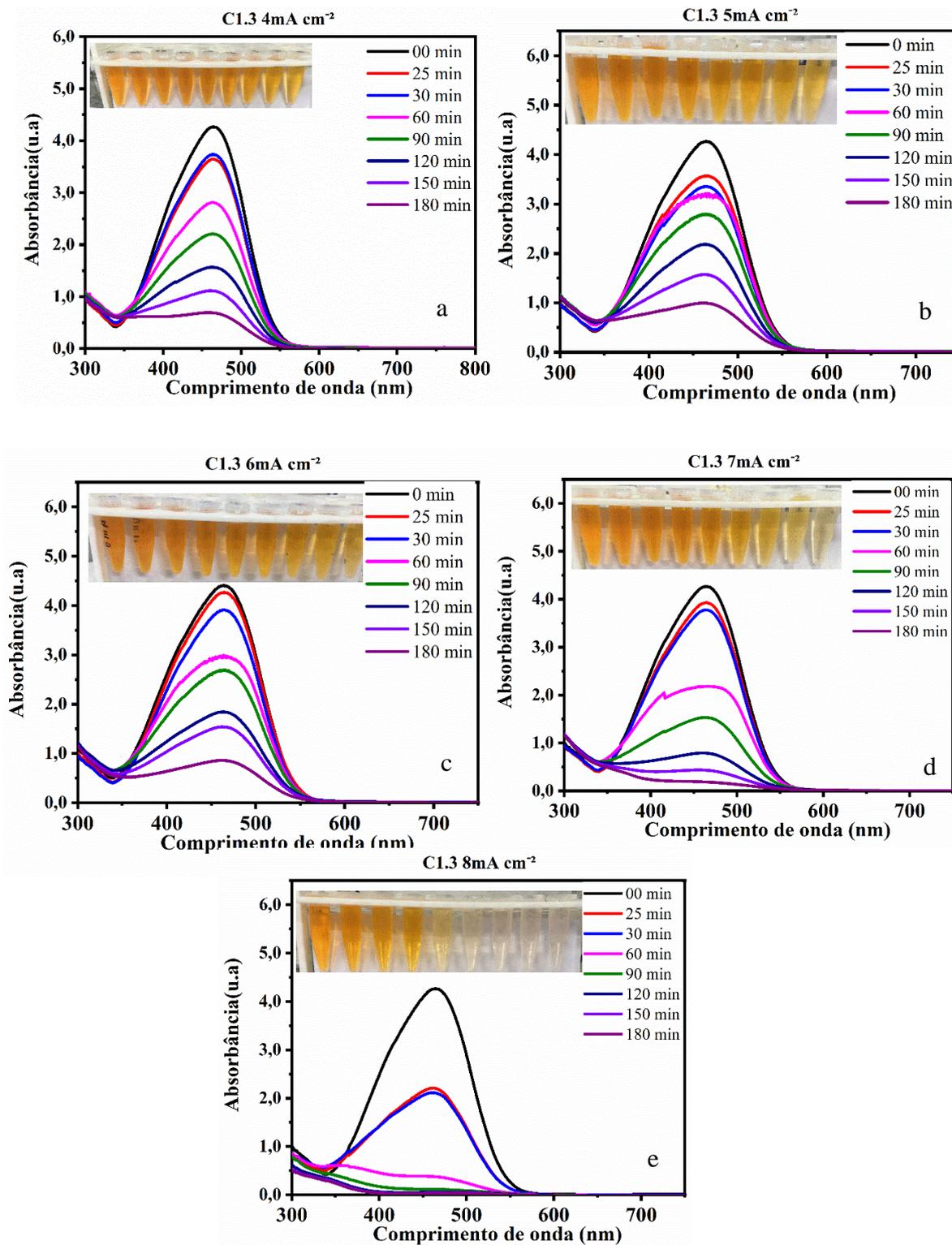


Figura 24: Espectros de UV-Vis do processo de eletro-oxidação em diferentes densidades de corrente de 100ppm de AM utilizando o eletrodo C1.3 (a) 4 mA cm⁻² (b) 5 mA cm⁻² (c) 6 mA cm⁻² (d) 7 mA cm⁻² (e) 8 mA cm⁻².

A partir do acompanhamento do processo de eletro-oxidação, medindo os picos das bandas absorvidas em 466 nm, figura 24, foi possível calcular as porcentagens de remoção de

cor (RC) em relação ao tempo, figura 25, comparando a RC às densidades de correntes aplicadas. A primeira observação no gráfico de RC se deu entre o tempo 0 a 30 minutos, como observado no gráfico da figura 25, em que o comportamento oxidativos de RC entre as amostras em diferentes densidades aplicadas é muito próximo, com exceção da amostra em 8 mA cm^{-2} , que apresenta já em tempos iniciais valores de RC maiores que as demais amostras. Avaliando os valores finais de RC das amostras com 4, 5 e 6 mA cm^{-2} , obtidos no gráfico, a variação entre seus valores finais foi pouco significativa, respectivamente 77,47, 75,81 e 69,96 %. Com o aumento da densidade de corrente para valores de 7 e 8 mA cm^{-2} foram obtidos valores de RC de 94,29 e 98,98 %, respectivamente.

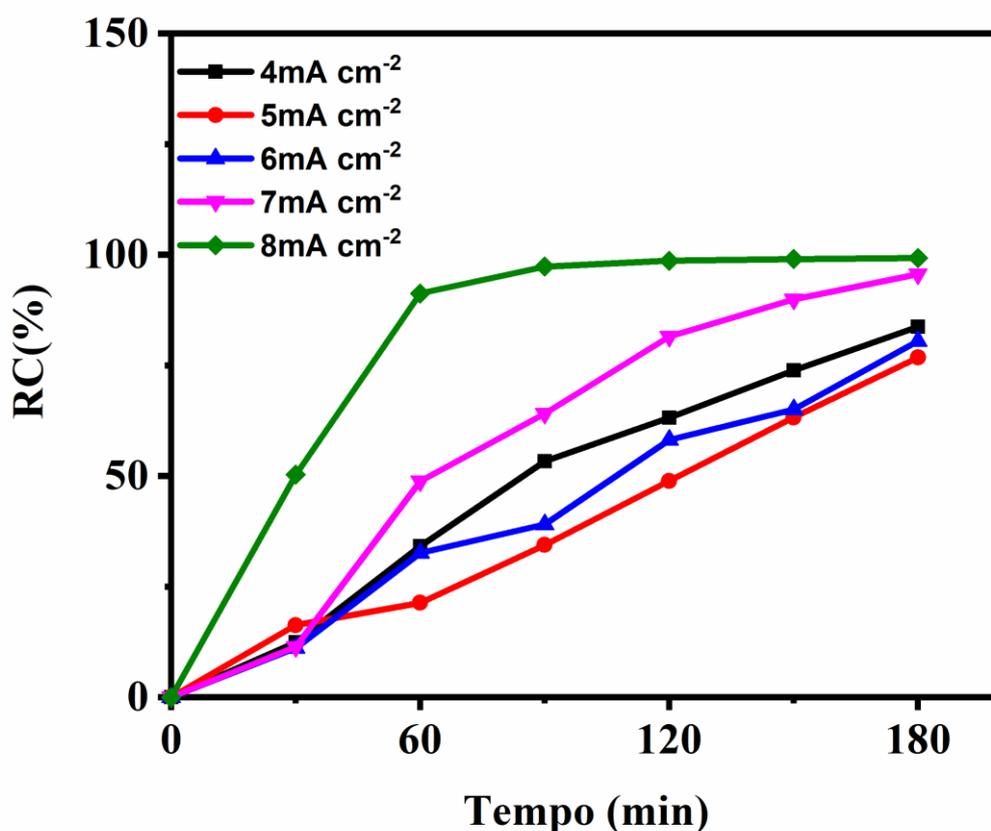


Figura 25: Porcentagem de remoção de cor do processo de eletro-oxidação em diferentes densidades de corrente de 100ppm de AM utilizando o eletrodo C1.3.

O consumo energético foi medido utilizando a equação 4.4:

$$Ce = (V * i * t) / v \quad (4.4)$$

em que, C_e é o consumo de energia (Wh m^{-3}), V a tensão de operação (Volt), i a corrente elétrica (A), t o tempo de aplicação da corrente (h), v o volume da solução (m^3).

No processo de eletro-oxidação realizado em escala de bancada, o consumo energético, seguiu de forma proporcional ao aumento da densidade de corrente aplicada, como esperado. São observados na tabela 7, valores de consumo energético, entre 0,228 e 0,768 Wh L^{-1} . Os valores observados neste trabalho, são próximos aos obtidos no trabalho de Son *et al.*, que obtiveram os valores de consumo energético entre 0,41 e 0,04 Wh L^{-1} utilizando uma membrana de deionização capacitiva para a remoção de fármacos (Sulfametoxazol, Atenolol e Paracetamol) (SON *et al.*, 2021).

A constante de velocidade aparente K_{app} foi calculada a partir do $\ln(A/A_0)$. Os valores obtidos, estão presentes na tabela 7, indicam um maior valor de constante de velocidade para a amostra de eletro-oxidação com a densidade de corrente de 8 mA cm^{-2} e menor valor para a de 5 mA cm^{-2} . Os valores de constante de velocidade são importantes, pois apesar do aumento energético com o aumento da corrente aplicada é observado um aumento na constante de velocidade, o que reduz os valores de energia elétrica consumida por ordem, pois este considera o gasto energético em relação a completa oxidação considerando a velocidade da reação.

Tais parâmetros como a porcentagem de remoção de cor, consumo energético e constante de velocidade, fundamentaram um caminho de aplicação em sistema de meso escala, sendo este um referencial inicial de parâmetros para uma aplicação com maiores volumes.

Tabela 7: Valores de Consumo Energético e constante de velocidade (K) em um sistema de bancada com diferentes densidades de corrente.

j (mA cm^{-2})	%RC	Consumo Energético	
		(W m^{-3})	K_{app} (min^{-1})
4	77,47	0,228	0,01006
5	73,81	0,336	0,00769
6	69,96	0,476	0,00863
7	94,29	0,608	0,01757
8	98,98	0,768	0,02898

No trabalho de Gan *et al.*, os eletrodos de Ti/NTTiO_2 ganham destaque em eficiência de mineralização, neste trabalho foram comparadas as eficiências de mineralização de fenol,

entre os eletrodos auto-dopados de Ti/NTTiO₂ com os eletrodos de DDB, famosos por possuírem excelentes respostas eletro-oxidativas, sendo observados os valores de mineralização de fenol de 39,0 % pelo eletrodo de Ti/NTTiO₂ e 32,5 % pelo eletrodo de DDB. (GAN *et al.* 2019).

A principal vantagem da aplicação de eletrodos de Ti/NTTiO₂, produzidos por anodização, está na aplicação de processos de eletro-oxidação com alta eficiência em densidades de correntes pequenas, além de menores custos se comparadas com os DSAs comumente aplicados, e uma fácil obtenção dos materiais, sendo aplicado para os mais diversos processos electrocatalíticos.

4.7.2 Eletro-oxidação de AM em Reator Eletroquímico de Fluxo em Meso Escala

O processo de eletro-oxidação foi então realizado em um sistema de fluxo, como o da figura 26, em que foram crescidos 4 eletrodos nas condições do eletrodo C1.3. Devido a melhor resposta obtida no estudo em escala de bancada ter sido de 8 mA cm⁻², experimentos com a mesma densidade de corrente foram utilizados em um sistema de meso escala, com o volume de 10 L em 100 ppm de AM com 0,5 mol L⁻¹ de KCl.



Figura 26: Fotografia de reator eletroquímico de fluxo em meso escala.

O processo de quebra da ligação do cromóforo azo, pode ser acompanhada a partir do UV-Vis, na região de 466 nm, indicando o efetivo início do processo de degradação do corante AM, contudo foi observado um decaimento na eficiência de degradação se considerarmos o sistema de bancada.

Os valores observados, nas figuras 27 e 28, seguem uma resposta semelhante aos obtidos em trabalhos como os de Mais e Vacca *et al.*, que construíram um reator de fluxo para fotoeletro-oxidação utilizando eletrodos de Ti/NTTiO₂. No primeiro trabalho, de VACCA *et al.*, o sistema utiliza o volume de 75 mL, realizaram os processos para estudar a otimização para remoção do herbicida Diuron (VACCA *et al.*, 2020). Em um segundo trabalho, MAIS *et al.*, os processos agora possuem o enfoque de estudar a otimização de remoção de corante AM, em mesmo volume de 75 mL (MAIS *et al.* 2020). Entre os fluxos aplicado neste trabalho os de 70 e 120 mL min⁻¹, apresentaram perfis de remoção semelhante ao desta dissertação, quando aplicado o fluxo de 1666 mL min⁻¹. Nestes trabalhos, apesar dos autores aplicarem maiores densidades de correntes, menores volumes e estudarem os processos de oxidação do AM e do

diuron em concentrações menores do que as aplicadas nesta dissertação, as eficiências foram muito semelhantes em algumas medidas, indicando que o processo para produção do eletrodo garantiu a ele uma resposta de eficiência melhor se comparada com a dos dois trabalhos.

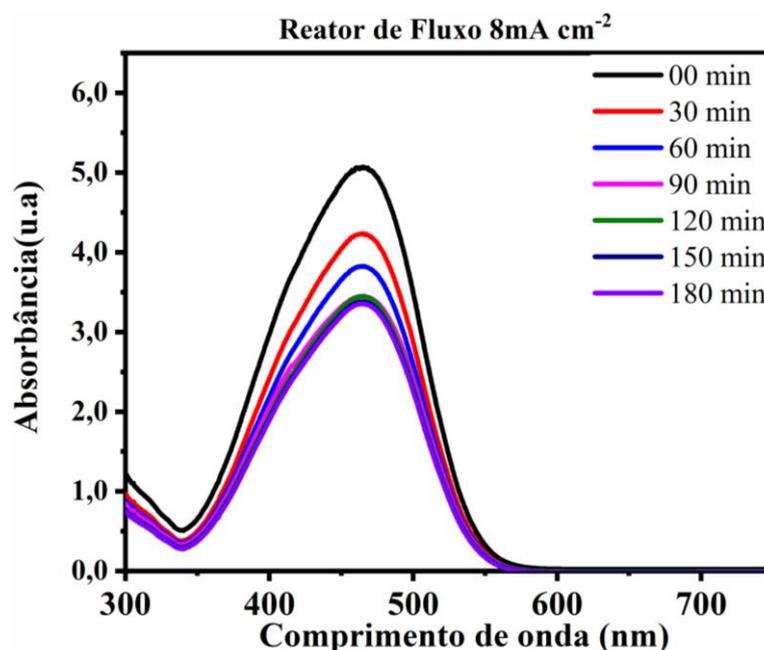


Figura 27: Espectros de UV-Vis do processo de eletro-oxidação em reator eletroquímico de fluxo em meso escala, 100 Lh^{-1} , com $j = 8 \text{ mAcm}^{-2}$ utilizando o eletrodo C1.3.

Em trabalhos como os de Ramirez *et al.*, utilizando eletrodos de DDB com a mesma densidade de corrente em um reator de fluxo, porém com intensidade de fluxo maior, de 12 L min^{-1} , foi obtido 62 % de remoção de cor do AM (RAMÍREZ *et al.* 2013).

O aumento gradativo da RC é observado, figura 29, nas duas densidades de corrente até 90 minutos de anodização, para 8 mA cm^{-2} após esse tempo de degradação a porcentagem de RC não sofreu grande variação, enquanto em 200 mA cm^{-2} a porcentagem de RC continuou aumentando.

Com o aumento da densidade de corrente aplicada, para 200 mA cm^{-2} foi observado um aumento da remoção de cor para 55 %, em 180 minutos. Contudo, foi observado o desgaste do eletrodo ao fim do processo de anodização.

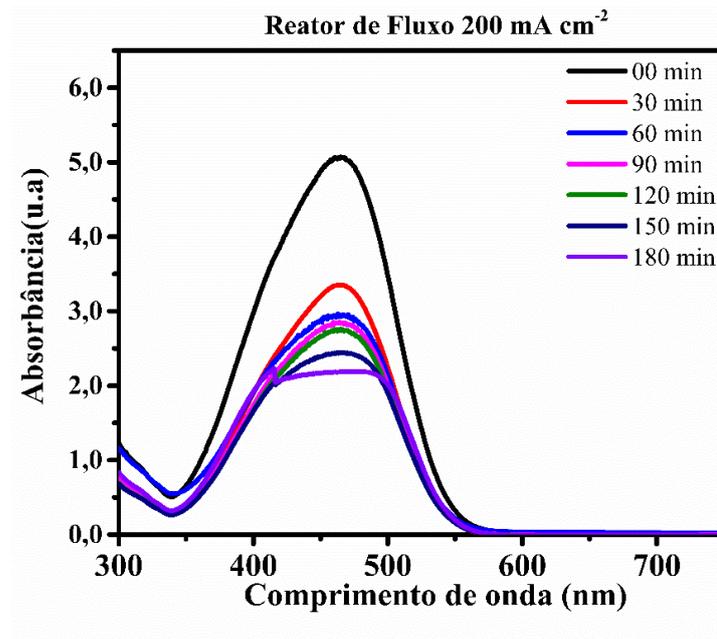


Figura 28: Espectros de UV-Vis do processo de eletro-oxidação em reator eletroquímico de fluxo em meso escala, 100 Lh⁻¹, com $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$ utilizando o eletrodo C1.3.

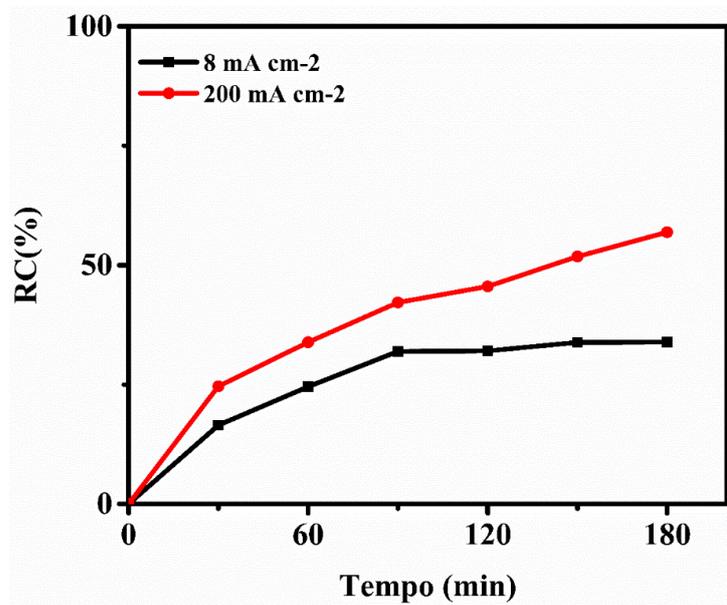


Figura 29: Porcentagem de remoção de cor do processo de eletro-oxidação em diferentes densidades de corrente de 100 ppm de AM utilizando o eletrodo C1.3 em reator eletroquímico de fluxo em meso escala.

O consumo energético foi de $0,0396 \text{ Wh m}^{-3}$ e a constante de velocidade foi de K_{app} de $0,00265 \text{ min}^{-1}$ no processo de eletro-oxidação em reator eletroquímico de fluxo em meso escala para a densidade de corrente de 8 mA cm^{-2} . No teste realizado com densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} foi obtido $3,57 \text{ Wh m}^{-3}$ e K_{app} de $0,00447 \text{ min}^{-1}$.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos eletrodos de NTTiO_2 pelo processo de anodização, em eletrólito de glicerol, NH_4F e 10 % de água, com diferentes parâmetros sendo então, realizadas caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas para aplicação do eletrodo com melhor condição eletroquímica para eletro-oxidação de corante azo, alaranjado de metila, de modo a avaliar o melhor parâmetro de eletro-oxidação e aplicação em reator eletroquímico de fluxo em meso escala.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu avaliar a influência morfológica dos parâmetros no processo de obtenção dos NT, como o aumento do diâmetro de poro e formação da estrutura nanotubular de forma proporcional ao aumento do potencial, bem como a influência do tempo de formação de nanotubos em eletrólito com a viscosidade do glicerol e a influência da concentração de NH_4F .

As técnicas de RAMAN e DRX foram importantes para elucidarem a estrutura dos eletrodos, majoritariamente formada por estruturas cristalinas de TiO_2 na fase anatase. Adicionalmente, os difratogramas de DRX evidenciaram a dependência do tamanho médio do cristalito com o tempo de anodização e o potencial aplicado durante as anodizações.

O eletrodo obtido em maior tempo de anodização e maior potencial aplicado, foi o eletrodo com maior área superficial e picos redox mais definidos. Tal eletrodo apresentou no processo de eletro-oxidação do alaranjado de metila grande eficiência do eletrodo e maior taxa de degradação, na densidade de corrente de 8 mA cm^{-2} a taxa de redução de RC foi de 98,98 % do cromóforo azo em 3 horas de eletro-oxidação, para a escala de bancada.

O processo eletro-oxidativo realizado em reator eletroquímico de fluxo em meso escala trabalhando em um volume de 10 L, fluxo de 100 L h^{-1} , tempo de 180 minutos e densidade de corrente de 8 mA cm^{-2} , promoveu a degradação do alaranjado de metila em 33 %. Este é o melhor resultado encontrado na literatura para processos de eletro-oxidação de corantes em reatores de meso escala. É, necessário, no entanto, que futuros trabalhos sejam desenvolvidos

para estudo dos parâmetros experimentais de forma a melhorar a eficiência de degradação de corantes na escala realizada neste trabalho.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros que possam dar continuidade à pesquisa no mesmo tema, porém abordando e elucidando aspectos não estudados no presente trabalho ou de melhorar as formulações apresentadas, faz-se a seguir algumas sugestões e considerações para trabalhos futuros:

- a) A produção de eletrodos ternários formados por Ti/DDB/TiO₂.
- b) Estudo de impedância e aplicações fotovoltaicas;
- c) Verificar a eficiência de diodo formado por DDB e TiO₂.
- d) Estudo da influência de maiores tempos e maiores voltagens para melhorias das eficiências oxidativas do eletrodo.
- e) Estudo dos parâmetros do reator para melhoria da eficiência de remoção de cor.

REFERÊNCIAS

AARÃO, M. B. D. O. Desenvolvimento de um sistema eletroquímico para tratamento do corante alaranjado de metila pelo processo de eletrocoagulação/eletroflotação. **Dissertação de Mestrado**, p. 115, 2016.

ABIT. Pesquisa Conjuntura - Maio 2019. 2019. Disponível em:<https://www.abit.org.br/uploads/arquivos/Pesquisa%20de%20Conjuntura%20Abit%20-%20MAIO.pdf>. Acesso em: 15 de junho de 2019.

AGUILAR-SIERRA, S. M. *et al.* Titanium dioxide-coated nanoporous anodic alumina optical properties. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 489, n. May, p. 239–246, 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.290

AQUINO, J. M. *et al.* Electrochemical degradation of a real textile wastewater using βPbO_2 and DSA R anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 138–145, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.032

AGUILAR-SIERRA, S. M. *et al.* Titanium dioxide-coated nanoporous anodic alumina optical properties. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 489, n. May, p. 239–246, 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.290

ASGARI, V. *et al.* A facile method to form highly ordered TiO_2 nanotubes at a stable growth rate of 1000 nm min^{-1} under 60 V using an organic electrolyte for improved photovoltaic properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 50, n. 37, 2017. DOI: 10.1088/1361-6463/aa812a

ATKINS, P.; ALENCASTRO, R. B. D. **Princípios De Química: QUESTIONANDO A VIDA MODERNA E O MEIO AMBIENTE**. Porto Alegre: Bookman Campania Ed, 2014.

BAI, Y. *et al.* High-rate anaerobic decolorization of methyl orange from synthetic azo dye wastewater in a methane-based hollow fiber membrane bioreactor. **Journal of hazardous materials**, v. 388, p. 121753, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121753

BARONE, S. *et al.* Fabrication of fluidic reactors by a customized 3D printing process. **Procedia Structural Integrity**, Elsevier B.V., v. 12, p. 113–121, 2018. DOI: 10.1016/j.prostr.2018.11.102

BESSEGATO, G. G.; HUDARI, F. F.; ZANONI, M. V. B. Self-doped TiO₂ nanotube electrodes: a powerful tool as a sensor platform for electroanalytical applications. **Electrochimica Acta**, v. 235, p. 527-533, 2017. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.141

BORDALO, C. A. O paradoxo da água na região das águas: o caso da Amazônia brasileira O paradoxo da água na região das águas: o caso da Amazônia brasileira. **Geosp – Espaço e Tempo**, v. 21, n. 1, p. 120–137, 2017. Disponível em: < <http://www.revistas.usp.br/geosp/article/view/107531>>. doi: 10.11606/issn.2179-0892. geosp.2017.107531.

BOTTONI, P.; CAROLI, S. Presence of residues and metabolites of pharmaceuticals in environmental compartments, food commodities and workplaces: A review spanning the three-year period 2014–2016. **Microchemical Journal**, Elsevier B.V., v. 136, n. 1, p. 2–24, 2018. DOI: 10.1016/j.microc.2017.06.016

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier B.V., v. 166-167, p. 603–643, 2015. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.11.016

CARNEIRO, P. A. *et al.* Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 694–699, 2010. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.106

CHEONG, Y. L. *et al.* X-ray analysis of nanoporous TiO₂ synthesized by electrochemical anodization. **Superlattices and Microstructures**, Elsevier Ltd, v. 64, p. 37–43, 2013. DOI: 10.1016/j.spmi.2013.09.016

COLOMBO, E.; ASHOKKUMAR, M. Comparison of the photocatalytic efficiencies of continuous stirred tank reactor (CSTR) and batch systems using a dispersed micron sized photocatalyst. **RSC advances**, v. 7, n. 76, p. 48222-48229, 2017. DOI: **10.1039/C7RA09753K**

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 3, p. 1857–1862, 1994. DOI: 10.1016/0013-4686(94)85175-1

CONAMA - RESOLUÇÃO Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011.

CUEVAS-ARTEAGA, C.; ESCARCEGA CUEVAS, O.; ROSALES, I. Synthesis of TiO₂ nanotubular arrays and their electrochemical and photoelectrochemical properties to determine their use in photodegradation processes. **Chemical Physics Letters: X**, Elsevier, v. 721, n. February, p. 100011, 2019. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.02.036

DE JESÚS RUÍZ-BALTAZAR, A. Sonochemical activation-assisted biosynthesis of Au/Fe₃O₄ nanoparticles and sonocatalytic degradation of methyl orange. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 73, p. 105521, 2021. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105521

DE SOUZA, R. O. M.; MIRANDA, L. S. Reações sob fluxo contínuo: Da química verde a um processo verde. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 34–43, 2014. DOI: 10.5935/1984-6835.20140004

DEL VECCHIO, P. Degradação de contaminantes de diferentes classes por processos oxidativos avançados: O₃, O₃/UV e O₃/Al₂O₃. **Dissertação de Mestrado**, p.13, 2019.

DIAZ-REAL, J. A. *et al.* Electrochemical reduction on nanostructured TiO₂ for enhanced photoelectrocatalytic oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 329, p. 135162, 2020. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135162

DO NASCIMENTO, W. J. *et al.* Development of a new PET flow reactor applied to food dyes removal with advanced oxidative processes. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier, v. 31, n. October 2018, p. 100823, 2019. DOI: 10.1016/j.jwpe.2019.100823

DUARTE, L. D. C. *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. v. 30, n. 2, p. 3, 2003. ISSN: 1518-2398

FERNÁNDEZ-DOMENE, R. M. *et al.* Visible-light photoelectrodegradation of diuron on WO₃ nanostructures. **Journal of Environmental Management**, Elsevier, v. 226, n. August, p. 249–255, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.044

FERREIRA, P. C. Remoção de corantes de efluente têxtil por zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante e avaliação dos efeitos tóxicos. **Tese de doutorado** em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais., p. 1–112, 2015.

FERREIRA, R. D. Estudo da técnica de voltametria adsorptiva de redissolução anódica, empregando o eletrodo DDB para detecção de metais. **Dissertação de mestrado**, p 70 - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014. DOI: 10.5902/2236117010662

FREITAS, R. G.; SANTANNA, M. A.; PEREIRA, E. C. Dependence of TiO₂ nanotube microstructural and electronic properties on water splitting. **Journal of Power Sources**, Elsevier B.V, v. 251, p. 178–186, 2014. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.067

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972. DOI: 10.1038/238037a0.

GARCIA-VERGARA, S. J. *et al.* A flow model of porous anodic film growth on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 2, p. 681-687, 2006. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.05.054

GAN, Ling *et al.* Self-doped TiO₂ nanotube arrays for electrochemical mineralization of phenols. **Chemosphere**, v. 226, p. 329-339, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.135

GHANI, T. *et al.* Highly ordered combined structure of anodic TiO₂ nanotubes and TiO₂ nanoparticles prepared by a novel route for dye-sensitized solar cells. **Journal of Saudi Chemical Society**, King Saud University, n. 8, p. 1231–1240, 2019. DOI: 10.1016/j.jscs.2019.08.003

GHOSH, Nani Gopal; SARKAR, Ayan; ZADE, Sanjio S. The type-II n-n inorganic/organic nano-heterojunction of Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanorods and conjugated co-polymers for photoelectrochemical water splitting and photocatalytic dye degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, p. 127227, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127227

GODDETI, K. C. *et al.* Three-dimensional hot electron photovoltaic device with vertically aligned TiO₂ nanotubes. **Scientific Reports**, Springer US, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-25335-6

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão: corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GONG, D. *et al.* Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research.**, Elsevier, v. 16, n. 12, p. 3331–3334, 12 2001. DOI: 10.1557/JMR.2001.0457

GUI, L. *et al.* Electrochemical degradation of dye on TiO₂ nanotube array constructed anode. **Chemosphere**, Elsevier Ltd, v. 235, p. 1189–1196, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.170

HAMANDI, M. *et al.* Reduced graphene oxide/TiO₂ nanotube composites for formic acid photodegradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier B.V., v. 209, p. 203–213, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.02.062

HARING, A.; MORRIS, A.; HU, M. Controlling morphological parameters of anodized titania nanotubes for optimized solar energy applications. **Materials**, v. 5, n. 10, p. 1890–1909, 2012. DOI: 10.3390/ma5101890

HASSAAN, M. A.; NEMR, A. E. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. **Organic Consumers Association**, v. 1, n. 3, p. 64–67, 2017. DOI: 10.11648/j.ajese.20170103.11

HENG, I. *et al.* High performance supercapattery with rGO/TiO₂ nanocomposites anode and activated carbon cathode. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier B.V, v. 796, 2019. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.347

HOLME, I. Sir William Henry Perkin: A review of his life, work and legacy. **Coloration Technology**, v. 122, n. 5, p. 235–251, 2006. DOI: 10.1111/j.1478-4408.2006.00041.x

HU, Xiaojing *et al.* Highly photostable palladium-loaded TiO₂ nanotubes and the active species in the photodegradation of methyl orange. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 2, p. 221–228, 2015. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60213-8

HUHEEY, J. E. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity. Nova York: Harper International Edition, 1978.

- IKIZLER, B.; PEKER, S. M. Synthesis of TiO₂ coated ZnO nanorod arrays and their stability in photocatalytic flow reactors. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 232–242, 2016. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.11.083
- INAMUDDIN. Xanthan gum/titanium dioxide nanocomposite for photocatalytic degradation of methyl orange dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, n. January 2019, p. 1046–1053, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.064
- INNOCENZI, V. *et al.* Comparison of performances of hydrodynamic cavitation in combined treatments based on hybrid induced advanced Fenton process for degradation of azo dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103171, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103171
- JONNALAGADDA, U. S.; SU, X.; KWAN, J. J. Nanostructured TiO₂ cavitation agents for dual-modal sonophotocatalysis with pulsed ultrasound. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 73, p. 105530, 2021. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2021.105530
- KESKIN, A. V. *et al.* Preparation of anatase form of TiO₂ thin film at room temperature by electrochemical method as an alternative electron transport layer for inverted type organic solar cells. **Thin Solid Films**, v. 706, n. February, p. 1–9, 2020. DOI: 10.1016/j.tsf.2020.138093
- KHUDHAIR, D. *et al.* Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO₂ nanotubes for living cell interfacing and investigations. Elsevier Ltd, 2016. 1125–1142 p. DOI: 10.1016/j.msec.2015.10.042
- KIBASOMBA, P. M. *et al.* Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method. **Results in Physics**, v. 9, p. 628–635, 2018. DOI: 10.1016/j.rinp.2018.03.008
- KIM, J. *et al.* Effects of NH₄F and distilled water on structure of pores in TiO₂ nanotube arrays. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 4–11, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-30668-3
- KISHOR, R. *et al.* Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 105012, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2020.105012

- KRSTIC, V.; PEŠOVSKI, B. Reviews the research on some dimensionally stable anodes (DSA) based on titanium. **Hydrometallurgy**, v. 185, n. January, p. 71–75, 2019. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.01.018
- KUMAR, A. *et al.* Ternary Nanocomposite for Solar Light Photoatalytic Degradation of Methyl Orange. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 97, n. August, p. 191–195, 2018. DOI: 10.1016/j.inoche.2018.09.038
- KUSMIEREK, E.; CHRZESCIJANSKA, E. Application of TiO₂-RuO₂/Ti electrodes modified with WO₃ in electro- and photoelectrochemical oxidation of Acid Orange 7 dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 302, p. 59–68, 2015. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.01.009
- LEKHA, P. Chithra *et al.* Investigation of Photo-induced Enhancement of Sensitivity and Electrochemical Surface Phenomenon of Multileg TiO₂ Sensor Device towards H₂O₂. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, p. 115399, 2021. DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115399
- LI, X. *et al.* Mixing processes in a 3D printed large-flow microstructured reactor: Finite element simulations and experimental study. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 370, n. December 2018, p. 295–304, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.187
- LIU, C. F. *et al.* A dual TiO₂/Ti-stainless steel anode for the degradation of orange G in a coupling photoelectrochemical and photo-electro-Fenton system. **Science of the Total Environment**, Elsevier B.V., v. 659, p. 221–229, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.224
- LIU, R. *et al.* Fabrication of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization in an NH₄F/H₃PO₄ electrolyte. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 19, p. 6459–6466, 2011. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.231
- LU, L. *et al.* A novel TiO₂/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. **Chemosphere**, v. 222, p. 391–398, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.132
- LUZ, A. R. Caracterização de superfícies de titânio modificados anodicamente para aplicação biomédica. **Dissertação de Mestrado**, 2013.
- MAIS, L. *et al.* Experimental study on the optimisation of azo-dyes removal by photo-electrochemical oxidation with TiO₂ nanotubes. **Chemosphere**, v. 248, p. 125938, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.125938

- MALI, S. S. *et al.* From nanocorals to nanorods to nanoflowers nanoarchitecture for efficient dye-sensitized solar cells at relatively low film thickness: All Hydrothermal Process. **Scientific Reports**, v. 4, p. 2–9, 2014. DOI: 10.1038/srep05451
- MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 384–388, 2010. DOI:10.1590/S0100-40422010000200027
- MATSUNAMI, D. *et al.* Comparison of photodegradation of methylene blue using various TiO₂ films and WO₃ powders under ultraviolet and visible-light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Elsevier, v. 369, n. October 2018, p. 106–114, 2019. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.10.020
- MAZARE, A. *et al.* Changing bioperformance of TiO₂ amorphous nanotubes as an effect of inducing crystallinity. **Bioelectrochemistry**, Elsevier B.V., v. 87, p. 124–131, 2012. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2012.01.002
- MAZIERSKI, P. *et al.* Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier B.V., v. 196, p. 77–88, 2016. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.05.006
- MIRANDA, C. R. B. *et al.* Anodization Process in HF-Acetonitrile and HF-Ethanol Solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 769–774, 2008. DOI: 10.1590/S0103-50532008000400022
- MOR, G. K. *et al.* A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, p. 2011–2075, 2006. DOI: 10.1016/j.solmat.2006.04.007
- MOREIRA, F. C. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier B.V., v. 202, p. 217–261, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037
- . Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier B.V., v. 209, p. 429–441, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.08.009

NAGAMINE, S.; INOHARA, K. Photocatalytic microreactor using anodized TiO₂ nanotube array. **Advanced Powder Technology**, Society of Powder Technology Japan, v. 29, n. 12, p. 3100–3106, 2018. DOI: 10.1016/j.appt.2018.08.013

NISHANTHI, S. T. *et al.* Enhancement in hydrogen generation using bamboo like TiO₂ nanotubes fabricated by a modified two-step anodization technique. **Renewable Energy**, v. 77, p. 300–307, 2015. DOI: 10.1016/j.renene.2014.12.038

NISHANTHI, S. T. *et al.* Significance of crystallinity on the photoelectrochemical and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays. **Applied surface science**, v. 313, p. 449-454, 2014. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.06.004

NÚÑEZ DE LA ROSA, Y. "Síntese E Caracterização De Nanotubos De TiO₂ Preparados Eletroquimicamente" São Carlos-SP 2016. **Dissertação de mestrado**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2016.

OCAMPO, R. A.; ECHEVERRÍA, F. Effect of the anodization parameters on TiO₂ nanotubes characteristics produced in aqueous electrolytes with CMC. **Applied Surface Science**, v. 469, n. October 2018, p. 994–1006, 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.097

ORTIZ MONSALVE, S. *et al.* Biodecolourization and biodetoxification of dyecontaining wastewaters from leather dyeing by the native fungal strain *Trametes villosa* SCS-10. **Biochemical Engineering Journal**, v. 141, p. 19–28, 2019. DOI: 10.1016/j.bej.2018.10.002

PASCHOAL, F. Aplicações da técnica de fotoeletrocatalise na oxidação de corantes ácidos, corantes dispersos, surfatantes e na redução de 'CR'((VI) e bromato em efluentes usando eletrodos nanoporosos de 'Ti/TiO₂'. **Tese de Doutorado** - Universidade Estadual Paulista, n. Vi, 2008.

PASIKHANI, J. V.; GILANI, N.; PIRBAZARI, A. E. Improvement the wastewater purification by TiO₂ nanotube arrays: The effect of etching-step on the photo-generated charge carriers and photocatalytic activity of anodic TiO₂ nanotubes. **Solid State Sciences**, v. 84, n. August, p. 57–74, 2018. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2018.08.003

PERINI, J. A. L. *et al.* Role of nanostructure in the behaviour of BiVO₄-TiO₂ nanotube photoanodes for solar water splitting in relation to operational conditions. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 223, p. 110980, 2021. DOI: 10.1016/j.solmat.2021.110980

- PINTO, G. M. F. *et al.* Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP), Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 219–224, 2014. DOI: 10.1590/S1413-41522014019000000472
- PONNAIAH, S. K.; PRAKASH, P.; VELLAICHAMY, B. A new analytical device incorporating a nitrogen doped lanthanum metal oxide with reduced graphene oxide sheets for paracetamol sensing. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier, v. 44, n. November 2017, p. 196–203, 2018. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.02.016
- PRASSE, C. *et al.* Unexpected transformation of dissolved phenols to toxic dicarbonyls by hydroxyl radicals and UV light. **PNAS**, v. 115, n. 10, p. 2311—2316, 2018. DOI: 10.1073/pnas.1715821115
- PÜNTENER, A. *et al.* Leather dyes. [S.l.]: WILEY-VCH, 2003. 427–541 p. ISBN 3-527-30426-6. DOI: 10.1002/3527602011.ch5
- QIN, J. *et al.* Formation of anodic TiO₂ nanotube arrays with ultra-small pore size. **Surface and Coatings Technology**, Surface and Coatings Technology, v. 405, n. November 2020, p. 126661, 2021. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126661
- RAMÍREZ, C. *et al.* Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 571-579, 2013. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.09.010
- RENZ, R. P. Avaliação dos parâmetros do processo de anodização na formação de nanotubos de TiO₂ e suas implicações. Porto Alegre Março, 2015. **Tese de Doutorado** - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2015.
- RODRIGUES DE ALMEIDA, E. J. *et al.* Azo dyes degradation and mutagenicity evaluation with a combination of microbiological and oxidative discoloration treatments. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Elsevier Inc., v. 183, n. July, p. 109484, 2019. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109484
- ROSA BARBOSA, M. P. *et al.* Degradation of pesticide mixture by electro-Fenton in filter-press reactor. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier, v. 25, n. August, p. 222–235, 2018. DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.08.008

ROSA, Y. N. Síntese e caracterização de nanotubos de TiO₂ preparados eletroquimicamente / Yeison Núñez de la Rosa. **Dissertação (Mestrado)**, 79 p. - Universidade Federal de São Carlos, 2016.

SATHYA, U. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes (AOPs) integrated membrane bioreactor (MBR) for the real textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, Elsevier, v. 246, n. November 2018, p. 768–775, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.06.039

SERNA-GALVIS, E. A. *et al.* Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 154, p. 349–360, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2019.01.045

SEO, J. *et al.* Synergistic effects between the S-TiO₂ photocatalyst and the Fenton-like reagent: Enhanced contaminant oxidation under visible light illumination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104598, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104598

SHENG, X. *et al.* Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 98, n. July, p. 299–385, 2018. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.07.006

SHINDY, H. A. Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review. **Dyes and Pigments**, Elsevier Ltd, v. 145, p. 505–513, 2017. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.06.029

SON, M. *et al.* Pharmaceutical removal at low energy consumption using membrane capacitive deionization. **Chemosphere**, v. 276, p. 130133, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130133

SULIALI, N. J.; GOOSEN, W. E.; BOTHA, J. R. Control of pore density on TiO₂ nanostructure films: Effect of etchant quantity and anodic voltage. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, Elsevier B.V., v. 576, n. May 2019, p. 411734, 2020. DOI: 10.1016/j.physb.2019.411734

SUN, X.; ZHOU, Y.; ZHENG, X. Comparison of adsorption behaviors of Fe-La oxides co-loaded MgO nanosheets for the removal of methyl orange and phosphate in single and binary systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104252, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104252

- TAIB, M. A. A. *et al.* Initial growth study of TiO₂ nanotube arrays anodised in KOH/fluoride/ethylene glycol electrolyte. **Materials and Design**, v. 128, n. April, p. 195–205, 2017. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.04.097
- TEODORESCU-SOARE, C. T. *et al.* Growth and characterization of TiO₂ nanotube arrays under dynamic anodization. Photocatalytic activity. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Elsevier, v. 823, n. June, p. 388–396, 2018. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.06.039
- VACCA, A. *et al.* Design of Experiment for the Optimization of Pesticide Removal from Wastewater by Photo-Electrochemical Oxidation with TiO₂ Nanotubes. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 512, 2020. DOI: 10.3390/catal10050512
- VACCHI, F. I. *et al.* Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities. **Science of the Total Environment**, Elsevier B.V., v. 601-602, p. 230–236, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.103.
- VANHUMBEECK, J.F.; PROOST, Joris. On the contribution of electrostriction to charge-induced stresses in anodic oxide films. **Electrochimica acta**, Elsevier Inc., v. 53, n. 21, p. 6165-6172, 2008. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.11.028
- VELOSO, L. d. A. Corantes e Pigmentos. **Serviço Brasileiro de Resposta Técnica**, p. 38, 2012.
- WACHTER, N. *et al.* Electrochemical degradation of the antibiotic ciprofloxacin in a flow reactor using distinct BDD anodes: Reaction kinetics, identification and toxicity of the degradation products. **Chemosphere**, v. 234, p. 461–470, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.053
- WALSH, F. C.; PONCE DE LEÓN, C. Progress in electrochemical flow reactors for laboratory and pilot scale processing. **Electrochimica Acta**, v. 280, p. 121–148, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.027
- WANG, Ximei *et al.* Two-dimensional PdSn/TiO₂-GO towards ethanol electrooxidation catalyst with high stability. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.058
- WAWRZYNIAK, J. *et al.* The geometry of free-standing titania nanotubes as a critical factor controlling their optical and photoelectrochemical performance. **Surface and Coatings Technology**, v. 389, p. 125628, 2020. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125628

- XIONG, Liang-Bin *et al.* Ti^{3+} in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012. DOI: 10.1155/2012/831524
- XU, Lei *et al.* Effective degradation of aqueous carbamazepine on a novel blue-colored TiO_2 nanotube arrays membrane filter anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123530, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123530
- YANG, H. *et al.* Electrochemical oxidation degradation of methyl orange wastewater by Nb/ PbO_2 electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 2, p. 1121–1134, 2016.
- YU, M. *et al.* Morphology evolution of TiO_2 nanotubes with additional reducing agent: Evidence of oxygen release. **Electrochemistry Communications**, v. 98, p. 28-32, 2019. DOI: 10.1016/j.elecom.2018.11.010
- YU, H. *et al.* Cyclic voltammetry studies of TiO_2 nanotube arrays electrode: Conductivity and reactivity in the presence of H^+ and aqueous redox systems. **Electrochimica acta**, v. 56, n. 18, p. 6498-6502, 2011. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.05.004
- ZEC, N. *et al.* Electrochemical performance of anatase TiO_2 nanotube arrays electrode in ionic liquid based electrolyte for lithium ion batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 8, p. H5100, 2017. DOI: 10.1149/2.0051708jes
- ZHAO, H. *et al.* $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ for catalytic ultrasonic decolorization of methyl orange: Process parameters and mechanisms. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 27, p. 474-479, 2015. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.06.009
- ZHANG, Z. *et al.* Preparation and photoelectrocatalytic activity of ZnO nanorods embedded in highly ordered TiO_2 nanotube arrays electrode for azo dye degradation. **Journal of hazardous materials**, v. 158, n. 2-3, p. 517-522, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.118
- ZHONG, W. *et al.* Mechanism studies on methyl orange dye degradation by perovskite-type $\text{LaNiO}_3-\Delta$ under dark ambient conditions. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 549, n. September 2017, p. 302–309, 2018. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.10.013
- ZHOU, M.; SÄRKKÄ, H.; SILLANPÄÄ, M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. **Separation**

and Purification Technology, Elsevier B.V., v. 78, n. 3, p. 290–297, 2011. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.02.013

ZHOU, Y. *et al.* N-doped magnetic three-dimensional carbon microspheres@ TiO₂ with a porous architecture for enhanced degradation of tetracycline and methyl orange via adsorption/photocatalysis synergy. **Chemical Engineering Journal**, v. 411, p. 128615, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128615

ZOLFAGHARI, M.; DROGUI, P.; BLAIS, J. F. Removal of macro-pollutants in oily wastewater obtained from soil remediation plant using electro-oxidation process. **Environmental Science and Pollution Research**, Environmental Science and Pollution Research, v. 25, n. 8, p. 7748–7757, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-1054-3

ZWILLING, V. *et al.* Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy. **Surface and Interface Analysis**, v. 637, n. October 1998, p. 629–637, 1999. DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199907)27:7%3C629::AID-SIA551%3E3.0.CO;2-0

APÊNDICE A

A.1 Histogramas Diâmetro de Poros medidos ImageJ

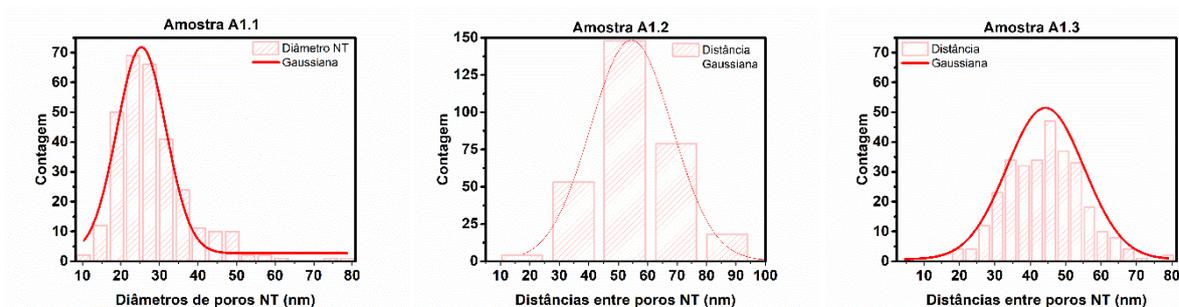


Figura 30: Histograma do diâmetro de poro medido no ImageJ em 15 horas.

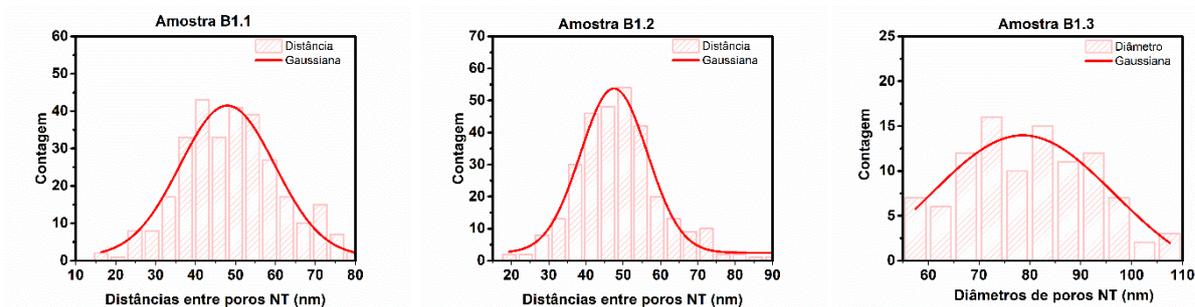


Figura 31: Histograma do diâmetro de poro medido no ImageJ em 25 horas.

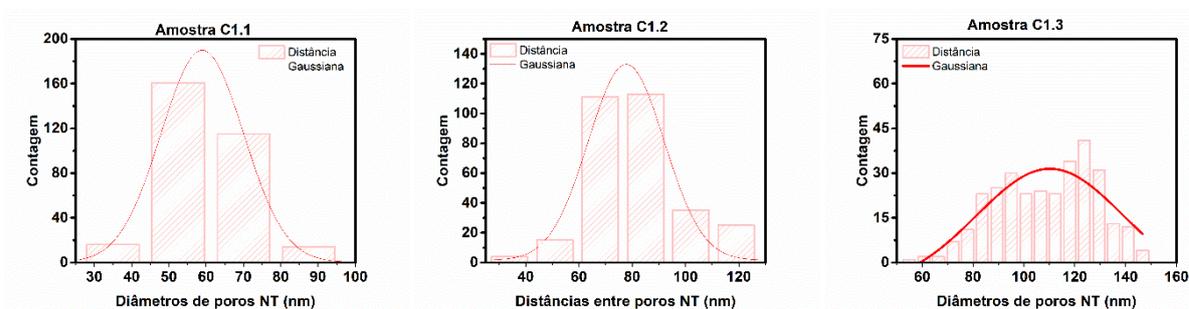


Figura 32: Histograma do diâmetro de poro medido no ImageJ em 50 horas.

A.2 Curva de Calibração

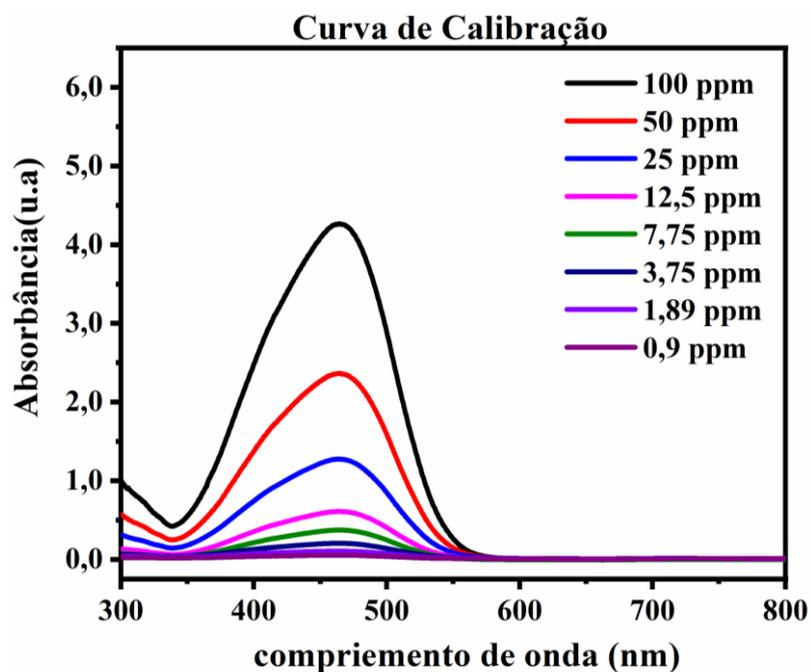


Figura 33: Curva de calibração de espectros de UV-Vis da absorção de AM.

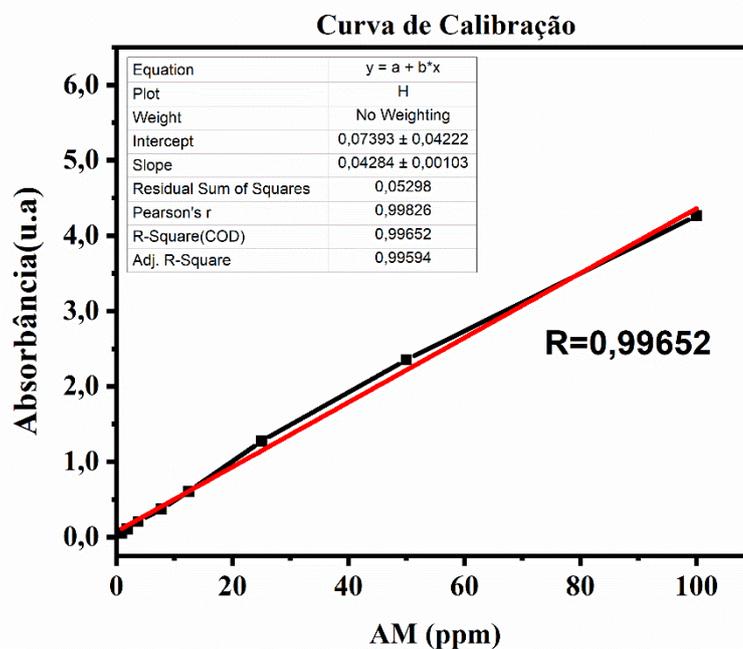


Figura 34: Curva de calibração AM.

A.3 Fluxograma da Metodologia

