

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES  
VIA SISTEMA ELETROQUÍMICO FOTOASSISTIDO**

**MARIA HELENA ALVES FEITOSA**

Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para obtenção  
do título de MESTRE em  
QUÍMICA, área de concentração:  
QUÍMICA ANALÍTICA

**Orientador: Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes**

**SÃO CARLOS  
2020**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Maria Helena Alves Feitosa, realizada em 16/12/2020.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes (UFSCar)

Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho (UFSCar)

Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado (IQSC/USP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*Dedico este trabalho à minha família,  
professores e amigos que me apoiaram  
incondicionalmente.*

*“A minha sorte foi passar madrugadas estudando...”*

**Leandro Karnal**

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ser sempre meu porto seguro nos momentos de luta e glória.

Aos meus Pais: Francisco de Assis e Maria da Paz por me apoiarem em todos os momentos da minha vida.

Às minhas irmãs: Leidiane, Madalena, Ires, Jesus e Silvana por todo carinho e apoio.

Ao meu namorado Danilo, obrigada por todo carinho, paciência e apoio fornecido durante a execução deste trabalho.

Aos amigos Flávia Pimenta e Rodrigo por toda motivação, carinho e apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes por se tornar presente em todas as fases do mestrado, e por compartilhar sempre de seus conhecimentos científicos com paciência e motivação. Obrigada!

Aos meus professores da graduação do IFPI *campus* Parnaíba por toda força e apoio durante o período do mestrado, em especial: Profs. Drs.: Bartolomeu Araújo, Buana Carvalho, Simone Gallani, Ana Maria Uchôa, Márcia Valéria, Haroldo Neres e Maria de Fátima Cardoso Soares. Gratidão!

Aos meus amigos do Labbes: Karen Kenlder, Gabriela Rizzo, Anderson Martin, Laís Pereira, Daniel Almeida, Fernando Lindo, Elson Fava, Amauri, Marcos, Carol e o Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho por todos os momentos de aprendizado e descontração.

Ao Dr. Thiago Martimiano do Prado por todo aprendizado que me proporcionou. Obrigada por me auxiliar na execução de experimentos, leitura de resultados e por ser um amigo para além do laboratório.

Ao Programa de Pós Graduação em Química do Departamento de Química da UFSCar pela oportunidade.

Aos Professores do Departamento de Química por seus ensinamentos.

Aos funcionários do DQ, especialmente ao técnico do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental: Guilherme Grosseli, por auxiliar a analisar amostras e por todos os momentos de discussões científicas.

Às secretárias do DQ: Ariane, Cristina e Luciani por estarem sempre à disposição para colaborar.

Aos órgãos de Fomentos que contribuíram para a execução deste trabalho: FAPESP, CNPq e CAPES.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AINEs – Anti-inflamatórios Não Esteroidais

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

cm – centímetros

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

° C – Graus Celsius

DRX – Difração de Raios X, *derivada do inglês*

DSA – Ânodo Dimensionalmente Estável, *derivada do inglês*

$E_g$  – Energia de banda, *derivada do inglês*

$E_f$  – Potencial de Fermi

eV – eletronsvolts

$E^\circ$  – Potencial Padrão

EPOAs – Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos, *derivada do inglês*

FTO – Filme de Óxido de Estanho dopado com Flúor, *derivada do inglês*

g – gramas

IC – Carbono Inorgânico, *derivada do inglês*

LED – Diodo Emissor de Luz, *derivada do inglês*

$k$  – constante de velocidade

$K\alpha$  – constante alfa

kV – quilo volts

kHz – quilo Hertz

lm - lúmens

mA – miliampére

min – minutos

$\mu\text{L}$  – microlitros

$\mu\text{s}$  – microssegundos

mL – mililitros

nm – nanômetros

ng L<sup>-1</sup> – nanogramas por litro

POAs – Processos Oxidativos Avançados

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

REH – Reação de Evolução de Hidrogênio

REO – Reação de Evolução de Oxigênio

SAED – Difração de Elétrons de Área Seleccionada, *derivada do inglês*

s – segundos

TC – Carbono Total, *derivada do inglês*

t<sub>1/2</sub> – tempo de meia vida

Ti – Titânio

TOC – Carbono Orgânico Total, *derivada do inglês*

UV – Ultravioleta

UV-vis – Ultravioleta-visível

WFD – Diretiva Quadro da Água, *derivada do inglês*

W/V – Watts por Ampére

V – Volts

θ – teta

λ – Comprimento de onda

**LISTA DE TABELA**

TABELA 1: Reagentes e soluções .....	32
TABELA 2: Dados obtidos a partir dos sinais de fotocorrente para o filme TiO <sub>2</sub> /CdS. ....	57
TABELA 3: Variação do valor de foto para diferentes comprimentos de onda dos LEDs utilizando uma distância de 1,5 centímetros.....	61
TABELA 4: Dados ópticos para os fotoanodos FTO/TiO <sub>2</sub> e FTO/TiO <sub>2</sub> /CdS....	67
TABELA 5: Dados de absorvância inicial e final do naproxeno usando o fotoanodo FTO/TiO <sub>2</sub> .....	77
TABELA 6: Análise dos máximos e mínimos de absorvância do naproxeno antes e após o processo de foto-eletrólise usando o fotoanodo FTO/TiO <sub>2</sub> /CdS.	83
TABELA 7: Análise comparativa dos processos de oxidação em diferentes condições usando o fotoanodo FTO/TiO <sub>2</sub> /CdS. ....	85

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1: Representação da separação de cargas entre as bandas de um semiconductor em fotocatalise ligado a um circuito externo. Em a) um semiconductor é ativado com emissão de fótons e em b) as cargas formadas são separadas da banda de condução e valência quando se aplica um potencial químico. Adaptada de *Catalysis Today* **2018**, 315; doi: 10.1016/j.cattod.2018.03.015. .... 21
- FIGURA 2: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: anatase, rutilo e brookita. Adaptada de *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 384, doi:10.1016/j.cej.2019.123384. .... 26
- FIGURA 3: Representação da fotossensibilização do dióxido de titânio com sulfeto de cádmio. Em a) nanopartículas de TiO<sub>2</sub> modificadas com CdS; b) níveis de energias envolvidas nas bandas (condução e valência) dos materiais considerando o potencial de Fermi e em c) mecanismos de transferências de cargas na interface superfície/solução do material. Adaptada de *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, 44. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.049. 29
- FIGURA 4: Célula eletroquímica utilizada para a caracterização dos eletrodos de trabalho sob iluminação de LEDs com absorção em comprimentos de onda na região do visível..... 35
- FIGURA 5: Representação da célula eletroquímica: (a) eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl sat); (b) eletrodo de trabalho; (c) contra eletrodos de titânio platinizados; (d) lâmpada UVc; (e) tubo de quartzo; (f) reservatório e (g) sistema montado. Figura adaptada de *Materials* **2020**, 13, 1322; doi: 10.3390/ma13061322. .... 36
- FIGURA 6: Representação do sistema on/off composto por uma régua para a inserção da célula eletroquímica em direção ao LED e uma caixa para evitar interferências externas. .... 39
- FIGURA 7: Imagens do filme de dióxido de titânio obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Em a) imagens de baixa resolução no campo claro e em b) no campo escuro..... 42

- FIGURA 8: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Em a) resultado de alta resolução (20 nm) e b) difração de área selecionada (SAED). ..... 43
- FIGURA 9: Espectro de energia dispersiva para a análise elementar do filme de dióxido de titânio. .... 44
- FIGURA 10: Difração de raios X para o filme de  $\text{TiO}_2$  após o tratamento térmico. .... 45
- FIGURA 11: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o filme de  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ . Em a) campo claro e b) campo escuro. .... 46
- FIGURA 12: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do filme  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ . Em a) alta resolução e em b) difração de elétrons de área selecionada. .... 47
- FIGURA 13: Espectro de energia dispersiva para a análise elementar do filme de dióxido de titânio modificado com sulfeto de cádmio. .... 48
- FIGURA 14: Mapeamento da composição do filme do fotoanodo  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}$  realizado por Espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Em amarelo: Ti; Lilás: O; Azul: Cd e Vermelho: S. .... 48
- FIGURA 15: Voltamograma linear para o filme  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}$  sob radiação iluminação do LED ciano com varredura de potencial variando de 0,0 a + 1,0 V em tampão fosfato, para avaliar o tempo de depósito do CdS em  $\text{FTO}/\text{TiO}_2$ . ... 49
- FIGURA 16: Voltametria Linear dos filmes de sulfeto de cádmio depositado em diferentes tempos. Em a) o efeito do tempo variando de 5 a 20 minutos e em b) a curva de tendência do tempo em relação a corrente. Realizada em  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em tampão fosfato pH 7,0. .... 51
- FIGURA 17: Voltamograma linear para o filme  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}$  sob radiação iluminação do LED ciano com varredura de potencial variando de 0,0 a + 1,5 V em tampão fosfato, para avaliar a temperatura de depósito do CdS em  $\text{FTO}/\text{TiO}_2$  durante 20 minutos. .... 52

- FIGURA 18: Voltametria Linear dos filmes de sulfeto de cádmio depositados em diferentes temperaturas. Em a) o efeito da temperatura variando de 60 a 80 graus celsius e em b) a curva de tendência da temperatura em relação a corrente. Realizada em  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em tampão fosfato pH 7,0. .... 53
- FIGURA 19: Voltamograma linear dos filmes propostos. Em a)  $\text{TiO}_2$  e em b)  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ . .... 56
- FIGURA 20: Voltamograma linear dos filmes propostos. Em a)  $\text{TiO}_2$  e em b)  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  com destaque nos potenciais acima de + 1,0 V. .... 58
- FIGURA 21: Linhas de tendência com fotocorrentes obtidas por voltametria linear. Em a) correntes em função da distância e em b) correntes em função do comprimento de onda com distância fixa em 1,5 cm. .... 61
- FIGURA 22: Espectro de reflectância difusa para o filme  $\text{FTO}/\text{TiO}_2$  na região do UV-vis de 300 nm – 800 nm. .... 63
- FIGURA 23: Cálculo do band gap obtido pela aplicação da função de Kubelka-Munk, onde a linha horizontal vermelha corresponde à energia do fóton incidente e a linha vermelha vertical corresponde à energia absorvida pelo material e o ponto em que se cruzam é o valor do band gap indireto. .... 65
- FIGURA 24: Espectro de reflectância difusa para o filme  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}$  na região do UV-vis de 300 nm – 800 nm. .... 66
- FIGURA 25: Cálculo do band gap obtido pela aplicação da função de Kubelka-Munk, onde a linha vermelha vertical corresponde a extrapolação da reta quando  $y = 0$  e  $x = 2,41 \text{ eV}$ . .... 68
- FIGURA 26: Voltamograma linear com o sistema irradiado com o LED ciano variando a intervalo de potencial entre 0,0 a +1,5 V, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  em quatro eletrólitos distintos. .... 69
- FIGURA 27: Curva de tendência da escala de pH estudada para o eletrodo de trabalho:  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ . .... 70

- FIGURA 28: Cronoamperograma do filme FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS variando o potencial em + 0,2 V; + 0,4 V e + 0,8 V durante cinco minutos. .... 72
- FIGURA 29: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno (1,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) durante seis horas sob radiação ultravioleta..... 74
- FIGURA 30: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno (1,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) durante seis horas sob aplicação de + 2,0 V. .... 75
- FIGURA 31: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno (1,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) durante seis horas sob aplicação de + 2,0 V e radiação UVc. .... 77
- FIGURA 32: Em a) linhas de tendências dos três processos e em b) dados de ordem reacional. .... 78
- FIGURA 33: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno (1,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) durante seis horas sob radiação ultravioleta usando o fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS..... 80
- FIGURA 34: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno (1,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) durante seis horas sob aplicação de + 2,0 V usando o fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS..... 81
- FIGURA 35: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno (1,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) durante quatro horas sob radiação ultravioleta e aplicação de + 2,0 V usando o fotoanodo modificado. .... 82
- FIGURA 36: Em a) linhas de tendências para os três processos e em b) dados de ordem reacional usando o fotoanodo modificado..... 84
- FIGURA 37: Linhas de tendências do processo foto-eletrocatalítico para os dois fotoanodos propostos..... 87
- FIGURA 38: Variação da taxa de carbono na amostra de naproxeno degradada com o método fotoeletroquímico com o FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS. .... 88

## RESUMO

REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES VIA SISTEMA ELETROQUÍMICO FOTOASSISTIDO: O presente trabalho apresenta os estudos de caracterização e aplicação de materiais semicondutores utilizados na degradação do naproxeno em vias ambientais. É reconhecido que materiais semicondutores apresentam-se como suportes fundamentais no desenvolvimento tecnológico de métodos de tratamento de efluentes, a fim de eliminar compostos que possam contribuir para a desorganização do sistema reprodutivo de espécies ambientais. Neste cenário, os fotoanodos foram produzidos com base em filme de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) sobre uma superfície de vidro condutor com óxido de estanho embebido em flúor (FTO). Em seguida, nanopartículas de sulfeto de cádmio (CdS) foram depositadas nos sistemas FTO/ $\text{TiO}_2$  usando uma técnica de eletrodeposição. O tempo e a temperatura de deposição foram estudados e otimizados para verificar a melhor proporção e espessura do filme CdS. Esses estudos levam ao aumento do efeito da fotocorrente. Neste trabalho, os filmes foram caracterizados por voltametria de varredura linear, cronoamperometria, microscopia eletrônica de transmissão, difração de energia dispersiva da área selecionada, difração de raios-X e refletância difusa. Todas essas técnicas foram realizadas para avaliar as propriedades morfológicas, estruturais e ópticas dos filmes propostos. O processo de degradação das amostras contendo naproxeno foi caracterizado por espectroscopia UV-vis e determinação do carbono orgânico total. A partir das caracterizações, observou-se que o filme de  $\text{TiO}_2$  é composto por partículas esféricas distribuídas em aglomerados, cuja fase principal é a anatase puro. As partículas de CdS apresentaram-se como um material policristalino, com baixa energia entre bandas, levando um a um aumento nos sítios catalíticos, o que levou a um aumento na foto-resposta do fotoanodo. Os fotoanodos foram aplicados em amostras padronizadas. Para cada condição foi estimada a constante de velocidade no decaimento da concentração do fármaco, utilizando como padrão uma solução  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de naproxeno, em meio tampão fosfato pH 7,0. Os fotoanodos foram utilizados nos processos de foto-eletrodegradação sob radiação UVc, com aplicação de + 2,0 V durante 6 horas. Como esperado, o eletrodo FTO/ $\text{TiO}_2$ /CdS apresentou uma resposta superior ao  $\text{TiO}_2$  com constante cinética estimada em  $k = 1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  e  $t_{1/2}$  de  $62,2 \text{ min}^{-1}$ . O estudo do carbono orgânico revelou uma diminuição de 22,1 % do processo de degradação. Por fim, o consumo estimado de energia envolvida ( $17,2 \text{ kWh kg}^{-1}$ ) em termos de custos seria, em 2020, o equivalente a US\$ 2,68 para a remoção de 1,0 kg de naproxeno em resíduos aquosos.

**Palavras-chave:** dióxido de titânio; sulfeto de cádmio; naproxeno; foto-eletrocatalise.

## ABSTRACT

**REMOVAL OF EMERGING CONTAMINANTS USING PHOTOASSISTED ELECTROCHEMICAL SYSTEM:** The present work presents the characterization and application studies of semiconductor materials used in the degradation of naproxen in environmental pathways. It is recognized that semiconductor materials present as fundamental supports in the technological development for methods of wastewater treatment, in order to eliminate compounds that may contribute to the disruption of the reproductive system of environmental species. In this scenario, the photoanodes were produced based on titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) film over a glass surface conductive with tin oxide doped with fluorine (FTO). Then, cadmium sulfide nanoparticles (CdS) were deposited on the FTO/ $\text{TiO}_2$  systems using an electrodeposition technique. The time and temperature of the deposition were studied and optimized to verify the best proportion and thickness of the CdS film. These studies lead to increase in the photocurrent effect. In this work, the films were characterized by linear sweep voltammetry, chronoamperometry, transmission electron microscopy, dispersive energy diffraction of the selected area, X-ray diffraction and diffuse reflectance. All these techniques were performed to evaluate the morphological, structural, and optical properties of the proposed films. The degradation process of samples containing naproxen was characterized by UV-vis spectroscopy and determination of total organic carbon. From the characterizations, it was observed that the  $\text{TiO}_2$  film is composed of spherical particles distributed in agglomerates, whose major phase is pure anatase. The CdS particles presented as a polycrystalline material, with low energy between bands, leading to an increase in the catalytic sites, which led to an increase in the photo-anode photo response. The photoanodes were applied to standardized environmental samples. For each conditions, the rate constant in the decay of the drug concentration was estimated, using as standard a sample that contained a  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  solution of naproxen, in pH phosphate buffer medium 7.0. The photoanodes were used in the photo-electro degradation processes under UVc radiation, with application of + 2.0 V for 6 hours. As expected, the FTO/ $\text{TiO}_2$ /CdS electrode showed a superior response to  $\text{TiO}_2$  with kinetic constant estimated at  $k = 1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  and  $t_{1/2}$  of  $62.16 \text{ min}^{-1}$ . The organic carbon study revealed a decrease of 22.1 % of the degradation process. Finally, the estimated energy consumption involved ( $17,2 \text{ kWh kg}^{-1}$ ) in terms of costs would be, in 2020, equivalent to US\$ 2.68 to remove 1.0 kg of naproxen in aqueous waste.

**Keywords:** titanium dioxide; cadmium sulfide; naproxen; photo-electrocatalysis.

## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>4</b>
1.1 Contaminantes emergentes.....	4
<b>1.1.1 Produtos Farmacêuticos.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1.2 Anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs).....</b>	<b>11</b>
1.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	13
<b>1.2.1 Fotocatálise e Foto-eletrocatalise.....</b>	<b>14</b>
1.3 Semicondutores .....	23
<b>1.3.1 Dióxido de Titânio .....</b>	<b>25</b>
<b>1.3.2 Sulfeto de cádmio.....</b>	<b>27</b>
<b>CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1.1 Reagentes e soluções .....</b>	<b>32</b>
<b>2.1.2 Instrumentação .....</b>	<b>33</b>
<b>2.1.3 Célula eletroquímica.....</b>	<b>34</b>
<b>2.1.4 Síntese do filme de dióxido de titânio.....</b>	<b>36</b>
<b>2.1.5 Síntese do filme de Sulfeto de Cádmio.....</b>	<b>37</b>
<b>2.1.6 Fabricação dos contra eletrodos .....</b>	<b>38</b>
<b>2.1.7 Caracterização eletroquímica dos eletrodos .....</b>	<b>38</b>
<b>2.1.8 Degradação do naproxeno .....</b>	<b>39</b>
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>42</b>
3.1 Análise morfológica e estrutural.....	42
3.2 Análise morfológica e estrutural do filme de TiO <sub>2</sub> /CdS.....	46
3.3 Eletrodeposição do sulfeto de cádmio .....	49
3.4 Análise eletroquímica da modificação do filme de dióxido de titânio .....	55
3.5 Estudo de iluminação dos fotoanodos na região do visível.....	59
3.6 Determinação do <i>band gap</i> por espectroscopia de reflectância difusa.....	62
<b>3.6.1 TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>62</b>
<b>3.6.2 TiO<sub>2</sub>/CdS .....</b>	<b>66</b>

3.7 Estudo da solução como eletrólito de suporte .....	68
3.8 Estudo de estabilidade do filme por cronoamperometria .....	71
3.9 Degradação do naproxeno .....	73
<b>3.9.1 FTO/TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>73</b>
<b>3.9.2 Estudo do fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS no processo de degradação do naproxeno</b> .....	<b>79</b>
<b>3.9.3 Efeito sinérgico TiO<sub>2</sub> e CdS</b> .....	<b>86</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>92</b>

## APRESENTAÇÃO

O tratamento de águas residuárias no Brasil é estabelecido pela lei brasileira nº 11445 de 05/01/2007, na qual, é assegurada, por meio da política de saneamento básico, o tratamento do esgoto sanitário incluindo: infraestruturas e instalações operacionais de coleta, transporte, tratamento e disposição final adequados dos esgotos sanitários, desde as ligações prediais até o seu lançamento final no meio ambiente (BRASIL, 2020). Diante disso, mesmo sendo assegurados por leis o dever de retornar ao meio ambiente uma água devidamente tratada, a última atualização do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2018) mostra que apenas 46 % dos esgotos de todo território nacional são tratados, sendo que as regiões sudeste e centro oeste possuem o maior índice de tratamento, 50,0 % e 53,8 %, respectivamente. Enquanto, que as regiões: norte (21,7 %) e nordeste (36,2 %) possuem a menores taxas de tratamento.

Levando em consideração os dados apresentados acima, vale a pena investir cada vez mais em tecnologias que visam o tratamento de água e, tanto para a limpeza convencional como para a remoção de contaminantes ainda sem legislação, mas que têm efeitos negativos em longo prazo para o meio ambiente. Como o Brasil é considerado um país emergente, isto é, possui um constante crescimento nos setores industrial, comercial e agropecuário, para futuramente poder passar a ser considerado um país desenvolvido, é necessário a adoção de ambientalmente sustentáveis que permitam um bom padrão de qualidade de vida diante do gerenciamento de saúde pública e ambiental em condições sustentáveis e socioeconômicas.

Considerando outros regimentos que legislam a respeito do meio ambiente a lei estabelecida pela CONAMA Nº 430 de 2011, destaca no artigo 8 que: “*É vedado, nos efluentes, o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes-POPs, observada a legislação em vigor*”. Até então, a lei chama atenção para os

POPs em vias ambientais apenas para compostos como dioxinas e furanos, ou para aqueles que podem levar à formação destes em matrizes ambientais. Assim, é importante desenvolver tecnologias viáveis para a remoção dos POPs citadas pela CONAMA 430, assim como para demais compostos químicos que compreendem a classe de produtos orgânicos persistentes e contaminantes emergentes.

Com isso, esta dissertação pode ser justificada por diversos motivos que envolvem a contaminação ambiental, dos quais pode-se elencar: o crescimento populacional, que diretamente aumenta a quantidade de esgoto doméstico e o aumento no descarte de efluentes provenientes da indústria farmacêutica. Neste caso, além dos resíduos comumente encontrados em estações de tratamento de água, também há a presença de contaminantes emergentes com concentrações originados de compostos químicos presentes em medicamentos, que tendem a particionar vias ambientais por entradas diretas ou indiretas diante de ações humanas. Com a introdução no artigo 8 da lei mencionada para dioxinas e furanos, até então, fica claro a abertura de mais estudos que envolvam a classificação analítica dos POPs em termos de detecção, determinação, e principalmente, a análise do processo de lixiviação dos POPs. Especificando ao naproxeno, este já foi documentado em diversas pesquisas como um contaminante emergente presente em águas residuárias em diferentes países (GUERRA et al., 2014; ASHFRAQ et al., 2019; COUTO et al., 2019; MAESO et al., 2018), como no Brasil (CAMPANHA et al., 2015).

O naproxeno, no que diz respeito ao impacto ambiental, tal molécula apresenta efeitos potencialmente tóxicos em micro-organismos, podendo ter influência sobre organismos diminuindo a biodiversidade das comunidades ambientais naturais. Na literatura, destaca-se poucos métodos para a degradação deste fármaco (CHANGANAQUI et al., 2018; WOJCIESZYNSKA et al., 2014). É necessário o desenvolvimento de novas estratégias para o alcance deste objetivo, uma vez que o processo de lixiviação do naproxeno não é obtida

completamente, pois são obtidos produtos secundários que também apresentam riscos ambientais.

Nessa perspectiva, o uso de fotocatalise e/ou foto-eletrocatalise vem se tornando uma estratégia interessante para aplicações no processo de degradação ou remoção de poluentes orgânicos. Tais métodos fazem uso da energia luminosa natural ou artificial em escala laboratorial. Neste trabalho, fez-se uso de sistemas foto-eletrocatalíticos baseados em semicondutores como dióxido de titânio e sulfeto de cádmio para degradar a molécula de naproxeno. A escolha destes materiais para o desenvolvimento dos fotoanodos está relacionada ao fato destes possuírem propriedades morfológicas e estruturais diferenciadas que são fundamentais para processos eficientes fotocatalíticos e foto-eletrocatalíticos.

## **CAPÍTULO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **1.1 Contaminantes emergentes**

Atualmente, o crescimento populacional eleva as discussões políticas, científicas e tecnológicas quanto ao acesso à água para todas as finalidades humanas, no qual a qualidade deste recurso está cada vez mais comprometida com a saúde e bem estar do homem moderno (FONTENELE et al., 2010). Este fator está relacionado com a preservação dos ecossistemas, segurança alimentar, saúde humana, melhora econômica das comunidades e independentemente das ações tomadas para a preservação da água, há a tendência de aumento de águas residuárias contaminadas que são diretamente introduzidas no meio ambiente, acarretando um processo de contaminação química por diferentes classes de poluentes (AGARWAL, 2005; GORITO et al., 2017; SU et al., 2017).

Tendo em vista o perfil da atual sociedade globalizada, a demanda por água se torna cada vez mais frequente, uma vez justificando a luta mundial contra a escassez desse recurso. Muitas ações são tomadas continuamente para o desenvolvimento de métodos alternativos para a recuperação de águas residuárias utilizadas no setor industrial, tornando esta água reutilizável para outros meios. Contudo, ainda não é possível torná-la potável e acessível ao consumo humano direto, mas pode ser utilizada no setor agrícola que faz uso da água em grande escala, comparado com outros meios de produção (NGUYEN et al., 2020).

Nessa perspectiva, é necessário que haja mudanças e adaptações em nível global que privilegiem condições ambientais cada vez mais sustentáveis. Para isso, utilizar medidas ambientalmente amigáveis e mais eficazes para o gerenciamento desse recurso torna-se importantíssimo. Para isso é fundamental que o pensamento ou políticas sociais de cunho industrial e econômica possibilitem o acesso à água ao maior número de pessoas, atendendo as

comunidades carentes. Tais medidas são imprescindíveis para países em desenvolvimento que possuem perfis economicamente deficitários e que não possuem tecnologias para transformar o sistema de tratamento convencional de esgoto em condições mais sustentáveis (CHERNICHARO et al., 2018; CHOFREH et al., 2019; VASSALLE et al., 2020). Assim, a importância em aderir à prática de reutilização da água residual resulta em vantagens tanto para a segurança do meio ambiente como em termos econômicos de um país que vive condições limitadas de disponibilidade hídrica, uma vez que se torna menor o índice de poluição e há maior volume de água para sistema de irrigação, favorecendo os meios de produção agrícola, sendo que mais de 70 % da água mundial é usada para este fim (VERGINE et al., 2017; NORTON-BRANDÃO et al., 2013).

Existem diversas formas de poluição da água que ocorrem por meio da inserção de substâncias nos corpos hídricos, que afetam a qualidade de vida humana e ambiental. Tais substâncias químicas, em sua maioria, produtos tóxicos, são danosos ao meio ambiente e podem interferir no funcionamento natural de ecossistemas. Para definir se uma substância polui o meio (aquático, solos ou ar), é necessário que compreendamos como esta substância entra e se distribui/dissemina em determinada área. Além disso, quais as interações que estas substâncias terão diante dos organismos presentes no campo de inserção (NATHANSON, 2018; SCHWARZENBACH et al., 2006; ALHARBI et al., 2018).

Com isso, alguns parâmetros devem ser avaliados para estabelecer um padrão de qualidade da água para reuso em sistemas de irrigação, como a salinidade, patogenicidade, nutrientes e metais pesados, uma vez que esses parâmetros são considerados primordiais para a saúde humana. Porém, além desses fatores, ainda existem outros compostos presentes no meio ambiente que não são removidos durante os procedimentos de tratamento da água. Estes compostos podem ser denominados contaminantes emergentes que também

podem causar efeitos nocivos na saúde humana, tornando-se um ponto de partida fundamental para o desenvolvimento de tecnologias terciárias para melhorar a eficiência do tratamento das redes desse recurso natural (NORTON-BRANDÃO et al., 2013). Os poluentes emergentes, até então, foram classificados em 16 grupos, no qual abrangem substâncias presentes em toxinas de algas, agentes antiespuma, complexantes, antioxidantes, detergentes, subprodutos de desinfecção, plastificantes, retardadores de chama, fragrâncias, aditivos para gasolina, nanopartículas diversas, substâncias perfluoroalquiladas, produtos para cuidado pessoal, produtos farmacêuticos, pesticidas e anticorrosivos (TEODOSIU et al., 2018). O problema com a contaminação de matrizes de água com produtos classificados como poluentes emergentes não é um evento ambientalmente recente, pois já ocorre há várias décadas e torna-se cada vez mais frequente, através da evolução tecnológica e industrial, sendo proporcional ao aumento populacional frente ao setor industrial, dos quais pode-se citar: têxtil, petroquímico, farmacêutico, setor agrícola e outras empresas que descartam, por diferentes fontes de liberação, produtos orgânicos e inorgânicos de diferentes propriedades físico-químicas (PHILLIP et al., 2018; AKSU, 2005). Dessa forma, quando são liberados nas diversas esferas ambientais podem bioacumular-se e causar efeitos em longo prazo a saúde animal. Tal persistência ambiental de um composto orgânico é entendida como a capacidade de resistir ao meio frente a processos de degradação, transporte no meio em que se encontra (água, solo e ar) e o processo de sedimentação para outro meio (KHAN et al., 2020; LI et al., 2019).

Nesse contexto, os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) são definidos como substâncias químicas persistentes no meio ambiente que se acumulam através de cadeias alimentares, provocando efeitos negativos à saúde humana e ambiental, cada substância exposta ao meio ambiente possui propriedades distintas e diversas classificações, podendo persistir por mais de 100 anos, mesmo em baixas concentrações ( $\text{ng L}^{-1}$ ), devido à dificuldade de biodegradação

ou fotodegradação natural desses compostos (BOER e FIEDLER, 2013; PENG et al., 2018; AKERDI e BAHRAMI, 2019; LI et al., 2019).

Atualmente, não existem regulamentações, (aplicável e estabelecida) tanto nacional como internacional, que estabeleça condições para a presença de contaminantes emergentes (exceto, para alguns tipos de pesticidas (VELA et al., 2019; COMISSÃO EUROPEIA., 2009; MANCHA et al., 2017; STUART et al., 2012)) em águas subterrâneas ou superficiais. Contudo, ressalta-se os níveis mínimos de concentração para um determinado poluente. Neste contexto, observa-se que existe um crescimento no número de pesquisas, na comunidade científica, nas duas últimas décadas para identificar novas substâncias que possam colocar em risco tanto a saúde humana como ambiental. Este fato tornou-se preocupante para agências europeias e norte-americanas que não podem financiar programas para o monitoramento em longo prazo para milhares de substâncias poluentes classificadas como ambientalmente persistente. Isto se deve pela alta demanda de recursos financeiros para remover tais compostos, já que países considerados economicamente ricos devem manter a preservação do meio ambiente. Porém tais estratégias podem ser consideradas gastos sem geração de lucros, por isso, algumas substâncias são consideradas inicialmente prioritárias (LOPEZ et al., 2015; JURADO et al., 2012). Esta ação é considerada ainda inviável não somente para países desenvolvidos que possuem boas instalações tecnológicas para tratar água por métodos convencionais (esterilização por radiação UV, formação de lodos ativados e/ou tratamento anaeróbios), mas esta ação também é inviável, principalmente, para países emergentes que ainda trabalham políticas de inserção desses métodos para atender as expectativas lançadas por meio da legislação para tratamento convencional de esgoto gerado, como o Brasil (BRASIL, 2010).

### 1.1.1 Produtos Farmacêuticos

Para a maioria dos poluentes emergentes, principalmente os produtos de origem farmacêutica, existem poucos relatos sobre os possíveis danos ecológicos e quais os níveis de concentrações que são considerados de alto risco. São poucos os métodos oficiais para a remoção de tais compostos nos sistemas de tratamento de água, como exemplo: o método biológico que usa o processo de lodo ativado, mas apresenta baixa remoção da matéria orgânica (YANG et al., 2017; BEHERA et al., 2011)). Outra alternativa seria a implementação de técnicas para a quantificação (indica-se aqui detecção e determinação) de poluentes ambientais, estudos que ainda se encontram em desenvolvimento, bem como o fornecimento de dados acerca do destino, transporte e toxicidade para determinar os poluentes alvos mais importantes. (DONG et al., 2013; KANAKARAJU et al., 2018).

A indústria farmacêutica representa um setor globalizado por empresas multinacionais que envolvem atividades comerciais em diversos países (MORGENTHALER et al., 2008). Tal ramo industrial considera, como em todos os ramos, a maximização de lucros, e em muitos casos desconsideram o custo com o tratamento efetivo de seus efluentes que podem ser excessivamente descartados em meio aquático de forma direta ou indiretamente (LI et al., 2019).

A exposição para esses compostos no meio ambiente é sugerida por várias abordagens (GINEBREDÁ et al., 2010), podendo ser inseridos no meio ambiente por muitas vias (PAL et al., 2010; LE-MINH et al., 2010), tais como: liberação em águas superficiais; contaminação de solos através do descarte de medicamentos à céu aberto e lavagem de instalações agropecuárias. Existem outros caminhos de contaminação que podem ser distintos dependendo dos métodos e regulamentação de cada país, ou até mesmo, a forma como esses medicamentos estão expostos e como a persistência ambiental varia de acordo a área geográfica (ALISTAIR et al., 2012; KOOKANA et al., 2014). Dentre os diversos fatores que influenciam a entrada de produtos farmacêuticos no meio

ambiente, destacam-se alguns fundamentais que estão interligados para este fim: o aumento da população e demografia, acessos aos sistemas de saúde, desenvolvimento do setor manufatureiro, meios de sistemas de tratamento de água, esgotos e características das fontes ecológicas receptoras dos medicamentos (KOOKANA et al., 2014).

Diante disso, vários estudos têm sido relatados com o objetivo de desenvolver metodologias para a quantificação de compostos orgânicos liberados, no qual um dos principais desafios encontrados nesse campo de pesquisa é determinar as concentrações dessas substâncias nas matrizes ambientais. Tal análise, permitiria a avaliação do risco ambiental, pois envolvem estratégias de identificação do meio em que o poluente tende a se particionar ambientalmente, como ar, água, solo, sedimentos, sedimentos em suspensão, biota e aerossóis. Assim, diversas são as abordagens que são utilizadas para prescrever níveis de concentração ou fatores de diluição que não apresentam riscos significativos para a segurança ambiental (MACKAY, 2001).

Tendo conhecimento da concentração de um poluente no meio aquático, tem-se considerado modelagens que utilizam o fator de diluição (razão entre o volume de água doce disponível e a descarga de esgoto doméstico) como uma estratégia para eliminá-los de um determinado meio (rios, por exemplo). Isto ocorre por meio do aumento da vazão, que é defendida em alguns estudos (KELLER et al., 2013). Tal modelo divide opiniões na literatura sobre o método ser ineficiente para avaliar o risco desses compostos baseado apenas em níveis máximos ou mínimos de concentração.

Com isso, esse argumento é avaliado como um paradigma, pois algumas suposições negligenciam situações em que produtos farmacêuticos estão sob processos de decomposição e/ou cinética de metabolização rápida: fotólise e sorção. Além disso, esses compostos, biologicamente ativos, em baixas concentrações no meio particionado não podem ser presumidos como substâncias sem riscos ou inertes, pois há interrupção de funções biológicas,

como a reprodução ou o crescimento das espécies quando expostas a tais produtos (LINDIM et al., 2019; BAGNIS et al., 2019; FENT et al., 2005).

Além de a concentração ser um fator importante para a avaliação de compostos orgânicos ambientalmente tóxicos, vale ressaltar que condições ambientais abióticas favorecem a transformação desses compostos com a influência de variação de temperatura, composição do solo, intensidade da luz solar, comprimento de onda de absorção, salinidade e pH. Geralmente, bactérias e fungos são os meios de mineralização dessas moléculas em sais inorgânicos, dióxido de carbono e água (FATTA-KASSINOS et al., 2011).

Com isso, diversos produtos farmacêuticos, por si só, dispersos em um compartimento ambiental não apresentam riscos ecotoxicológicos (ESCHER et al., 2011; BARBOSA et al., 2016). Entretanto, os organismos nunca estão expostos à somente um tipo de substância química, pois muitos medicamentos concentram-se em uma mistura complexa coexistindo em um mesmo espaço, no qual estão ocorrendo diversos processos reativos que originam efeitos potencialmente tóxicos (ALTENBURGER et al., 2004; GRILLA et al., 2019).

Nesse contexto, a legislação europeia (*Directive 2008/105/CE*) exige a tomada de decisões e medidas específicas para 45 substâncias prioritárias dentro do grupo dos contaminantes emergentes que possuem alta incidência em águas residuárias, tendo em vista o grande número de substâncias classificadas como contaminantes emergentes, os prioritários são caracterizados por alta toxicidade, alta persistência ambiental e alta hidrofobicidade (MARTÍ et al., 2011; SÁNCHEZ-AVILA et al., 2009; VYSTAVNA et al., 2018).

Dessa forma, a Diretiva-Quadro da Água, (*Water Framework Directive, WFD*) é a principal política europeia atual que sustenta e estabelece estratégias para combater a entrada de poluentes químicos ambientalmente perigosos, tais como: metais, biocidas, hidrocarbonetos, poliaromáticos e substâncias cloradas. Todavia, muitos contaminantes emergentes, como medicamentos, ainda não são completamente regulamentados e controlados em vias ambientais, apenas alguns

antibióticos, betabloqueadores, tranquilizantes, contraceptivos e reguladores lipídicos apresentam prioridades dentro da classe de produtos farmacêuticos (MUÑOZ et al., 2008).

Nessa perspectiva, a *Water Framework Directive*, foi estabelecida há 20 anos em países desenvolvidos da Europa, com o objetivo de propiciar o gerenciamento tecnológico e aprimoramento de condições para estabelecer padrões de qualidade de águas em diferentes compartimentos ambientais, uma vez que toda região europeia assegura a liberação de água em ecossistemas, com um bom status de tratamento. Então, a política de padrão de qualidade da água tem se mostrado cada vez mais eficaz como uma estratégia de controle da água em bacias hidrográficas (SU et al., 2017).

### ***1.1.2 Anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs)***

Os medicamentos anti-inflamatórios são comumente utilizados em larga escala em todo o mundo sem prescrição médica. Têm como objetivo aliviar a dor e infecção em condições pós-operatórias ou em doenças que afetam a articulação, podendo agir biologicamente como anti-inflamatórios, analgésicos e antipiréticos (MODI et al., 2012; MLUNGUZA et al., 2019). A maioria desses compostos não é completamente metabolizada pelo organismo humano, sendo excretada em sua forma ativa (não metabolizada) podendo interagir com o meio ambiente provocando efeitos colaterais, em longo prazo, em microrganismos, fauna e flora. Atualmente, as estações de tratamento de água não estão completamente preparadas para a remoção eficiente desses produtos (principalmente no Brasil), uma vez que apenas substâncias consideradas de fácil biodegradação, tais como as que contêm nitrogênio, fósforo e carbono, cujos níveis de concentrações específicos são removíveis. Entretanto, muitos produtos farmacêuticos, mesmo que possuam em sua estrutura molecular os átomos de nitrogênio, fósforo e carbono, apresentam grandes variações em suas propriedades físico-químicas (solubilidade, volatilidade, características

adsorptivas, adsorptividade molar, polaridade e estabilidade térmica, dentre outras) que dificulta a degradação natural desses compostos. Estas propriedades variam intensamente e de maneira diferente para medicamentos, dificultando assim a remoção desses compostos em sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto (VERLLICCHI et al., 2012; KERMIA et al., 2016).

Nos dias atuais, a maioria dos estudos relacionados à poluição ambiental por contaminantes emergentes estão concentrados em alguns países, dos quais podemos citar: Estados Unidos, Canadá, Espanha, Itália, Alemanha, França, Inglaterra, China, Japão, Índia e Austrália (segundo um levantamento realizado na base de dados Web Of Science, 2020). Estes países são os que mais reportam estudos e desenvolvem pesquisas que envolvam essa problemática ambiental. Na América Latina, somente o Brasil contribui significativamente em relação aos demais países dessa região, correspondendo a aproximadamente 5 % dos estudos comparados aos demais países supracitados (WEB OF SCIENCE, 2020).

Dentro desta perspectiva, além de não haver uma legislação abrangente e atuante para denominar compostos químicos/farmacêuticos como contaminantes emergentes é necessário basear-se em alguns fatores: grande consumo destes produtos no contexto mundial; ser frequentemente detectado em águas residuárias; apresentar algum risco em potencial para os ecossistemas e saúde humana; bem como a disponibilidade de dados analíticos (TRAN et al., 2018; CAGNETTA et al., 2016). Os anti-inflamatórios não esteroidais apresentam todos os fatores anteriormente citados. Por ser uma das classes de medicamentos mais utilizadas no mundo, frequentemente muitas pesquisas visam o estudo de detecção desses compostos em várias regiões do nosso planeta. Os principais tipos de fármacos estudados são: acetaminofeno (paracetamol), diclofenaco, fenoprofeno, ibuprofeno, indometacina, cetoprofeno, naproxeno, dentre outros de igual semelhança. A indicação para estes medicamentos é por possuírem um

alto padrão de uso para diversos fins relacionados a problemas clínicos como: alívio da dor, inchaço, febre, resfriado e gripe (TRAN et al., 2018).

## **1.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

Atualmente, os procedimentos adotados para tratamento de águas residuárias tornaram-se questionáveis, pois muitas lacunas e dúvidas ainda necessitam ser respondidas, principalmente no que diz respeito à eficiência do descarte das substâncias no meio ambiente, o desenvolvimento de novas tecnologias, e como novas ferramentas podem ser introduzidas ou acopladas aos métodos convencionais de tratamento de efluentes e águas. Assim, é necessário e fundamental que novas pesquisas sejam feitas visando aprimorar/adequar os métodos que melhorem a qualidade da água. Espera-se que, com o decorrer dos anos novas leis e regulamentações ambientais sejam inseridas, a fim de controlar e/ou diminuir danos em nossos ecossistemas. Todos estes efeitos nocivos ao meio ambiente, que são decorrentes do descarte indiscriminado de contaminantes e são provocados pelos cidadãos de todo o mundo, principalmente os produzidos no setor industrial, necessitam de novas tecnologias de descontaminação, que não são mais atendidas pelos métodos convencionais de tratamento. Nesta ótica, os novos métodos implementados são denominados de processos de oxidação avançada (DEWIL et al., 2017; MIKLOS et al., 2018; IKE et al., 2019).

Acredita-se, que até então, o tratamento biológico é o método mais promissor considerando a eficiência na taxa de degradação de micropoluentes. Porém, a biodegradação é um processo lento, não remove suficientemente o carbono orgânico quando o poluente está em altas concentrações, o que torna necessário a busca por um método que apresente maior eficiência econômica e ambiental, uma vez que o processo biológico é muito sensível em diversos meios ambientais (ZANGENEH et al., 2015; POPAT et al., 2019). Nessa perspectiva, a mineralização de poluentes orgânicos exige tecnologias que vão além de procedimentos biológicos, uma vez que processos de adsorção, técnicas

de decapagem, oxidação e redução química são caminhos que destroem determinadas moléculas resultando em matéria inorgânica, que em sua maioria, não podem apresentar efeitos potencialmente agressivo ao meio ambiente aquático (ANDREOZZI et al., 1999; POPAT et al., 2019).

Os métodos de oxidação avançada são métodos terciários de tratamento de estações de água e efluentes que têm como base o uso de fortes agentes oxidantes. Os principais reagentes gerados em meio aquoso são radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ), superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), dentre outros. Tais métodos podem ser classificados de acordo com a matriz que leva à formação de radicais hidroxilas no sistema, podendo ser gerado por ativação de peróxido de hidrogênio no processo Fenton, Eletro-Fenton, Foto-eletro-Fenton, radiação UV, oxidação anódica, foto-eletroquímico, entre outros métodos que objetivam melhorar a eficiência dos tratamentos físico-químicos e biológicos na remoção de poluentes orgânicos (WANG e WANG, 2018; MIKLOS et al., 2018; BABU et al., 2019; MAZIVILA et al., 2019; WANG e ZHUAN, 2020; MORADI et al., 2020).

### **1.2.1 Fotocatálise e Foto-eletrocatalise**

A fotocatálise homogênea (catalisador suspenso em um meio aquoso) e heterogênea (catalisador imobilizado em um suporte) são processos físico-químicos que se caracterizam como um conceito emergente que é muito investigado e possui diversas aplicações tecnológicas. A utilização da catálise heterogênea é reconhecida em processos de remoção de poluentes orgânicos em matrizes de águas residuárias, no qual utiliza-se de uma gama de materiais semicondutores. Materiais estes que absorvem radiação do espectro eletromagnético na região do visível, dentre os quais podemos citar os semicondutores baseados em bismuto que têm sido aplicados em fotocatálise, como  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{CrO}_6$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiPO}_4$  e  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ , (PRADO et al., 2020; Li et al., 2020; MENG e ZHANG, 2016; MENG et al., 2017).

Existem também, outros materiais que absorvem energia de radiação ultravioleta, dos quais destacam-se o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  (MAMUN et al., 2019; GAYATHRI et al., 2019).

A utilização da fotocatalise e sua eficiência estão diretamente relacionadas ao mecanismo reacional e ao espectro luminoso. Este mecanismo é desencadeado quando o absorvedor de luz alcança uma excitação eletrônica suficiente, dada pela absorção de uma quantidade maior que aquela relacionada com o *band gap* do material, necessária para a geração do par elétron/buraco (éxcitons), que resulta em recombinações (elétron com buraco) ou na formação dos principais reagentes oxidantes, os radicais  $\bullet\text{OH}$  e  $\bullet\text{O}_2^-$ . Tal mecanismo apresenta diversas vantagens (como a possibilidade de acoplamento com outros processos) e desvantagens (que leva à formação de subprodutos inevitável no sistema, favorecendo apenas a quebra de moléculas e não a transformação dos compostos orgânicos em matéria inorgânica.), no qual a avaliação destas vantagens vai indicar seu uso. (DÍEZ et al., 2018; DIAZ-ÂNGULO et al., 2019; SAKTHIVEL et al., 2019).

Considerando o contexto sustentável ao usar procedimentos que envolvem a fotocatalise é necessário avaliar a viabilidade técnica e econômica para aplicação em larga escala. Um dos principais problemas é superar as limitações relacionadas à transferência de fótons e massa tanto em fotocatalise homogênea como na heterogênea, uma vez que quando o catalisador é usado em suspensão, o processo fotoquímico pode ser mais reativo, porém, processos de pós-separação é um desafio a ser superado. Já com catalisadores imobilizados em suporte, quando ajustados de forma cuidadosa e mantendo suas propriedades físico-químicas em condições ideais (i.e., morfologia do material, espessuras de filmes adequadas e posicionamento do material no reservatório) pode ser tão reativo quanto à fotocatalise homogênea, além de poder aumentar a eficiência do método catalítico (SUNDAR e KANMANI, 2020).

Nas últimas décadas os processos fotocatalíticos tornaram-se amplamente estudados visando aplicações na degradação de poluentes ambientais e na produção de energia limpa, na qual a energia solar é convertida em energia química por meio do armazenamento, por exemplo, do hidrogênio, o que pode ser considerado uma abordagem ambientalmente amigável (KARTHIKEYAN et al., 2020).

Ademais, a fotocatalise ocorre via irradiação de energia luminosa promovendo reações que envolvem transferência de elétrons. Tal mecanismo de transferência eletrônica pode induzir a formação de espécies radicalares, que podem ser utilizadas, por exemplo, na quebra homolítica da molécula de água, produzindo oxigênio e hidrogênio. Outros exemplos seriam o ataque radicalar em moléculas de poluentes que se encontra no meio ambiente, a conversão de dióxido de carbono em hidrocarbonetos como fontes de combustíveis, dentre outros (SHWETHARANI et al., 2019).

Nesta temática, materiais como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) são muito utilizados em processos fotocatalíticos. Isto se deve ao fato destes óxidos possuírem propriedades físicas e químicas mais adequadas em relação a outros materiais semicondutores, das quais podemos citar a diversidade estrutural que pode ser obtida em filmes finos desde nano-esferas a nanotubos por possuírem estabilidade térmica e química considerável (ZANGENEH et al., 2015). Porém, esses óxidos ainda não possuem o perfil esperado para superar as demandas da técnica fotocatalítica, pois muitas propriedades desses materiais podem influenciar na diminuição da eficiência fotocatalítica. Destas propriedades, podem ser citadas a área superficial, porosidade, morfologia e carga superficial. Estes aspectos são fundamentais para garantir uma resposta predeterminante no processo fotocatalítico (SAKTHIVEL et al., 2019).

Assim, diversos parâmetros da configuração do sistema fotoquímico influenciam no desempenho do processo. Quando se trata de um catalisador

imobilizado, pode existir diminuição dos sítios catalíticos do semicondutor acarretados por problemas na liberação ou adsorção de gases dissolvidos, principalmente oxigênio. Existe também a influência da intensidade da luz incidente, tipo e concentração do poluente, carga formal do catalisador, tempo de exposição do poluente à irradiação, fluxo de ar, temperatura e pH, uma vez que essas condições se diferem continuamente quando se trata de diferentes moléculas orgânicas e diferentes materiais com características semicondutoras (SUNDAR e KANMANI, 2020).

A fotocatalise mediada por semicondutores para a remoção de poluentes orgânicos é baseada no conceito da quebra homolítica da molécula de água por um processo fotocatalítico ou foto-eletrocatalítico, tendo como um dos produtos o gás oxigênio. Este processo envolve um mecanismo de absorção de fótons pelo fotocatalisador. Estes fótons, se possuírem energia igual ou maior que o *band gap* do semicondutor, colidem com os orbitais do material dos quais, possibilitando a excitação dos elétrons da banda de valência para povoar a banda de condução ( $e_{cb}^-$ ) e formando buracos de cargas positivas na banda de menor nível energético ( $h_{vb}^+$ ), que ficam dispostos na superfície do absorvedor de luz, como apresentado na Eq.1.



As moléculas de água adsorvidas reagem com os  $h_{vb}^+$  promovendo a formação dos radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), como apresentado na Eq. 2. Considerando que os buracos são considerados espécies oxidantes fortes, enquanto os elétrons são espécies redutoras (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017).



Além disso, as moléculas de oxigênio molecular presentes no meio podem provocar a formação de radicais aniônicos do tipo superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), através da reação do oxigênio com pares de elétrons, uma vez que, além das moléculas de  $\text{O}_2$ , esses radicais também são ativados na superfície do semicondutor (DAGHRIR et al., 2012), como mostrado na Eq. 3.



Um sistema eletroquímico fabricado, com material semicondutor, por exemplo, um fotoanodo, quando é polarizado em um determinado valor de potencial, os radicais hidroxilas podem favorecer duas vias de oxidação de moléculas orgânicas poluentes, como apresentado nas equações 4 e 5. Pode ocorrer uma reação entre o poluente e o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) formando um produto radicalar (Poluente $\bullet$ ). Este produto formado (Poluente $\bullet$ ) pode reagir com  $\text{O}_2$  promovendo a oxidação química da molécula.



Sabe-se que o elétron excitado é uma espécie que não possui estabilidade para permanecer na banda de condução por longos períodos. Como o meio reacional é povoado de espécies redox e a própria superfície do fotocatalisador possui uma grande concentração de buracos, pode ocorrer o retorno do elétron para a banda de valência, mesmo com o radical hidroxila já formado. Este processo de recombinação entre os portadores de cargas dissipa a energia interna na forma de calor, fazendo com que o material diminua sua eficiência. (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017; DAGHRIR et al., 2012). O processo de recombinação pode ser apresentado nas equações 6 e 7.



Dentro dos processos de oxidação avançada, o método eletroquímico apresenta-se como uma alternativa para a degradação de poluentes orgânicos, pois possui compatibilidade com o meio ambiente, alta capacidade catalítica, não apresenta fontes de poluição secundária, aplicável em pequenos volumes, são considerados de fácil operação e frequentemente estes processos operam em condições químicas moderadas (OTURAN, 2018).

Dentre a classe dos processos de oxidação avançada que utilizam métodos eletroquímicos, encontram-se várias configurações e acoplamento destes ao sistema de tratamento de água residual. Os métodos mais utilizados são a oxidação anódica (CAVALCANTI et al., 2013; NIDHEESH et al., 2018), Eletro-Fenton (POPAT et al., 2019), peroxi-coagulação (NORDIN et al., 2020), bio-eletro-Fenton (VARGAS et al., 2016), eletro-peroxone (YANG et al., 2018), UV/Eletro-oxidação, entre outros. Um ponto fundamental é que estes métodos consideram o elétron como o principal reagente da reação. Dessa forma, os métodos eletroquímicos podem ser utilizados para a oxidação de compostos xenobióticos, por meio da geração de radical hidroxila, considerando que estas são espécies extremamente reativas, que oxidam muitas moléculas orgânicas, cujas constantes de velocidade podem variar de  $10^{-6}$  a  $10^{-9} \text{ s}^{-1}$  (HOIGNÉ e BADER, 1983; ANDREOZZI et al., 1999). O radical hidroxila possui um potencial padrão de oxidação  $E^\circ = + 2,80 \text{ V}$ , o que viabiliza a degradação completa ou parcial de espécies poluentes, geralmente moléculas orgânicas, que produzirão compostos inorgânicos, água e demais subprodutos com menor teor de toxicidade para os organismos aquáticos (GUELFY et al., 2019; CAVALCANTI et al., 2013; ANDREOZZI et al., 1999).

Em virtude das desvantagens apresentadas na fotocatalise, principalmente as relacionadas à recombinação dos transportadores de cargas, são propostos métodos que visam superar essas limitações através da combinação com outras técnicas. Neste cenário, o acoplamento da fotocatalise com um processo eletroquímico, ou seja, um sistema foto-eletrocatalítico torna-se mais eficiente para este objetivo. Isto se deve ao fato de que o par elétron/buraco (éxcitons) gerado sob radiação luminosa são mantidos separados quando há a aplicação de um campo elétrico. Por exemplo, em um sistema anódico os elétrons são dispostos no cátodo, enquanto os buracos acumulam-se na superfície do material foto-absorvedor de luz. Nesta região interfacial pode ocorrer a oxidação da molécula de água por meio das vacâncias ( $h^+$ ), enquanto no cátodo serão favorecidas as reações de redução, como a redução de prótons em gás hidrogênio e oxigênio em radicais superóxidos, conforme representado na Figura 1 (MENG e ZHANG, 2018; WANG et al., 2020).

Uma informação importante que pode ser obtida de um sistema foto-eletrocatalítico é a estimativa da taxa de degradação de moléculas orgânicas. Este cálculo é realizado através da constante cinética provenientes das curvas de decaimento, cuja finalidade é avaliar a eficiência do processo de degradação.

Desta forma, é considerado que o acoplamento da oxidação anódica ao processo de fotocatalise melhora a determinação dos valores com mais precisão por manter as cargas separadas por maior tempo. Se considerarmos só um processo fotocatalítico existirá a formação de elétrons e buracos, que são responsáveis pelas reações redox já discutidas, (oxidação da água e redução de prótons). Contudo, se o processo de recombinação (par elétron-buraco) for facilitado obtém-se a constante de velocidade da reação,  $k_{redox}$ . Entretanto, também há a constante de velocidade de recombinação ( $k_{recombinação}$ ) em conjunto com  $k_{redox}$ , que influi diretamente no efeito da velocidade reacional, pode ser mais facilmente obtido quando utiliza-se parâmetros eletroquímicos para a minimização de processos de recombinação de portadores de cargas. A

informação proveniente das medidas eletroquímicas geralmente aumenta a linearidade dos pontos da curva cinética com melhor índice de correlação (OTHANI, 2010).

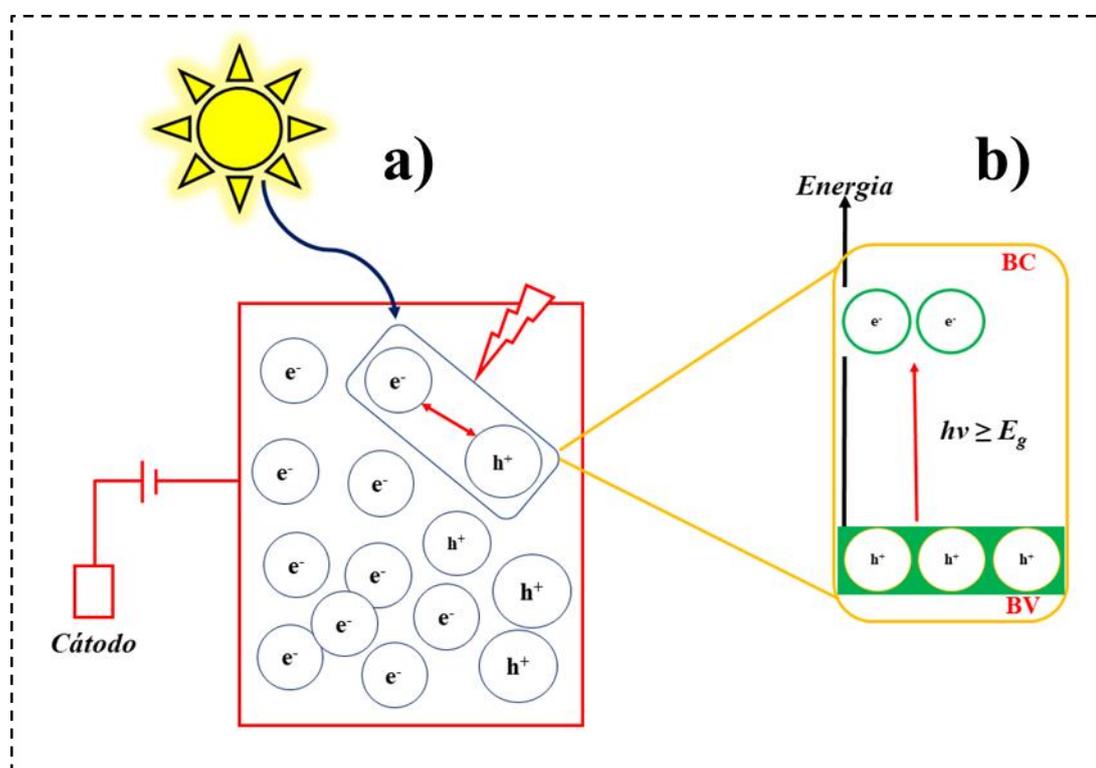


FIGURA 1: Representação da separação de cargas entre as bandas de um semicondutor em fotocatalise ligado a um circuito externo. Em a) um semicondutor é ativado com emissão de fótons e em b) as cargas formadas são separadas da banda de condução e valência quando se aplica um potencial químico. Adaptada de *Catalysis Today* **2018**, 315; doi: 10.1016/j.cattod.2018.03.015.

A degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso usando sistemas foto-eletrocatalíticos ou outros processos de oxidação avançada, que são mediados pelas propriedades eletro/eletrônicas do material semicondutor, depende de várias condições operacionais, das quais podemos citar: a concentração da espécie adsorvida na superfície do semicondutor, a natureza química do eletrólito de suporte, a densidade de corrente ou o potencial aplicado ao eletrodo, a taxa de agitação mecânica do sistema, a vazão para sistemas

hidrodinâmicos, temperatura e pH (MOREIRA et al., 2017). Esses fatores são importantes na degradação de moléculas orgânicas quando se deseja calcular constantes cinéticas ou ordem reacionais, uma vez que o efeito da concentração para todos os EPOAs está relacionado com o tempo de degradação. Quanto maior a concentração da substância a ser degradada, maior será o tempo necessário para removê-la, outro fator a ser considerado é se a matriz do meio da amostra leva à formação de espécies secundárias. Trabalhar em altas concentrações pode favorecer a inibição destas espécies no meio, pois quanto maior a concentração inicial do poluente, maior será a taxa de colisão entre as espécies reativas, o que possibilita o aumento na taxa de remoção do poluente quando comparado em concentrações menores. Entretanto, experimentalmente, pode provocar alterações na ordem de reação (MOREIRA et al., 2017; MOREIRA et al., 2015; HAMZA et al., 2009).

É relatado na literatura uma série de eletrólitos que melhoram a cinética da reação, por permitirem a homogeneidade do fluxo de corrente elétrica. Isto se deve pelo fato dos íons que compõem o eletrólito também poderem atuar como oxidantes fortes. Dentre estes eletrólitos podemos citar o sulfato de sódio; cloreto de sódio; cloreto de potássio; perclorato de sódio; nitrato de sódio; carbonato de sódio (CHIANG et al., 1995; MOREIRA et al., 2017; BURGOS-CASTILLO et al., 2018; DE LAAT et al., 2004; THIAM et al., 2014). A presença desses íons no meio pode gerar resultados mais eficientes. Um exemplo é a utilização de eletrólito que contém íons sulfato (reagentes específicos). O radical  $\text{SO}_4$ , formado no meio reacional, pode ter características de degradação semelhantes aos radicais hidroxilas. É reportado que os radicais  $\text{SO}_4$  possuem maior tempo de meia-vida quando comparado ao radical hidroxila ( $t_{1/2} \text{OH}^\bullet = 1 \mu\text{s}$  e  $t_{1/2} \text{SO}_4^\bullet = 30$  a  $40 \mu\text{s}$ ). A faixa de pH de trabalho também é mais ampla quando utiliza-se eletrólito a base de sulfato. Os radicais sulfato podem ser formados na faixa de pH que varia de 2,0 a 8,0, uma vez que  $\bullet\text{OH}$  é mais

facilmente produzido em meio ácido (XIE et al., 2018; MATTA et al., 2011; XIAO et al., 2020).

### 1.3 Semicondutores

Em eletroquímica, o uso de eletrodos baseados em materiais semicondutores é um marco na história desta área. Por muito tempo os semicondutores eram usados somente como uma fonte ou um receptor de elétrons originados de um material condutor que apresentava baixa resistividade. As propriedades eletrônicas eram atribuídas apenas à superfície condutora, mesmo sabendo da influência eletrônica em uma reação de oxirredução. Todavia, a eletroquímica, hoje, apresenta-se como uma área que foi impactada com a evolução do conhecimento sobre materiais semicondutores, estes tornaram-se mais explorados e conseqüentemente, consolidam o intercâmbio entre físicos, eletroquímicos e fotoquímicos em bases que envolvem investigações desde estudos sobre a dupla camada elétrica, à excitação eletrônica e reatividade (GERISCHER, 1990).

Em termos de definições, um material semicondutor se diferencia de um metal condutor em suas estruturas eletrônicas. No condutor, a sobreposição de orbitais atômicos se caracterizam por níveis contínuos que são semipreenchidos por elétrons. Os níveis de energia vazios e mais elevados são facilmente preenchidos, por exemplo, por perturbação térmica. Os metais podem ter maior movimentação eletrônica que resultam em distintas propriedades, como condutividade. Nos semicondutores, a sobreposição atômica origina dois sistemas de energias distintas, no qual a estrutura é dividida em bandas de valência e condução. A zero Kelvin a banda de valência possui ocupação eletrônica completa, enquanto a banda de maior energia (condução) apresenta-se vazia (HAMNETT, 1998). Além disso, essas bandas são separadas, energeticamente, por uma lacuna denominada de *band gap*, que é determinante para conhecer e gerar a condutividade do material. A movimentação das cargas

em um semicondutor só pode ser realizada se elétrons forem excitados da banda de valência para a de condução. Este fenômeno gera buracos na banda de valência e aumenta a mobilidade entre espécies na estrutura (PLIETH, 2008).

Nessa perspectiva, existem muitas pesquisas sobre materiais semicondutores. Uma das principais pesquisas visa o estudo das propriedades fotocatalíticas destes materiais que objetivam estratégias sustentáveis e/ou induzidas por luz visível para a transformação da energia solar em energia química. Outro ponto é para a utilização em pesquisas relacionadas à poluição ambiental, enriquecendo o conceito de química verde.

A maioria dos semicondutores utilizados para esses propósitos são a base de óxidos metálicos, calcogenetos metálicos e nitretos (YANG et al., 2013; NI et al., 2017). Porém, a aplicação desses materiais em processos fotocatalíticos ainda se resume somente a projetos pilotos, devido a uma série de problemas que estes materiais semicondutores apresentam, como: estabilidade térmica variável, instabilidade em meios aquosos e facilidade nos processos de recombinação dos pares elétron/buraco. Tais fatores diminuem a eficiência quântica do sistema acarretando a diminuição na eficiência de degradação ou conversão de energia (PRASAD et al., 2020). Contudo, continuamente estes materiais continuam a serem estudados e a compreensão das propriedades destes materiais faz com que os sistemas foto-eletrocatalíticos sejam aprimorados e cada vez mais aplicados, como no objetivo deste trabalho. Uma estratégia para remoção de poluentes ambientais utilizando um sistema eletroquímico fotoinduzido pode envolver o processo de *splitting* da água. Neste caso, um dos principais conceitos envolvidos, em um sistema eletroquímico sob radiação luminosa, envolvem a combinação de duas semi-reações: reação de evolução de oxigênio (REO) e reação de evolução de hidrogênio (REH), onde a diferença de potencial termodinâmico é de 1,23 eV. Desta forma, com base nesta informação é possível ser configuradas diversas propostas de dispositivos (BAHERS e TAKANABE, 2019).

Semicondutores que possuem *band gap* maiores que 3,0 eV são combinados com outros de menor energia, como por exemplo os sulfetos metálicos. Isto ocorre com a finalidade de aumentar as propriedades foto e eletrocatalíticas, uma vez que somente um fotocatalisador não é suficiente para gerar energia diante de processos por separação da água. A combinação com outros materiais fornece maior probabilidade de manter os elétrons gerados aprisionados em armadilhas que dificultam processos de recombinação (ANTONIADOU et al., 2011).

### 1.3.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é de grande utilidade em sistemas fotocatalíticos. É muito utilizado em suspensão bem como imobilizado em suportes. Esta diversidade de aplicação é devido ao fato de ser o  $\text{TiO}_2$  um material foto-estável, com grande disponibilidade comercial, de fácil síntese, inerte em meios biológicos, operável em baixas temperaturas, baixo consumo energético e alto potencial fotocatalítico. Possui uma energia de banda adequada de um semicondutor que absorve no ultravioleta, boa estabilidade química, baixa solubilidade em meios aquosos, além disso, esse material possui características estruturais e morfológicas que são essenciais em aumentar a atividade fotocatalítica em sistemas heterogêneos (ZANGENEH et al., 2015).

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor do *tipo n* que é encontrado na natureza em três fases cristalinas (anatase, brookita e rutilo). A fase rutila é uma fase muito estável e possui um arranjo cristalino tetragonal. A anatase possui um arranjo cristalino tetragonal sendo uma fase metaestável e a brookita possui um arranjo cristalino ortorrômbico e é metaestável. A anatase e rutila são mais facilmente sintetizadas, enquanto a brookita é obtida como um subproduto minoritário, que é dificilmente separada da anatase. (ALLEN et al., 2018; MARTIN et al., 1997; PROMNOPAS et al., 2016).

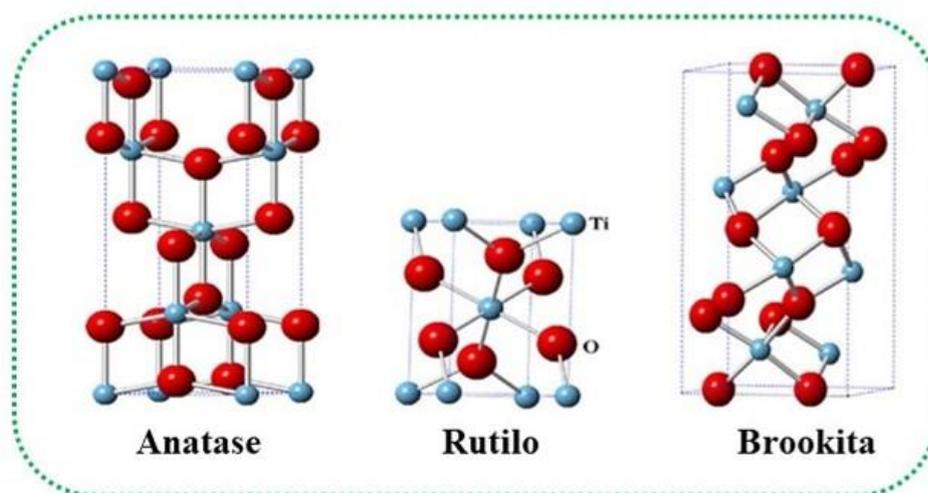


FIGURA 2: Estruturas cristalinas do dióxido de titânio: anatase, rutilo e brookita. Adaptada de *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 384, doi:10.1016/j.cej.2019.123384.

Este sistema cristalográfico é característico de um arranjo distorcido e interconectados do compartimento de arestas e vértices, formando cadeias em zigue-zague com simetria menor quando comparada as outras fases (WU et al., 2017; ALLEN et al., 2018). Tal empilhamento atômico é fraco e possui baixa densidade de massa, o que favorece mais sítios ativos da estrutura cristalina em relação às outras fases que possuem maior empacotamento estrutural devido ao aumento de átomos de oxigênios. Assim, tanto dióxido de titânio, das diferentes fases, anatase e rutilo são materiais que possuem propriedades fotocatalíticas ativas. Entretanto, a anatase possui uma maior capacidade de adsorção de moléculas de água oferecendo mais radicais hidroxilas no meio. Além disso, se diferenciam nos *band gaps* ( $E_g$ ), isto é: o valor de  $E_g = 3,2$  eV para a fase anatase e para a fase rutilo  $E_g = 3,0$  eV sendo que estes valores correspondem aos respectivos comprimentos de onda de 388 nm e 414 nm. Vale salientar que quanto maior o valor do *band gap*, maior área superficial e porosidade (KÄÄRIÄINEN et al., 2009). Mesmo com estas características favoráveis, as aplicações da anatase para fins ambientais, utilizando a fotocatalise e fotoeletrocatalise, não são completamente eficientes. Considerando um sistema

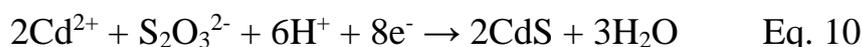
eletrolítico único, pois o  $\text{TiO}_2$  (na fase anatase) apresenta baixa eficiência quântica e necessidade de radiação ultravioleta. Para melhorar a eficiência deste material é necessário que sejam feitas modificações superficiais, que podem ser a partir de dopagens, inserção de estruturas de heterojunção e co-modificação. Outra alternativa são estudos que supere as facetas do dióxido de titânio termodinamicamente estável e aumente as que são mais favoráveis para catálises (KATAL et al., 2020; LARA et al., 2019). Um dos materiais promissores que podem fotossensibilizar o  $\text{TiO}_2$  são os sulfetos metálicos (FENG et al., 2012; CHENG et al., 2020; CHEN et al., 2019).

### 1.3.2 Sulfeto de cádmio

O sulfeto de cádmio II-VI ( $\text{CdS}$ ) é um semicondutor do *tipo n* com diversas aplicações tecnológicas, tais como fotossensores, células solares e sistemas fotovoltaicos (CALDERÓN et al., 2019; GUO et al., 2018). O  $\text{CdS}$  é dotado de duas fases cristalinas: uma cúbica com valor de  $E_g$  estimado em 2,42 eV e uma fase hexagonal com  $E_g$  estimado em 2,57 eV. Filmes de sulfeto de cádmio têm sido investigados para fotocatalise devido às características do campo elétrico interno adequadas para manter portadores de cargas separados, sendo obtido por diferentes métodos de síntese, como evaporação, pulverização, eletrodeposição, deposição de banho químico, entre outros (ENRÍQUEZ e MATHEW, 2003; ALKUAM et al., 2017; NOBARI et al., 2017; AYODHYA e VEERABHADRAM, 2018).

A eletrodeposição para o preparo de filmes tem ganhado espaço nos campos de pesquisas por diversos fatores: baixo custo, métodos rápidos de síntese, pode ser realizada em solventes não aquosos, líquidos iônicos e soluções aquosas. Adicionalmente a síntese pode ser redimensionada na escala desejada (*scale up*) e é compatível em diversas condições e configurações (ZAREBSKA e SHOMPSKA, 2011; ECHENDU et al., 2019). Na maioria das sínteses, a eletrodeposição do  $\text{CdS}$  em meio aquoso, é obtida por meio do processo de

deposição catódica. Sendo necessário uma fonte de cádmio e outra de enxofre (geralmente usa-se o tiosulfato de sódio como precursor de íons sulfeto) em soluções cujos valores de pH podem variar de 2 a 4, para favorecer o seguinte mecanismo:



As reações propostas são as mais aceitas na literatura para descrever a formação de sulfeto de cádmio nas condições citadas (ZAREBSKA e SKOMPSKA, 2011; DENNISON, 1993).

Nesse contexto, a síntese de CdS para fins catalíticos (fotoquímico, eletroquímico e foto-eletroquímico) demanda o estudo de diversos parâmetros experimentais para manter a espessura adequada do filme. O controle da espessura pode afetar as propriedades ópticas, elétricas, influenciar na fotogeração de buracos e alta absorção óptica, afetando diretamente e conseqüentemente o desempenho do material (NOBARI et al., 2017).

Em literatura, a junção TiO<sub>2</sub>/CdS é relatada para diversas aplicações, Kavil et al (2018) propuseram um estudo fotocatalítico desses materiais nanoestruturados para a coleta de luz solar natural mostrando que a sensibilização do TiO<sub>2</sub> com CdS aumenta a resposta em 3,5 vezes mais do que apenas o dióxido de titânio. O sistema foi aplicado na fotodegradação do corante alaranjado de metila apresentando constante cinética de  $2,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Em outro trabalho, Wang et al (2010) desenvolveram um estudo de síntese e caracterização de um foto-eletrodo de dióxido de titânio sensibilizado com *quantum dots* de sulfeto de cádmio, no qual o material apresentou resposta

de fotocorrente 28,6 vezes maior do que apenas o arranjo  $\text{TiO}_2$ . Os resultados vão de encontro às diversas aplicações foto-eletróquímicas, sendo promissor para o desenvolvimento de células solares. O CdS além de ser utilizado como sensibilizador do  $\text{TiO}_2$ , também é utilizado como co-sensibilizador com outros semicondutores, como os sulfetos metálicos: PbS (YAO et al., 2015), ZnS, CuS (CHANDRA et al., 2018),  $\text{MoS}_2$  (METHA et al., 2018), NiS (MOLLAVALI et al., 2016),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (YU et al., 2018).

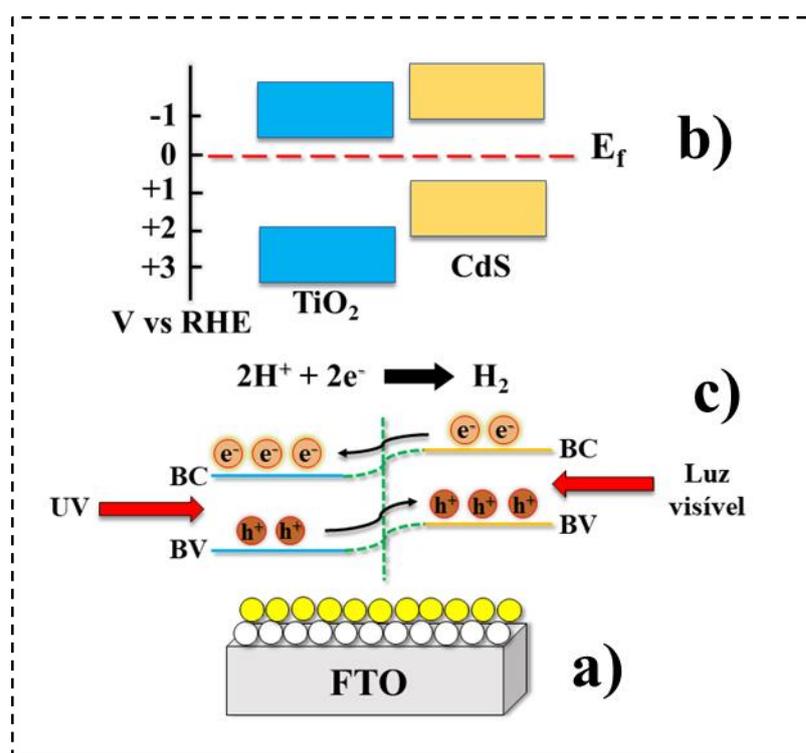


FIGURA 3: Representação da fotossensibilização do dióxido de titânio com sulfeto de cádmio. Em a) nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  modificadas com  $\text{CdS}$ ; b) níveis de energias envolvidas nas bandas (condução e valência) dos materiais considerando o potencial de Fermi e em c) mecanismos de transferências de cargas na interface superfície/solução do material. Adaptada de *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, 44. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.049.

Este material tem sido relatado na literatura como um semicondutor fotossensibilizador do dióxido de titânio ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ) por possuir energia de banda relativamente estreita, visando melhor desempenho óptico e eletrônico, uma vez que a morfologia dos filmes para tal aplicação varia desde nanotubos a

*quantum dots* (MEZZETTI et al., 2018; KANG et al., 2012; CHI et al., 2008; LIU et al., 2018).

A função de um material fotossensibilizante, em processos foto-eletroquímicos, é mediar elétrons de um determinado orbital do sensibilizante para o orbital do absorvedor de luz ou radiação para ampliar a faixa de comprimento de onda de absorção deste material (LIU et al., 2018). Neste caso, o sulfeto de cádmio é utilizado como fotossensibilizador do dióxido de titânio, conforme apresentado na Figura 3.

Nesse contexto, quando o *band gap* é superado, elétrons da banda de valência são transferidos, primeiramente, para a banda de condução do CdS. Entretanto, a banda de condução do sulfeto de cádmio é mais negativa (considerando o  $E_f$ ) do que a banda de condução do dióxido de titânio, este fenômeno provoca o transporte do elétron excitado para a banda de condução do  $TiO_2$  (Figura 3), enquanto as vacâncias geradas na banda de valência do absorvedor de luz são transportadas para a banda do CdS. Os buracos dispostos na superfície serão responsáveis pelos processos de oxidação da molécula de água, que por sua vez promoverá a formação de radicais hidroxilas. Do outro lado, no catodo, ocorrerá a redução de espécies, como o próton sendo reduzido a gás hidrogênio (CHEN et al., 2019; LIU et al., 2018).

Tendo em vista o embasamento proposto, o desenvolvimento deste trabalho está diretamente relacionado com a aplicação desses materiais semicondutores na degradação do naproxeno, no qual apresenta estudos que poderão contribuir para a implementação da técnica foto-eletroquímica em sistemas futuros de tratamento de água e esgoto, já que cada vez mais o gerenciamento e a qualidade da água promovem discussões sobre impacto na saúde humana, pois, em regiões do país com baixo índice de tratamento convencional de esgotos há maior incidência de doenças.

## OBJETIVOS

Busca-se através do **objetivo geral** desenvolver materiais semicondutores, caracterizá-los e aplicá-los em processos de degradação de contaminantes emergentes presentes em meios ambientais. Para o alcance deste, demarcou-se os **objetivos específicos**, que são:

- I) Sintetizar e caracterizar os materiais dos eletrodos de trabalho para a fotoeletrodegradação do naproxeno;
- II) Avaliar e otimizar o método eletroquímico para a degradação do naproxeno;
- III) Desenvolver o método para a determinação fotoassistida (tempo real) do decaimento da concentração do naproxeno durante o processo fotoeletrocatalítico;
- IV) Validar os resultados obtidos comparando com os resultados obtidos a partir dos métodos de determinação de Carbono Orgânico Total (TOC) e Espectroscopia UV-vis;
- V) Estimar o cálculo energético envolvido no processo global de degradação do naproxeno.

## CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL

### 2.1 MATERIAL E MÉTODOS

#### 2.1.1 Reagentes e soluções

Na Tabela 1 são apresentados todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Para o preparo das soluções aquosas utilizou-se água ultrapura com resistividade  $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  ( $\text{TOC} \leq 2 \text{ ppb}$ ) proveniente de um sistema *Milli-Q* (Millipore®, Bedford, MA). Todas as vidrarias utilizadas nesse trabalho foram pré-condicionadas em solução de ácido nítrico 10 % durante 24 horas a fim de evitar qualquer contaminação a base de carbono orgânico nas soluções. Todos os reagentes foram de grau analítico.

TABELA 1: Reagentes e soluções

Reagente	Fórmula	Dosagem.	Procedência
Dióxido de titânio nps	TiO <sub>2</sub>	Suspensão 0,2 mol L <sup>-1</sup>	nChemi
Etileno glicol	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	-	Synth
Dióxido de estanho dopado com flúor (7Ω/sq)	SnO <sub>2</sub> /F	-	Sigma-Aldrich
Cloreto de cádmio	CdCl <sub>2</sub> · 2,5H <sub>2</sub> O	0,1 mol L <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Tiosulfato de sódio	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01 mol L <sup>-1</sup>	-
Ácido clorídrico	HCl	0,1 mol L <sup>-1</sup>	Sigma-Aldrich
Fosfato monopotássio	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,2 mol L <sup>-1</sup>	Synth
Fosfato dipotássio	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,2 mol L <sup>-1</sup>	Synth
Naproxeno	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>	Farm. Rosário
Sulfato de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 mol L <sup>-1</sup>	Synth
Hidróxido de sódio	NaOH	0,1 mol L <sup>-1</sup>	-

Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	10% v/v	Synth
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	-	Sigma-Aldrich
Solução de platinização	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> /ClO <sup>-</sup>	0,1 mol L <sup>-1</sup>	-

### 2.1.2 Instrumentação

Todas as pesagens foram realizadas utilizando as balanças analíticas Shimadzu (AUW220D) e Mettler (H10) com precisão de  $\pm 0,01$  mg e  $\pm 0,1$  mg, respectivamente. As medidas de pH foram realizadas com um pHmetro Orion (EA 940), contendo um eletrodo de vidro combinado (Digimed) com eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>). Foi utilizado um banho de ultrassom Unique (USC-1400A) com frequência de 40 kHz. Tal sistema foi utilizado para a suspensão das nanopartículas de dióxido de titânio e limpeza das placas de FTO (Lâmina de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor).

Para a deposição térmica do filme de dióxido de titânio sobre o FTO, fez-se uso de uma placa de alumínio como suporte disposta sobre um agitador magnético IKA (AA-2050), com controle de temperatura. Para os processos de calcinação utilizou-se um forno mufla EDG Equipamentos (EDGCON 3P). Para as eletrodeposições, utilizou-se um banho termostaticado NESLAB (RTE-111) acoplado a uma célula eletroquímica encamisada. Para as medidas de voltametrias linear, cronoamperometria e cronopotenciometria utilizou-se os potenciostatos AUTOLAB/METROHM (PGSTAT204) acoplado ao sistema de Driver Kit LED AUTOLAB/METROHM (PGSTAT128N).

A caracterização estrutural dos filmes foi realizada por difração de raios-X, usando um difractômetro de raios X SHIMADZU (XRD 6000) com radiação de tubo de cobre  $\lambda = 1.54056$  K $\alpha$ , com uma faixa de  $2\theta$  entre 15 a 120°, com voltagem de aceleração 30 kV a 1° s<sup>-1</sup>. Para a caracterização morfológica, utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI (G2 F20). Foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do UV-vis para calcular a diferença de energia de banda dos semicondutores, no qual fez-se uso de um

espectrofotômetro VARIAN CARY (5G UV-vis-NIR) com modo de reflectância difusa.

O acompanhamento da degradação do naproxeno foi realizado utilizando a espectroscopia na região do UV-vis, usando um espectrofotômetro SHIMADZU UV-vis modelo 2550, interfaciado com o software UV PROBE (2.42) Para as medidas de absorvância foram utilizadas cubetas de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm. Para a análise de carbono orgânico total, utilizou-se um TOC-L SHIMADZU (SSM-5000A).

### **2.1.3 Célula eletroquímica**

A obtenção dos filmes de sulfeto de cádmio (CdS), foi realizada através do processo de eletrodeposição. Para isso, foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro encamisada com capacidade volumétrica de 200,0 mL. A célula é constituída por três entradas para a introdução de um eletrodo de trabalho FTO/TiO<sub>2</sub>, um contra eletrodo de DSA (sigla derivada o inglês – ânodo dimensionalmente estável) e um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>). Vale ressaltar que os eletrodos de trabalho foram obtidos em duas dimensões (1,0 cm<sup>2</sup> e 16 cm<sup>2</sup>), no qual o menor foi utilizado para a caracterização eletroquímica do material e o maior para degradação foto-eletrocatalítica do naproxeno.

Para a caracterização eletroquímica (Figura 4), a célula utilizada contém uma janela de quartzo e uma janela em vidro de borossilicato de capacidade volumétrica de 10,0 mL e 3 orifícios para a inserção de um eletrodo de trabalho (FTO/TiO<sub>2</sub> ou FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS, com área de 1,0 cm<sup>2</sup>), uma folha de platina (1,0 cm<sup>2</sup>) como contra eletrodo e um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>). A célula foi acoplada a um sistema luminoso Driver Kit LED interfaciado a um potenciostato gerenciado por um programa computacional NOVA 2.1 (METROHM, Holanda).

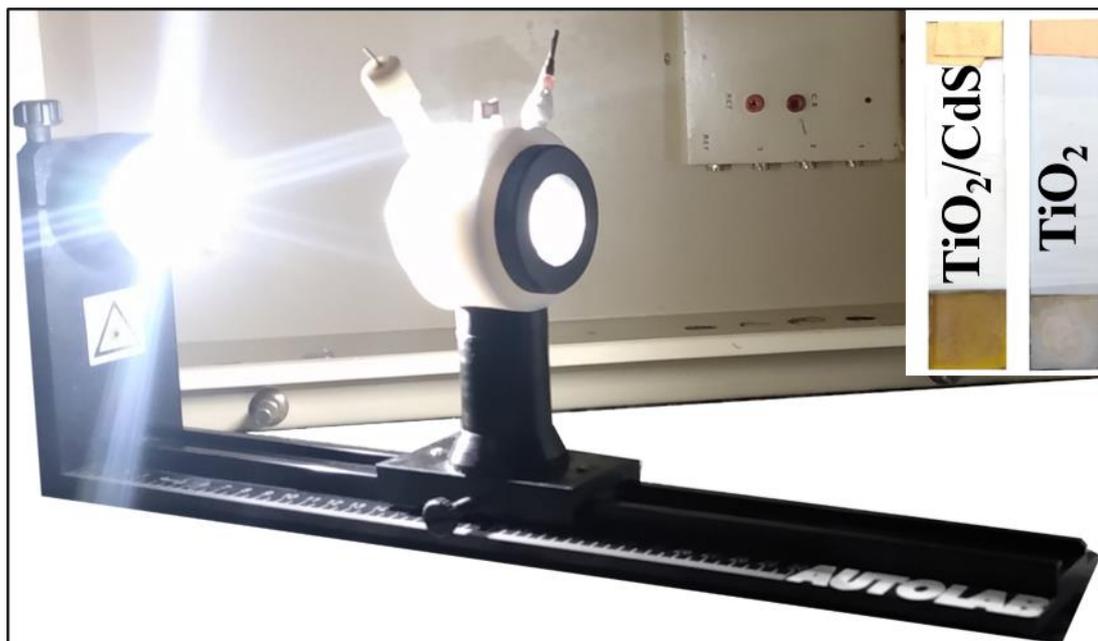


FIGURA 4: Célula eletroquímica utilizada para a caracterização dos eletrodos de trabalho sob iluminação de LEDs com absorção em comprimentos de onda na região do visível.

A célula utilizada na degradação do anti-inflamatório, contém capacidade volumétrica de 500,0 mL dotada de uma tampa de Teflon com 6 orifícios, sendo uma entrada central para a inserção de tubo de quartzo para a introdução de uma lâmpada ultravioleta (UVc,  $\lambda = 280-100$  nm), 4 eletrodos que são posicionados simetricamente, sendo: um eletrodo de trabalho (FTO/TiO<sub>2</sub> ou FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS), dois contra eletrodos que são compostos por uma placa de titânio anodizada com negro de platina ligados em série (*16 cm<sup>2</sup> cada*), um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) e um último orifício usado para inserir um amostrador/seringa para a retirada de alíquotas, conforme representado na Figura 5.

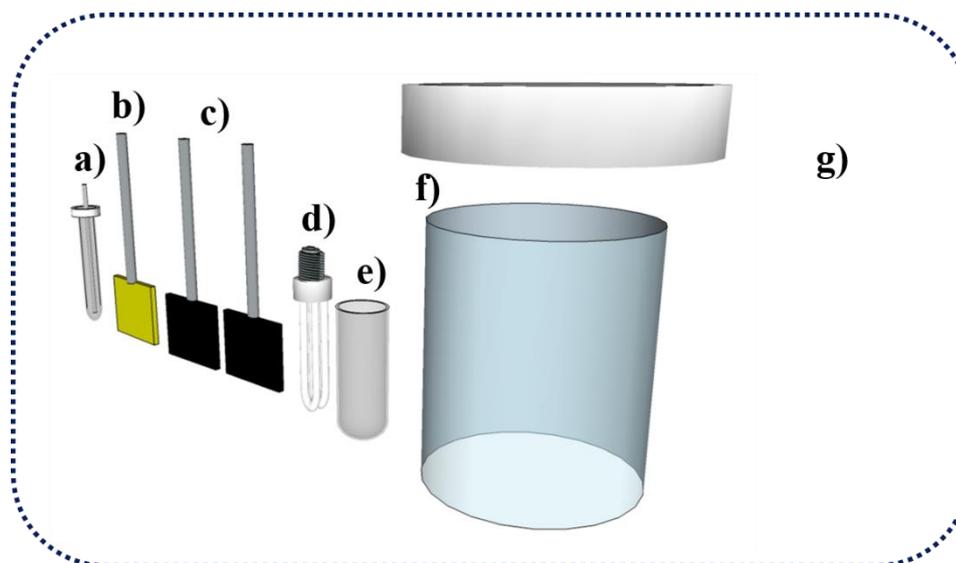


FIGURA 5: Representação da célula eletroquímica: (a) eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl sat); (b) eletrodo de trabalho; (c) contra eletrodos de titânio platinizados; (d) lâmpada UVC; (e) tubo de quartzo; (f) reservatório e (g) sistema montado. Figura adaptada de *Materials* **2020**, 13, 1322; doi: 10.3390/ma13061322.

A célula foi mantida em agitação constante dentro de uma caixa preta para evitar interferências de radiação luminosa ao longo do uso. Todo este sistema interfaciado a um potenciostato gerenciado por um programa computacional NOVA 2.1 (METROHM, Holanda).

#### 2.1.4 Síntese do filme de dióxido de titânio

Inicialmente, preparou-se uma suspensão do material de concentração  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . Para isso pesou-se uma massa de  $0,798 \text{ g}$  das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  anatase. Dispôs-se a massa de  $\text{TiO}_2$  em um tubo do tipo Falcon e adicionou um volume de  $50,0 \text{ mL}$  de etileno glicol. A mistura permaneceu em agitação ultrassônica durante 60 minutos para a obtenção da suspensão.

Concomitantemente, placas de FTO com áreas definidas em  $1,0 \text{ cm}^2$  e  $16,0 \text{ cm}^2$  foram limpas utilizando uma sucessão de banhos ultrassônicos,

iniciando com água, álcool isopropílico e finalizando com água, durante 3 minutos cada processo. A seguir, as placas foram dispostas sobre uma chapa de alumínio em um agitador magnético, cuja temperatura da chapa já estava condicionada em 180 °C. As placas de FTO foram recobertas com 4 adições sucessivas da suspensão de TiO<sub>2</sub> recém preparada. Cada alíquota adicionada continha 70 µL para os eletrodos de 1,0 cm<sup>2</sup> e 280 µL para as placas de 16,0 cm<sup>2</sup>. Após a evaporação do solvente, realizou-se um tratamento térmico programado a 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante 60 minutos, a fim de remover qualquer matéria orgânica presente na síntese, condições semelhantes aos trabalhos propostos na literatura (PRADO et al., 2019; WEIHAO et al., 2019).

### **2.1.5 Síntese do filme de Sulfeto de Cádmi**

Preparou-se uma solução de cloreto de cádmio hemi-hidratado (CdCl<sub>2</sub>, 0,1 mol L<sup>-1</sup>) e tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,01 mol L<sup>-1</sup>) misturando as respectivas massas: 9,16 e 0,795 g, respectivamente, e as massas foram solubilizadas com 500,0 mL com água ultrapura e o pH da solução foi ajustado para 3,0, utilizando uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl. Em seguida, foi realizado o processo de eletrodeposição da camada de CdS sobre os recém preparados eletrodos FTO/TiO<sub>2</sub>. Para isto, foi usado como eletrodo de trabalho FTO/TiO<sub>2</sub>, como contra eletrodo uma placa de DSA e como eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl (3 mol L<sup>-1</sup>). Foi utilizada a técnica de cronoamperometria, com potencial de deposição aplicado em -1,0 V. O tempo de eletrodeposição foi variado em 5, 10 e 20 minutos e a temperatura do banho foi variada em 60, 70, 75 e 80 °C, já que a formação de sulfeto de cádmio não é cineticamente favorável em temperaturas menores. Por fim, o filme foi submetido ao processo de calcinação a 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O sistema foi resfriado gradualmente a fim de obter a fase cristalina do sulfeto de cádmio mais estável (NOBARI et al., 2017).

### 2.1.6 Fabricação dos contra eletrodos

Três placas de titânio metálicas foram polidas com uma folha de lixa d'água de granulometria 1200, para remover os produtos de oxidação do metal. Em seguida, as duas placas de Ti foram conectadas em hastes de aço inoxidável e imersas em uma solução comercial de ácido cloroplático ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) de concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O processo de galvanoplastia foi realizado utilizando o método de cronopotenciometria, sob a aplicação de  $+ 250 \text{ mA}$  de densidade de corrente durante 10 min para cada lado da placa. A configuração da célula continha tanto no polo negativo como no positivo, placas de Ti, obtendo dois contra eletrodos platinizados (PRADO et al., 2020).

### 2.1.7 Caracterização eletroquímica dos eletrodos

As caracterizações eletroquímicas dos eletrodos estudados (FTO/ $\text{TiO}_2$ , FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CdS}$ ) foram realizadas utilizando medidas de voltametria de varredura linear, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em um intervalo de potencial que variou de 0,0 a  $+ 1,5 \text{ V}$ . Os perfis voltamétricos dos materiais foram avaliados em diferentes condições. Na primeira foram estudadas as respostas eletroquímicas em quatro eletrólitos distintos: ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 1,98) sulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 5,2); solução tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$  (pH 7,0) e hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NaOH}$  (pH 13).

Adicionalmente, as respostas eletroquímicas dos eletrodos modificados foram testadas na presença e ausência de luz, em um sistema do tipo on/off (Figura 5). Para isso, foram testados dez tipos diferentes de LEDs como fonte de radiação: branco neutro ( $\lambda = 435 \text{ nm}$ ), branco quente ( $\lambda = 440 \text{ nm}$ ), branco frio ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ), azul ( $\lambda = 470 \text{ nm}$ ), ciano ( $\lambda = 505 \text{ nm}$ ), verde ( $\lambda = 530 \text{ nm}$ ), âmbar ( $\lambda = 590 \text{ nm}$ ), vermelho/laranja ( $\lambda = 617 \text{ nm}$ ), vermelho ( $\lambda = 627 \text{ nm}$ ) e

vermelho profundo ( $\lambda = 655 \text{ nm}$ ), em um sistema operados à  $0,7 \text{ W/V}$  (Watts/Ampère, onde a potência varia para cada LED). Durante o estudo, foi avaliado também a distância entre a fonte de radiação (LED driver) e a janela de quartzo da célula eletroquímica.



FIGURA 6: Representação do sistema on/off composto por uma régua para a inserção da célula eletroquímica em direção ao LED e uma caixa para evitar interferências externas.

Foram estudados os perfis voltamétricos quando a distância de irradiação variou de  $1,5 \text{ cm}$  a  $9,5 \text{ cm}$ , com intervalos de  $1,0 \text{ cm}$ . Outro parâmetro avaliado foi a posição do eletrodo na célula em relação à incidência da luz, com o filme posicionado de frente ou irradiado por trás.

### 2.1.8 Degradação do naproxeno

Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de naproxeno de concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , em meio de tampão fosfato pH 7,0. Em seguida, diluiu-se a solução estoque à  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , concentração que correspondente a um valor de absorbância de 0,722 no comprimento de onda de maior absorção da molécula ( $230 \text{ nm}$ ). Tal processo de absorção correspondente ao grupo cromóforo  $\text{C}=\text{C}$  do anel aromático da molécula de naproxeno. Este valor de concentração foi usado em todos os processos da degradação.

Após preparo, 500,0 mL da solução diluída de naproxeno foi adicionada na célula eletroquímica. Foram avaliados como fotoanodos os eletrodos de FTO/TiO<sub>2</sub> e FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS. Para tal estudo, utilizou-se a cronoamperometria fotoassistida aplicando um valor de potencial + 2,0 V durante 8 horas. O acompanhamento, em tempo real, se deu por meio da espectroscopia UV-vis, utilizando a seguinte metodologia: i) durante a primeira hora do processo retirou-se 6 alíquotas de 3,0 mL (retirada a cada 10 minutos) e realizou-se uma varredura no espectro de UV-vis, no comprimento de onda que variou de 800 a 200 nm, com a finalidade de visualizar o decaimento do pico máximo de absorbância do NPX; ii) na segunda hora, 4 alíquotas de 3,0 mL (retirada a cada 15 minutos) e repetiu-se a análise de UV-vis; iii) na terceira hora retirou-se 2 alíquotas de 3,0 mL a cada 30 minutos; iv) a partir da quarta hora, foram retiradas 1 alíquota de 3,0 mL por hora. No final, 18 pontos foram coletados para acompanhar o decaimento da concentração do naproxeno ao longo do tempo.

Após esse processo, estabeleceu-se o tempo necessário para as degradações em 6 horas. Como estudo comparativo, as degradações de NPX foram realizadas através de processos fotocatalíticos, eletrocatalíticos e fotoeletrocatalíticos para avaliar o desempenho de cada processo individualmente. Dessa forma, 2 eletrodos FTO/TiO<sub>2</sub> foram colocados na célula eletroquímica sob irradiação para avaliar o decaimento do fármaco em 16 pontos, seguindo o processo de análise descrito anteriormente. Em seguida, foi realizado o estudo, na qual a célula continha 2 fotoanodos de FTO/TiO<sub>2</sub> (ligados em série), contra eletrodo e referência Ag/AgCl, KCl (3 mol L<sup>-1</sup>) e foi aplicado + 2,0 V, sem sistema de radiação ultravioleta (i.e., dentro da caixa preta, isenta de qualquer tipo de luz). Por último, para o mesmo sistema, foi aplicada a mesma metodologia de degradação, eletroquímica em condição de luz irradiada. Para o fotoanodo de FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS foi repetido os mesmos processos. Ao todo, somaram-se seis degradações em diferentes matrizes.

Após isso, foi determinado o teor de carbono orgânico e a concentração final de cada amostra do naproxeno degradada. O equipamento foi calibrado em uma faixa de diluição de 8,0 mg/L a 4,0 µg/L, operado a temperatura de oxidação catalítica de combustão em 680 °C para a obtenção do sinal analítico. O software (TOC Sample Editor) foi programado, inicialmente, para fazer o fluxo com água ultrapura no sistema duas vezes antes de introduzir as amostras. Feito isso, a injeção das amostras (provenientes do processo de degradação) foram programadas e intercaladas com a passagem de água para evitar a presença de carbono orgânico no injetor. Por fim, o método utilizado forneceu os dados de Carbono Total (TC) e Carbono Inorgânico (IC) que por diferença, obteve-se o resultado de Carbono Orgânico Total (TOC).

## CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Análise morfológica e estrutural

A análise da morfologia do filme de dióxido de titânio foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão nos campos de iluminação claro, escuro, alta resolução e difração de área selecionada, para investigar as propriedades morfológicas do material, como apresentado da Figura 7.

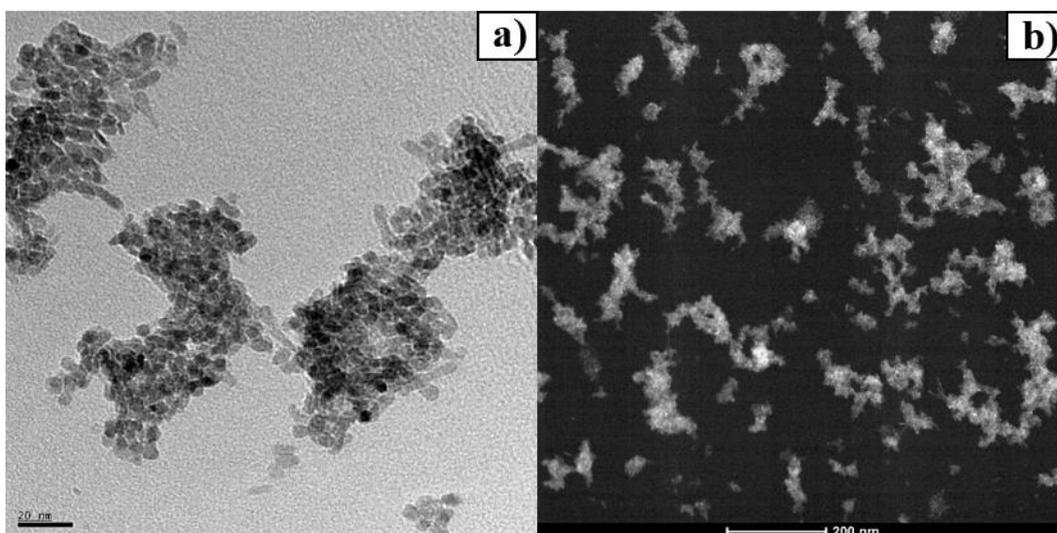


FIGURA 7: Imagens do filme de dióxido de titânio obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Em a) imagens de baixa resolução no campo claro e em b) no campo escuro.

Analisando as Figura 7a e 7b, pode-se observar que o material possui uma geometria esférica e está organizada em forma de aglomerados com padrões de dispersão, dos quais pode inferir um tamanho médio de partículas que variam de 20 a 200 nm. Contudo, ao observar as imagens de TEM na Figura 8, que está em modo de alta resolução, é possível predeterminar o diâmetro das partículas com maior precisão. Avaliando a micrografia da Figura 8a, observa-se que existem partículas de  $\text{TiO}_2$  com tamanho aproximado de 5 nm, o que permite atribuir o termo de nanomaterial para o filme sintetizado. Verifica-se também, na presença

de linhas treliças que sugerem a formação de diferentes planos das nanoesferas (HU et al., 2010), que pode ser constatado pelo difractograma do material.

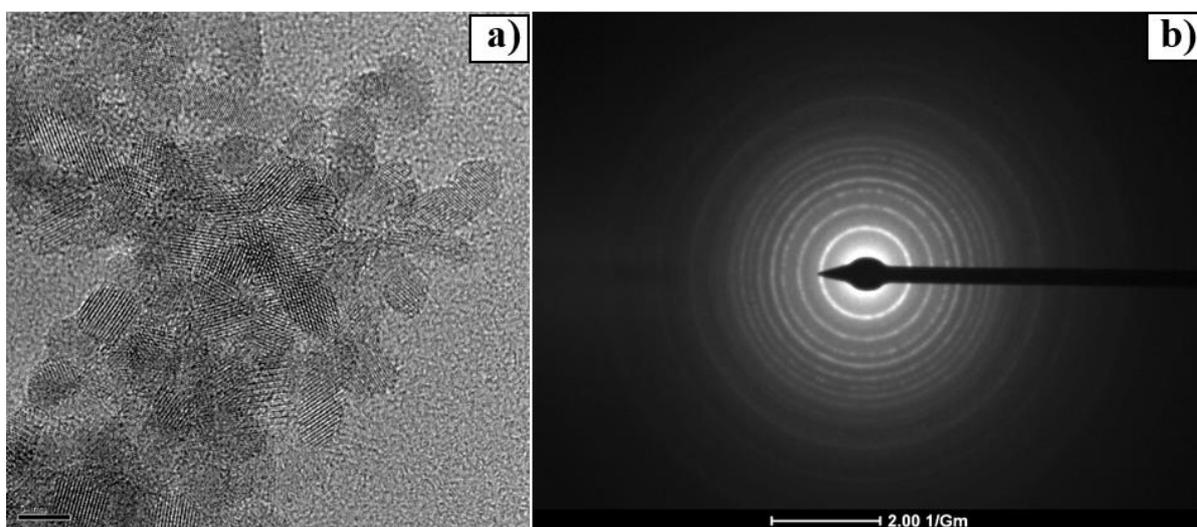


FIGURA 8: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Em a) resultado de alta resolução (20 nm) e b) difração de área selecionada (SAED).

O estudo de difração de área selecionada (Figura 8b), mostra um padrão de anéis que é típico de uma estrutura com vários planos. Considera-se que, para o dióxido de titânio, o plano de maior intensidade presente nas sínteses é 101, que é relacionado à fase cristalina anatase. Além disso, os padrões de pontos que estão distribuídos envolta dos anéis indica a cristalinidade do filme. Outra observação é a presença de poucos pontos iluminados, característico de sistemas monocristalino. Isto, pode ser um indicativo de que, majoritariamente, um único material cristalino está sendo detectado no amostrador (ZENOU e BAKARDJIEVA, 2018). Com base nisso, pode-se inferir que as nanoesferas de dióxido de titânio são, em sua maioria, provenientes da fase anatase.

Foi realizada a análise estrutural do filme de  $\text{TiO}_2$  por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS), como mostrado na Figura 9. Constata-se que a composição química específica de átomos dos materiais bases como o titânio e oxigênio.

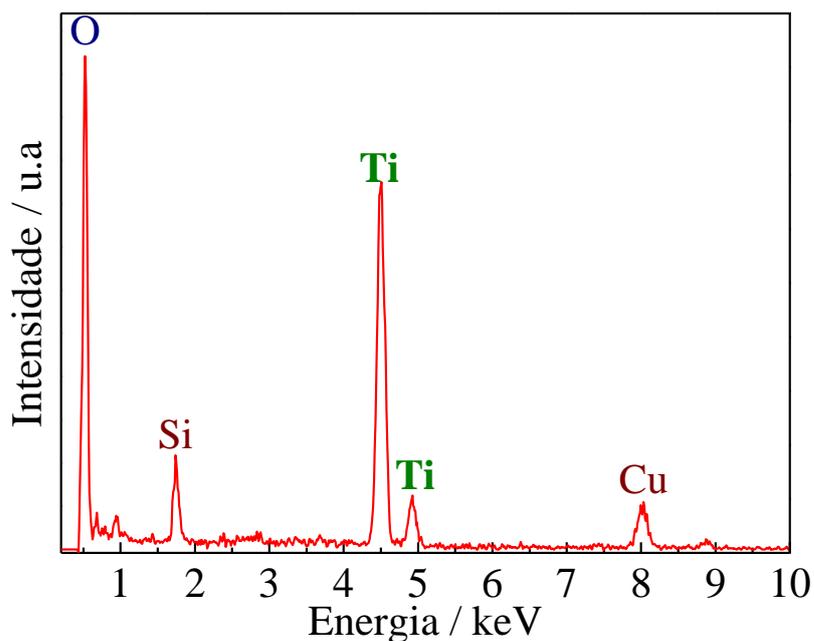


FIGURA 9: Espectro de energia dispersiva para a análise elementar do filme de dióxido de titânio.

Assim, os resultados obtidos no espectro estão de acordo com os resultados reportados em literatura (GANEEV, 2018) quanto à energia observada para os átomos, para o titânio está próximo de 4,49 keV, enquanto o oxigênio em torno de 0,59 keV, em proporções percentuais de 22,21 % e 77,78 %, respectivamente. Ademais, observa-se nas informações do gráfico um sinal para silício em torno de 1,73 keV, uma vez que é justificado pelo fato do filme ser sintetizado sob uma lâmina de vidro condutora (FTO) e o pó foi removido da superfície, por meio da raspagem do filme para fazer a análise, liberando para o filme átomos de silício.

Com a finalidade de comprovar as observações feitas nos estudos de TEM e EDS, foi realizada uma análise de difração de raios X, como apresentado na Figura 10. O padrão de difração obtidos em  $2\theta$  mostram a homogeneidade dos picos relacionadas ao  $\text{TiO}_2$ , na fase anatase, com posições espectrais características em:  $24,62^\circ$  (101),  $37,47^\circ$  (004),  $47,38^\circ$  (200),  $53,64^\circ$  (105),  $62,26^\circ$  (213),  $68,92^\circ$  (220) e  $74,62^\circ$  (215). Estes valores são constatados com os equivalentes apresentados pelo *Crystallography Open Database* (COD

7206075). Os resultados vão de encontro aos obtidos em microanálises, no qual as linhas treliças identificam os vários planos característicos da fase cristalina anatase, mostrando o padrão de difração 101 como o plano de maior intensidade. É retratado na literatura que o plano das esferas na disposição é a mais frequente de ser obtido independentemente do método de síntese por ser termodinamicamente mais estável comparando aos demais (KATAL et al., 2020; LIU et al., 2011).

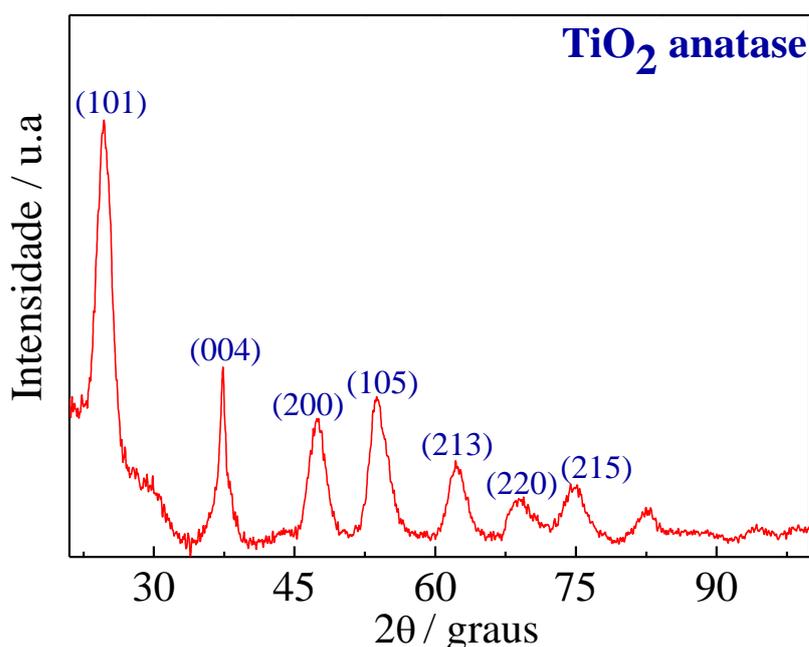


FIGURA 10: Difração de raios X para o filme de  $\text{TiO}_2$  após o tratamento térmico.

Dessa forma, a difração dos ângulos também se caracteriza como um fator necessário para avaliar a eficiência fotocatalítica do material, uma vez que têm-se que tal faceta do  $\text{TiO}_2$  anatase não é a melhor para este propósito quando obtida com maior intensidade. É reportado que a face 001 (PAN et al., 2011) é a mais eficiente para adequar ao sistema catalítico mediado por luz e/ou campo elétrico. Isto porque, pois, a face 001 pode promover mais sítios ativos na superfície do semicondutor, e como pode ser observado no difractograma da Figura 10, não foi obtido este resultado, tornando mais necessário a

sensibilização do material com o sulfeto de cádmio, já que o plano de maior intensidade obtido foi na face 101 (KATAL et al., 2020).

### 3.2 Análise morfológica e estrutural do filme de TiO<sub>2</sub>/CdS

A modificação do dióxido de titânio foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão nos modos de iluminação paralela campo brilhante, escuro, alta resolução e difração de área selecionada para constatar a modificação do material com o sulfeto de cádmio.

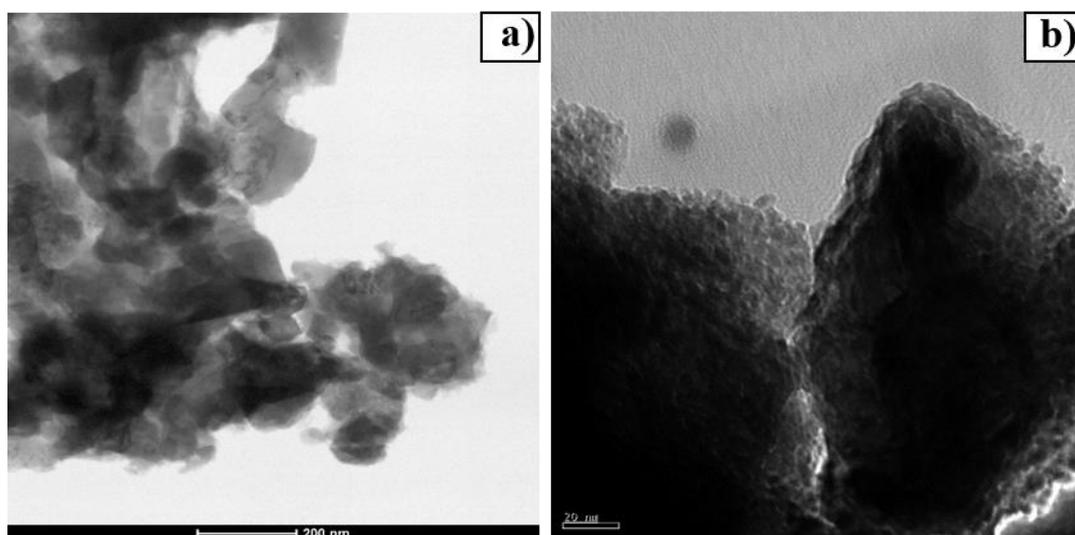


FIGURA 11: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o filme de TiO<sub>2</sub>/CdS. Em a) campo claro e b) campo escuro.

As imagens 11a e 11b mostram a microestrutura do filme como um material que possui grande proporção de sulfeto de cádmio em relação ao TiO<sub>2</sub>, com tamanho médio de aproximadamente 200 nm no campo de leitura observado, no qual não é possível identificar as esferas de TiO<sub>2</sub>. Isso pode ser justificado pelo princípio da técnica (TANG e YANG, 2017), uma vez que o resultado gerado é originado da incidência de elétrons na amostra, quanto maior a espessura do filme menor a possibilidade de passagem da carga na amostra dificultando a leitura integral do filme. Na imagem 11b no modo de iluminação escuro com maior ampliação, observa-se que há uma dispersão de partículas

com tamanhos de 20 nm, organizados em blocos com distribuição de pequenos pontos circulares envoltos, majoritariamente formados por cádmio e enxofre. Todavia, quando o modo de visualização é ampliado para o de alta resolução, têm-se imagens com melhor definição do filme proposto. Então, na imagem 12a, observa-se um tamanho próximo de 5 nm definindo a síntese do dióxido de titânio/sulfeto de cádmio como nanopartículas.

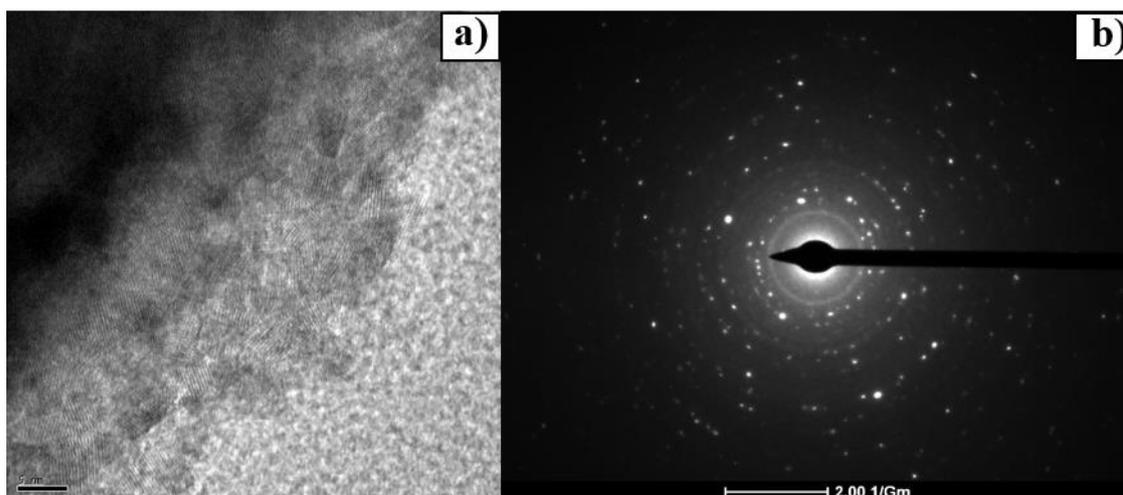


FIGURA 12: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do filme  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ . Em a) alta resolução e em b) difração de elétrons de área selecionada.

Além disso, é possível observar duas áreas de perfis distintos na figura 12a, que é característico da interface entre o dióxido de titânio e o sulfeto de cádmio (CHEN et al., 2019) diferenciadas através das linhas treliças irregulares distribuídas em regiões distintas e que é característico de vários planos que se difratam em diferentes ângulos proporcionais as intensidades relativas. Tal informação sugere a composição de um material policristalino e/ou misto (policristalinos e amorfos). A Figura 12b confere maior veracidade ao fenômeno espacial observado em 12a, pois o número de anéis visualizados ao redor do amostrador são proporcionais às intensidades de planos cristalinos de um material, e a presença destes no estudo de área selecionada de difração constata a cristalinidade do material, enquanto que o número de pontos brilhantes dispersos sobre os anéis indicam a policristalinidade do filme, sugerindo então

que isso se deve a junção  $\text{TiO}_2$  anatase com o sulfeto de cádmio (que pode ser de estrutura cúbica ou hexagonal).

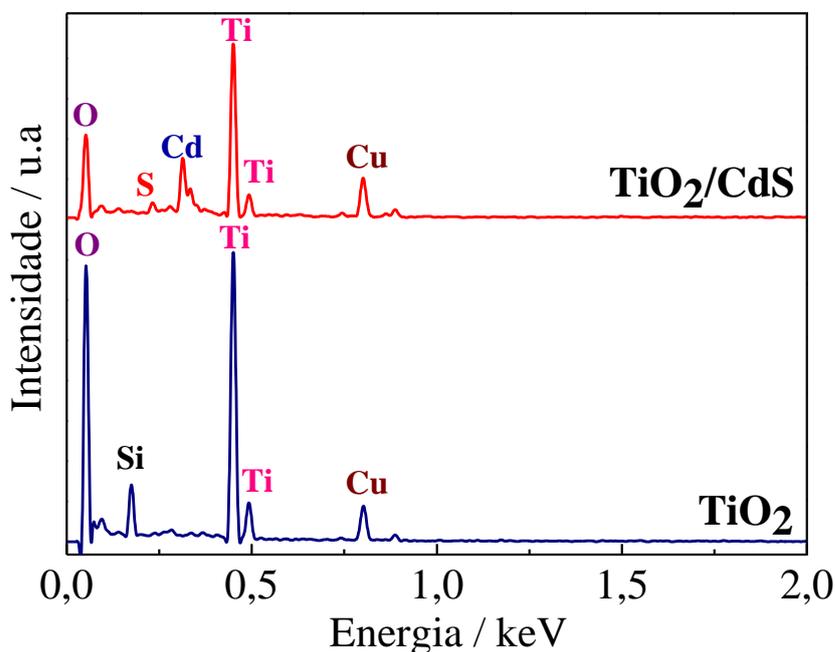


FIGURA 13: Espectro de energia dispersiva para a análise elementar do filme de dióxido de titânio modificado com sulfeto de cádmio.

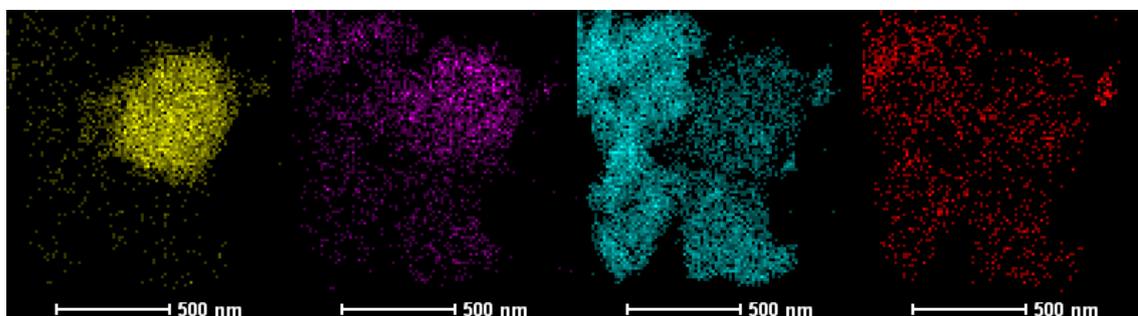


FIGURA 14: Mapeamento da composição do filme do fotoanodo  $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{CdS}$  realizado por Espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Em amarelo: Ti; Lilás: O; Azul: Cd e Vermelho: S.

Para melhor corroborar com as observações das imagens de TEM, foi realizado estudos de EDS visando observar o mapeamento e as intensidades relativas aos átomos de titânio, oxigênio, cádmio e enxofre. Os resultados observados na Figura 13 também estão de acordo com os relatados em literatura, no qual a composição química dos elementos está distribuída em distintos níveis

enérgicos de difração, como pode ser atribuído ao titânio entre 0,482 keV e 0,437 keV, o oxigênio se distribui em torno de 0,33 keV, já o cádmio está entre 0,392 keV e 0,298 keV, o enxofre em torno de 0,221 keV a 0,270 keV em diferentes intensidades. Além disso, no mapeamento (Figura 14) é possível observar a homogeneidade dos átomos distribuídos em condições de energias semelhantes.

### 3.3 Eletrodeposição do sulfeto de cádmio

A eletrodeposição do sulfeto de cádmio sob o filme de FTO/TiO<sub>2</sub> foi estudada variando o tempo e a temperatura. O processo de deposição do CdS foi avaliado utilizando a técnica de voltametria linear, variando o potencial aplicado de 0,0 a + 1,0 V mantendo a velocidade de varredura fixa em 50 mV s<sup>-1</sup>, sob iluminação de um LED ciano (505 nm) para medir a fotocorrente do material. Inicialmente, observa-se na Figura 15, que quanto maior o tempo de depósito, melhor a resposta foto-eletróquímica.

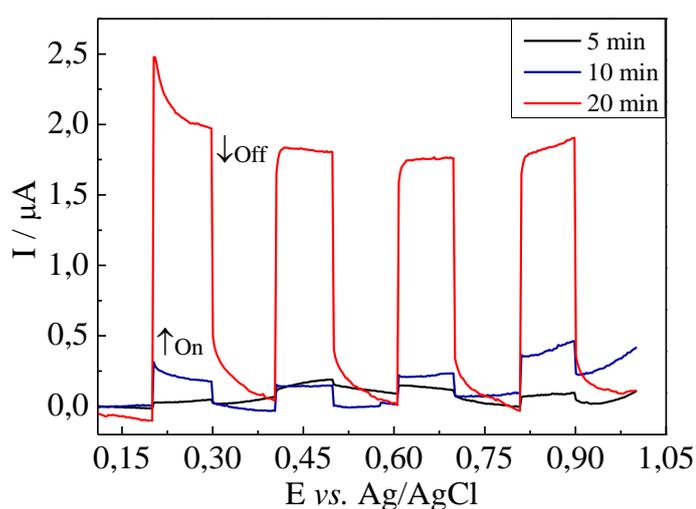


FIGURA 15: Voltamograma linear para o filme FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS sob radiação de LED ciano com varredura de potencial variando de 0,0 a + 1,0 V em tampão fosfato, para avaliar o tempo de depósito do CdS em FTO/TiO<sub>2</sub>.

Com os sinais obtidos, observa-se que a deposição do material melhora a resposta de fotocorrente com o aumento do tempo. Porém, a linha de base obtida para cada eletrodo apresenta-se instável com o aumento do potencial, principalmente para o fotoanodo obtido em 5 minutos, além de apresentar baixo sinal de corrente. Tal observação não segue um padrão de resposta esperado (CHEN et al., 2019), que pode ser característico da pequena quantidade de CdS na composição do filme de  $\text{TiO}_2$ . À medida que aumenta a composição de sulfeto de cádmio de 10 para 20 minutos, o perfil do sinal é aumentado em relação ao tempo de 5 minutos, mas o filme não se mantinha estável (suspendendo em solução) quando inserido no meio. Só baseado nestas condições não é possível afirmar que o fotoanodo ainda não apresenta eficiência para oxidar a molécula de água, simplesmente analisando sinais de fotocorrente obtidos. Apesar de não haver evidência significativa da oxidação da molécula de água, tem-se que a corrente coletada no escuro é praticamente igual e inexistente para os três eletrodos, independente da massa de sulfeto de cádmio. Contudo, quando o LED é ativado em intervalos padronizados é possível observar o aumento significativo da corrente na presença de luz irradiada. Com isso, o aumento de energia fornecida ao sistema contribui positivamente para a geração de elétrons no sistema. Para apresentar melhor o efeito da fotocorrente, destaca-se o sinal obtido entre 0,79 e 0,90 V na Figura 16.

Comparando as respostas da corrente medida na Figura 16a, o sinal de fotocorrente obtida no último momento *on* (+ 0,90 V), nos três tempos de depósitos diferentes, observa-se que o sinal tem um aumento de aproximadamente 9 vezes de 5 para 20 minutos, podendo ser justificado pelo crescimento dos filmes com maior massa de sulfeto de cádmio no eletrodo ao longo do tempo (MANIVANNAN e VICTORIA, 2018; WERTA et al., 2020).

Isto pode ampliar a faixa de absorção do dióxido de titânio que não apresenta valores significativos de corrente na região do espectro visível. Já na Figura 16b foram comparados os valores de variação de corrente ( $I_{\text{on}} - I_{\text{off}}$ ). Tal

comparação é para eleger o eletrodo que apresentou melhor desempenho na geração de elétrons no sistema, no qual os resultados de  $\Delta I$  apresentou crescente ao longo da massa de CdS depositada no eletrodo de  $\text{TiO}_2$ , tendo assim, o melhor tempo de eletrodeposição de 20 minutos.

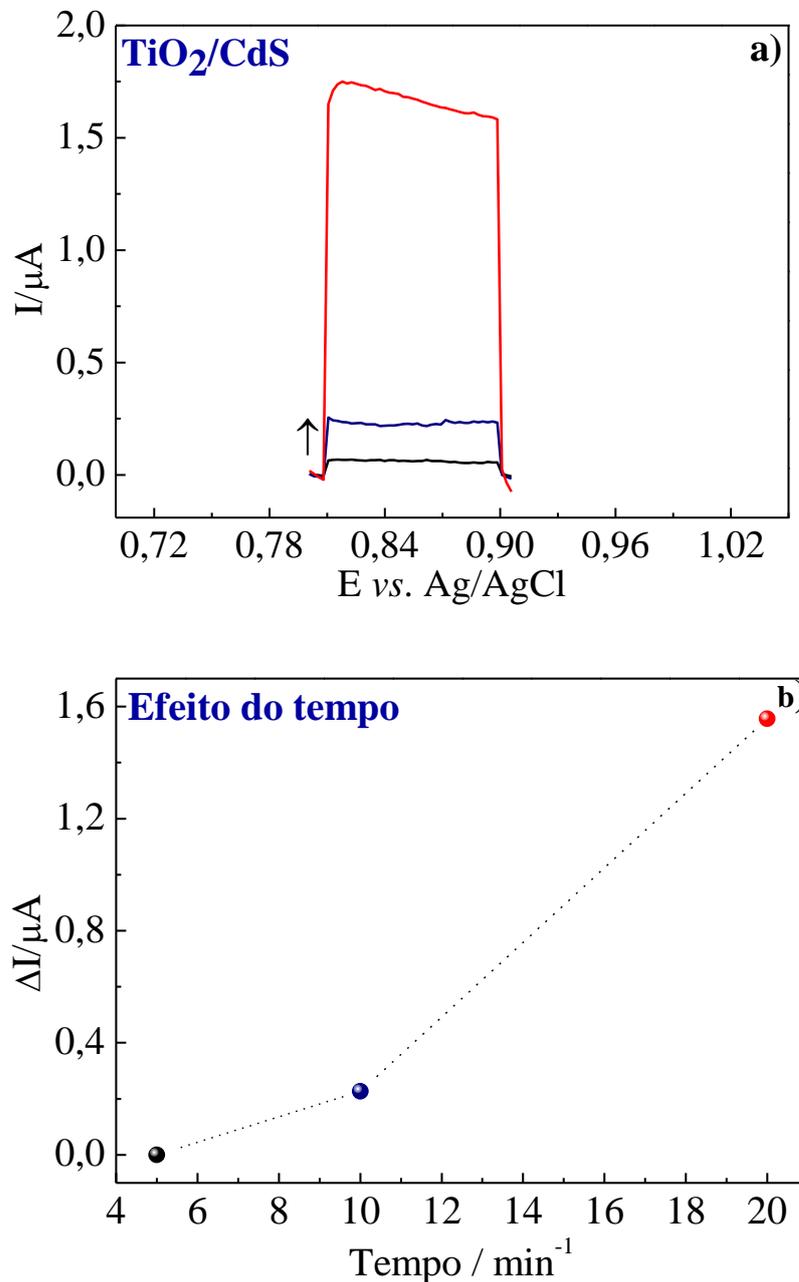


FIGURA 16: Voltametria Linear dos filmes de sulfeto de cádmio depositado em diferentes tempos. Em a) o efeito do tempo variando de 5 a 20 minutos e em b) a curva de tendência do tempo em relação a corrente. Realizada em  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em tampão fosfato pH 7,0.

Além disso, variou-se a temperatura de eletrodeposição, mantendo o tempo fixo de 20 minutos, sob a aplicação de -1,0 V. A resposta fotoeletroquímica foi avaliada usando as mesmas condições de voltametria linear atribuídas ao estudo sobre o tempo. O estudo de temperatura foi necessário devido a velocidade de depósito ser mais favorecida acima de 25 °C, tendo em vista que na literatura a faixa de temperatura varia de 60 a 90 °C (DENNISON, 1993; LADE et al., 1997).

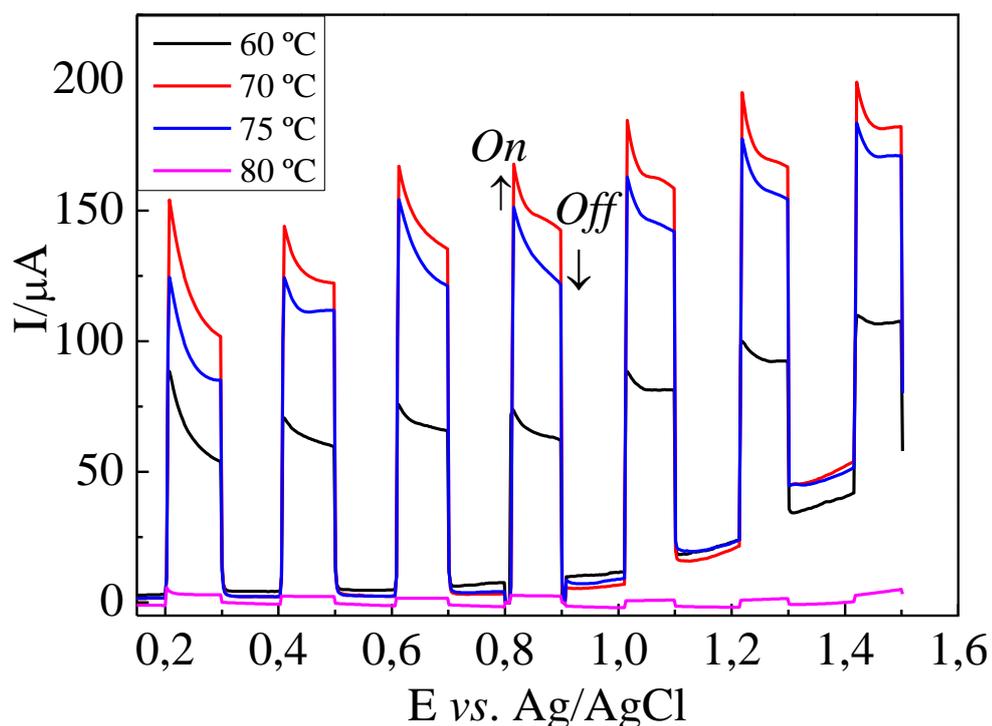


FIGURA 17: Voltamograma linear para o filme FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS sob radiação iluminação do LED ciano com varredura de potencial variando de 0,0 a + 1,5 V em tampão fosfato, para avaliar a temperatura de depósito do CdS em FTO/TiO<sub>2</sub> durante 20 minutos.

Nos sinais obtidos por voltametria apresentados na Figura 17 para 4 temperaturas distintas acima de 60 graus, tem-se que os resultados são promissores comparados àqueles obtidos variando apenas o tempo. As linhas de bases são constantes e não apresentam variação aleatória com o aumento do potencial ao longo da varredura, indicando que o filme é estável as mudanças físicas. Com o efeito da temperatura, os maiores valores de correntes obtidos

foram durante os intervalos de incidência de luz à célula eletroquímica, e quanto maior o potencial, maior é o sinal de corrente mostrando uma relação diretamente proporcional dessas propriedades.

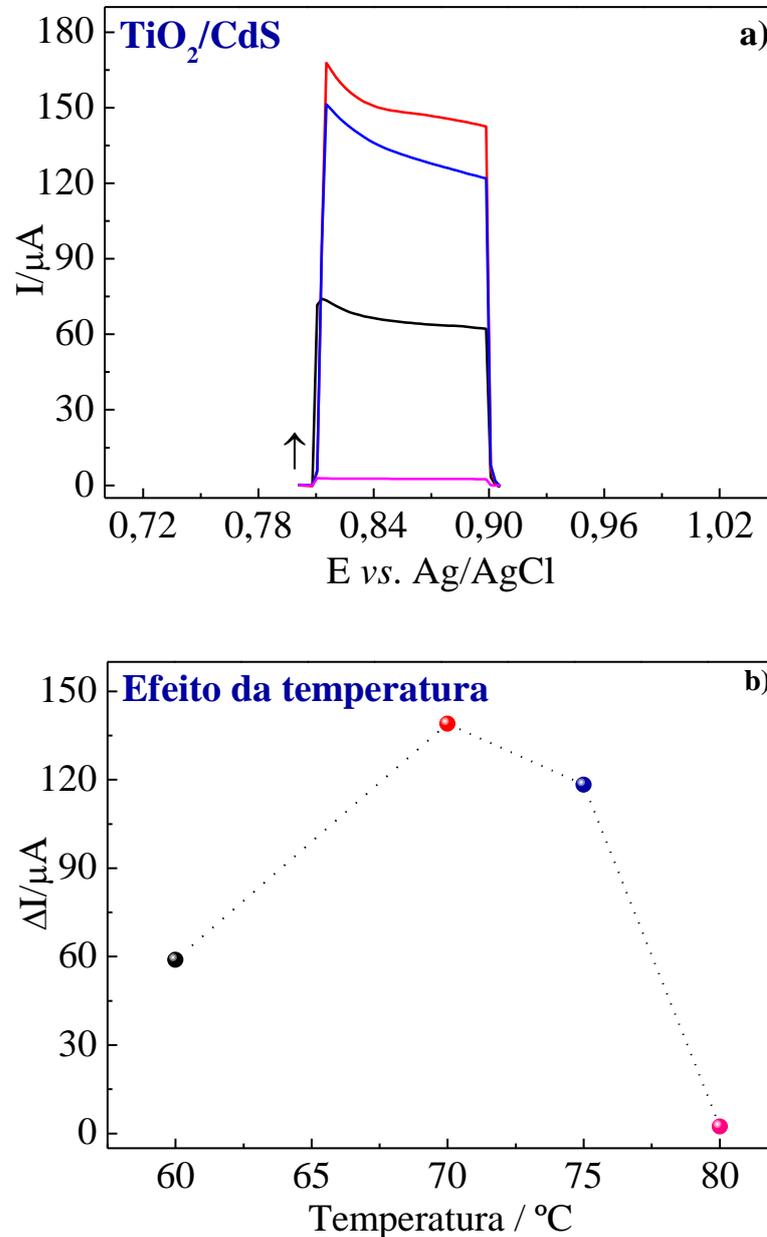


FIGURA 18: Voltametria Linear dos filmes de sulfeto de cádmio depositados em diferentes temperaturas. Em a) o efeito da temperatura variando de 60 a 80 graus celsius e em b) a curva de tendência da temperatura em relação a corrente. Realizada em  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em tampão fosfato pH 7,0.

Além disso, a corrente nos intervalos escuros (momento em que o sistema se encontra no modo *off*) também apresentou variações positivas em potenciais

superiores à + 0,9 V, que são evidências da evolução de oxigênio no ânodo, provocado pela oxidação de moléculas de água no sistema.

Para explicar as variações de correntes neste processo de otimização, destacou-se o sinal do voltamograma entre + 0,78 a + 0,90 V, conforme apresentado na Figura 18a. Nesta é mostrado que o depósito em 60 °C aumenta a corrente 37,7 vezes comparado com o depósito em condições com temperatura controlada a 25 °C. Elevando a temperatura, como observado na Figura 18b, a melhor fotorresposta foi em 70 °C. Tal temperatura de deposição fez com que a fotorresposta aumentasse em 75,6 vezes quando comparado ao sistema em 25 °C. Para valores maiores de temperatura observou-se uma diminuição no sinal de corrente.

Esses resultados mostram que a heterojunção do dióxido de titânio sensibilizado com CdS melhora amplamente a atividade foto-eletrocatalítica do fotoanodo, sendo possível sugerir a hipótese de que a modificação do eletrodo possui maior probabilidade de elétrons foto-induzidos quando colocado nas mesmas condições do material sem modificação, como sugerido em literatura (CHEN et al., 2019). Dessa forma, o efeito do tempo e temperatura estão diretamente relacionados com o tamanho das partículas imobilizadas em padrões adequados das nanoesferas de TiO<sub>2</sub>. Se considerarmos os valores de fotocorrentes observados, pode ser um indicativo que tais partículas estão organizadas em padrões uniformemente organizados resultando em transferências de elétrons com maior eficiência. Ademais, pode se inferir uma diminuição nas taxas de recombinação dos pares eletrônicos aumentando a capacidade de coleta de fótons. O contrário é observado em temperaturas como 75 e 80 °C, que pode ser justificado pelo crescimento do filme com partículas maiores e aleatoriamente organizadas na superfície do material, diminuindo a fotocorrente pela baixa eficiência de absorção de fótons (LAI et al., 2010). Na Figura 18b, também foi graficado os valores das variações de fotocorrentes em um sinal específico, no qual, foi considerando o máximo de corrente obtida

quando a luz era incidida e o mínimo de corrente quando havia ausência de luz. Constatou-se que as condições ótimas de deposição foram em 20 minutos e temperatura de 70 °C. A partir disso todos os eletrodos foram eletrodepositados em -1,0 V, nestas condições. Vale ressaltar que os sinais obtidos na otimização do tempo foram coletados logo em seguida do depósito, mas os sinais obtidos após a otimização de temperatura só foram avaliados após o processo de calcinação dos eletrodos.

### **3.4 Análise eletroquímica da modificação do filme de dióxido de titânio**

Após a eletrodeposição, seguida de tratamento térmico do filme obtido na configuração FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS, foi realizado o perfil eletroquímico da modificação pelo método de voltametria de varredura linear em um intervalo de potencial que variou de 0,0 a + 1,5 V, com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>, em meio tampão fosfato pH 7,0, como apresentado na Figura 19.

Na Figura 19a têm-se o filme de dióxido de titânio irradiado com luz originada do LED ciano (505 nm). Como esperado, o material não possui um bom desempenho fotoeletroquímico na região visível, uma vez que já é amplamente conhecido que o material é promissor para absorver fótons de radiação ultravioleta (MAMUN et al., 2019). Todavia, mesmo nas condições que o eletrodo foi submetido observa-se um processo reacional acima de + 1,2 V que é característico da evolução de oxigênio proveniente da quebra homolítica da água. Na Figura 19b, o fotoanodo modificado com CdS melhora significativamente a resposta eletroquímica do absorvedor em 164,5 vezes quando comparado ao fotoanodo preparado somente com TiO<sub>2</sub>.

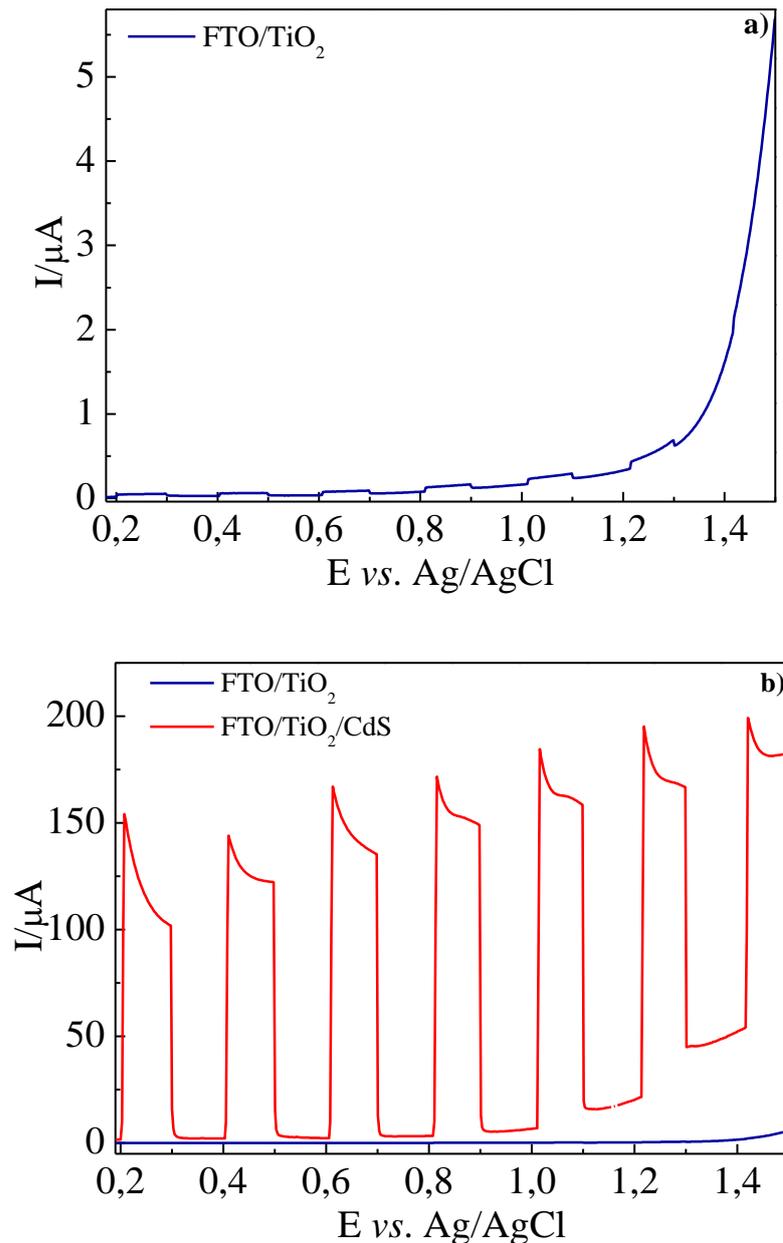


FIGURA 19: Voltamograma linear dos filmes propostos. Em a) TiO<sub>2</sub> e em b) TiO<sub>2</sub>/CdS.

Esta comparação foi realizada no valor de potencial de + 0,8 V. Neste valor a corrente coletada para TiO<sub>2</sub> foi de 0,91  $\mu\text{A cm}^{-2}$  e para TiO<sub>2</sub>/CdS elevou o sinal para 149  $\mu\text{A cm}^{-2}$ .

O sistema de *on/off* do LED driver foi programado em um intervalo de tempo de 10 segundos, iniciando no escuro em 0,0 V e o primeiro sinal com o sistema iluminado foi obtido em aproximadamente 0,2 V. Para os voltamogramas mostrados nas Figuras 19a e 19b, é possível detectar que o

sistema apresenta um processo eletroquímico acontecendo quando há a incidência de fótons observado. Na Figura 19b, isto pode ser visualizado por meio do aumento da corrente que variam em máximos de aproximadamente 100 a 200  $\mu\text{A}$  quando irradiadas. Quando o LED é desativado automaticamente a corrente cai para valores que iniciam-se em 1,6  $\mu\text{A}$  e vão até o mínimo de aproximadamente 50  $\mu\text{A}$  (faixa de potencial de + 1,4 V). A corrente se mantém fixa durante os 10 segundos sem emissão de fótons. No decorrer da janela de potencial aplicada têm-se que a intensidade dos picos máximos de correntes são variáveis.

O sinal coletado em + 1,0 V mostra que o pico máximo de corrente obtido sob iluminação apresenta um valor de 182,8  $\mu\text{A}$  e cai para 160,1  $\mu\text{A}$  apresentando uma diminuição de 22,7  $\mu\text{A}$  comparado a + 0,2 V, a corrente (no escuro – modo *off*) neste potencial é equivalente a 17,3  $\mu\text{A}$  quando o LED é apagado e se eleva para 22,4  $\mu\text{A}$  no momento subsequente ao LED acender novamente. Tal diferença que corresponde a um aumento de corrente *off* em torno de 5,1  $\mu\text{A}$ , pode ser melhor observado na Figura 20 e na Tabela 2.

TABELA 2: Dados obtidos a partir dos sinais de fotocorrente para o filme  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ .

Potencial (V)	Corrente ( $\mu\text{A}$ )	Varição ( $\mu\text{A}$ )
0,2	1° <i>on</i> : 153,9 2° <i>on</i> : 102,9 <i>off</i> : 1,6	50,9
1,0	1° <i>on</i> : 182,8 2° <i>on</i> : 160,1 <i>off</i> : 17,3	22,7

Comparando os resultados de corrente atribuídos aos potenciais + 0,2 V e + 1,0 V têm que no primeiro, o sistema é dotado da primeira energia de ativação que faz o elétron da banda de valência seja excitado à banda de condução gerando uma vacância na banda de menor energia do  $\text{TiO}_2$ . Em seguida a

corrente é diminuída em  $50,9 \mu\text{A}$ , sendo tal fenômeno característico de um processo de recombinação dos portadores de cargas.

Ao longo da varredura o sistema entra em equilíbrio, neste ponto pode ser observado uma diferença de apenas  $22,4 \mu\text{A}$  de queda da corrente em  $+ 1,0 \text{ V}$ , uma vez que a recombinação cai quase pela metade ( $43,9 \%$ ). Isto sugere que as cargas se mantêm separadas por mais tempo, levando a uma maior probabilidade de manter a eficiência quântica do material, pois as espécies estão em equilíbrio.

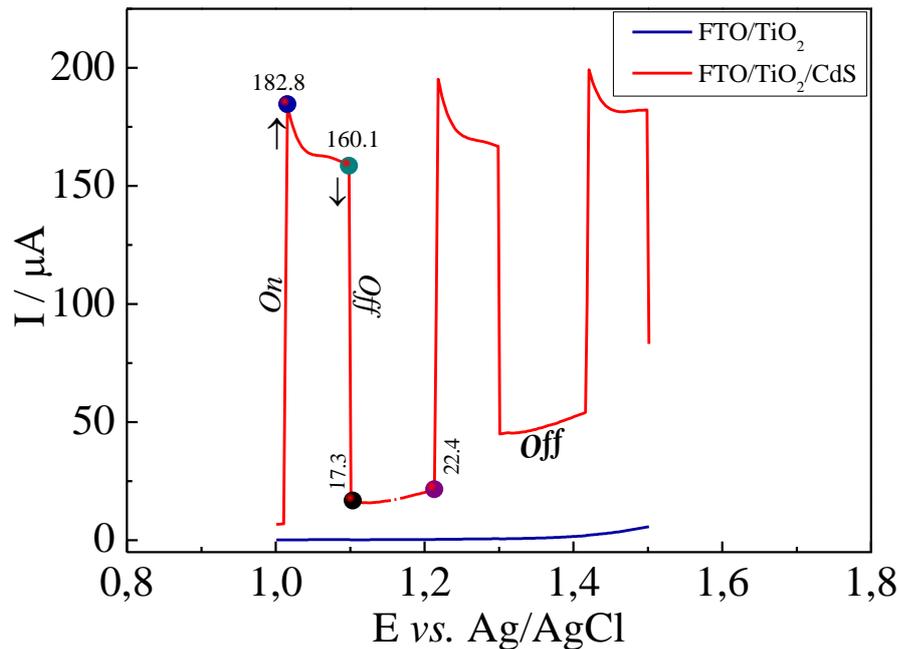
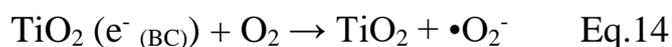
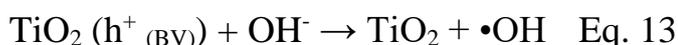
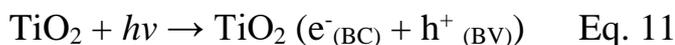


FIGURA 20: Voltamograma linear dos filmes propostos. Em a) TiO<sub>2</sub> e em b) TiO<sub>2</sub>/CdS com destaque nos potenciais acima de  $+ 1,0 \text{ V}$ .

Outro fenômeno observado foi o aumento da corrente no modo escuro, em potenciais acima de  $+ 1,0 \text{ V}$ , cujo aumento pode ser sugerido como explicação à evolução de gás oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo, já que foi possível observar a liberação de bolhas no sistema tanto no eletrodo de trabalho como no contra eletrodo.

Tais espécies são originadas a partir da quebra da molécula de água, onde as ligações são rompidas através da energia luminosa fornecida ao sistema:  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ . A observação desse processo eleva a possibilidade de definirmos o material como um bom candidato para a produção de radicais hidroxilas no

sistema, como já discutido na literatura. Neste trabalho, a reação de interesse é a que ocorre na superfície do eletrodo de trabalho, essas reações podem ser apontadas da seguinte forma (MAMUN et al., 2019):



Como visto nas equações 12 e 13 que diferentes processos da quebra das ligações da água há a formação de radicais hidroxilas no sistema. As reações que ocorrem na banda de condução também são significativas neste processo, pois a espécie negativa é impedida de se recombinar com as vacâncias quando esta reage com os prótons para formar hidrogênio ou com oxigênio formando radicais superóxidos ativados na superfície do material. Vale ressaltar que as reações destacadas com o  $\text{TiO}_2$  são promovidas com maior eficiência quando é modificado com CdS. Tal modificação ( $\text{TiO}_2/\text{CdS}$ ) não é apresentada nas equações pois consideramos que o absorvedor de luz é o dióxido de titânio e o CdS atua como fotossensibilizador.

### 3.5 Estudo de iluminação dos fotoanodos na região do visível

A fim de avaliar a ampliação da banda de absorção do dióxido de titânio através do sulfeto de cádmio, foram realizados testes de absorção de fótons em dez comprimentos de onda diferentes. As medidas foram obtidas por voltametria linear em tampão fosfato pH 7,0. O estudo tinha por objetivo avaliar tanto o

melhor comprimento de onda de absorção, como a distância entre o LED e a célula.

Como pode ser visto na Figura 21a para todos os LEDs, quanto mais próximo da célula maior é a intensidade da corrente coletada. A potência de cada LED varia de acordo com a intensidade luminosa 90 lúmens/Watts. Tal valor de potência poderia ser variada mudando a tensão aplicada entre 100 mV a 700 mV, mas nesse estudo optou-se por aplicar 700 mV para todos que correspondem aos valores máximos de potência de cada diodo. Os emissores: vermelho intenso (156,6 lm, 1,7 W), vermelho (306 lm, 3,4 W), vermelho laranja (366 lm, 4,1 W), verde (369 lm, 4,1 W) e âmbar (396 lm, 4,4 W) apresentaram respostas de corrente baixa comparada aos outros de menores comprimento de onda e potências fixas superiores. Em contrapartida, os emissores: branca quente (435 lm, 4,8 W), branca neutra (690 lm, 7,6 W), branca fria (540 lm, 6,0 W), azul (174 lm, 1,9 W) e ciano (360 lm, 4,0 W) apresentaram as melhores intensidades de correntes na menor distância estudada (1,5 cm), resumidos na Tabela 3.

O dióxido de titânio absorve no comprimento de onda de 388 nm. Após a modificação do material é possível pré-definir à faixa de comprimento de onda ampliada que o material absorve luz. Neste caso, as menores intensidades de correntes foram obtidas para vermelho intenso (655 nm, 1,7 W), vermelho (627 nm, 3,4 W), vermelho laranja (617 nm, 4,1 W), verde (630 nm, 4,1 W) e âmbar (590 nm, 4,4 W), as quais podem ser justificadas pelos comprimentos de onda maiores (590 nm - 655 nm) comparado ao de origem do dióxido de titânio (388 nm). Isto revela que quando a luz é incidida no semicondutor FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS a energia não é suficiente para superar o *band gap* ( $h\nu < E_g$ ) que separa a banda de condução da banda de valência, uma vez que este fenômeno é observado quando há a excitação eletrônica, onde o éxciton formado participa de reações redox.

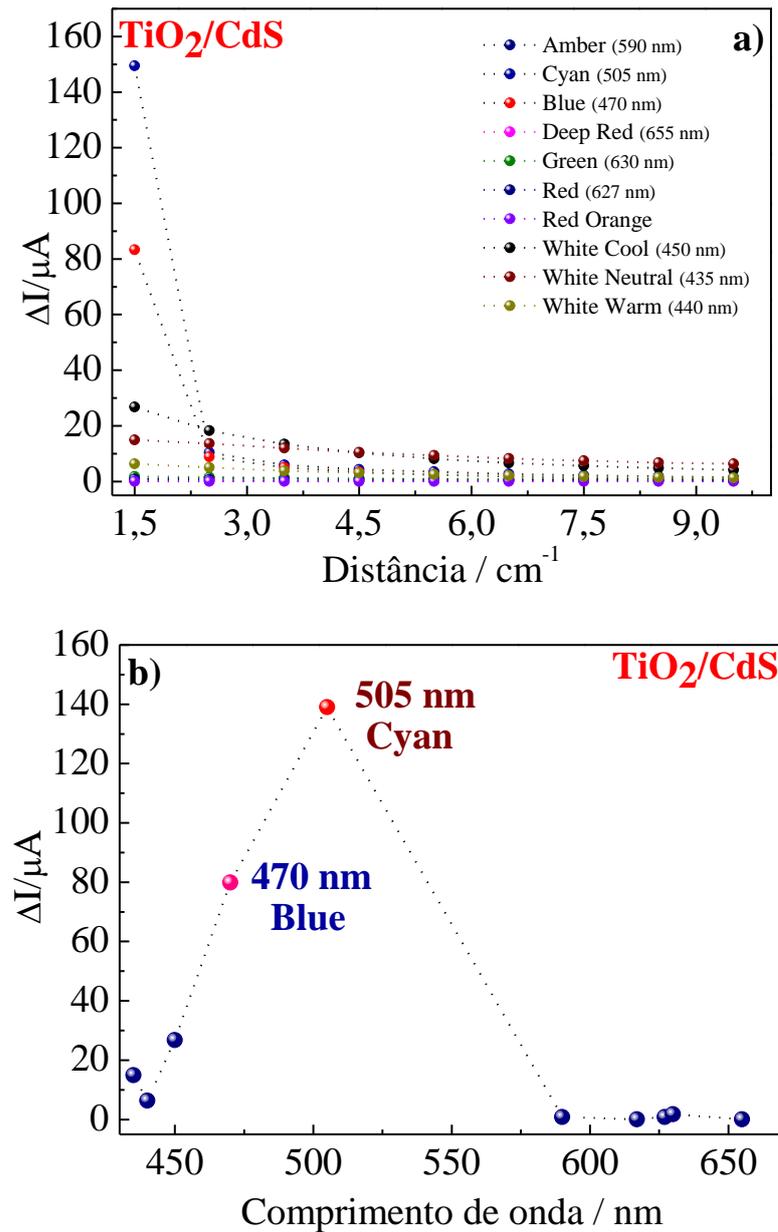


FIGURA 21: Linhas de tendência com fotocorrentes obtidas por voltametria linear. Em a) correntes em função da distância e em b) correntes em função do comprimento de onda com distância fixa em 1,5 cm.

TABELA 3: Variação do valor de foto para diferentes comprimentos de onda dos LEDs utilizando uma distância de 1,5 centímetros.

LED	Potência (W)	Comprimento de onda (nm)	Variação (I/A)
Vermelho intenso	1,7	655	$5,2 \times 10^{-8}$
Vermelho	3,4	627	$8,6 \times 10^{-7}$
Vermelho laranja	4,1	617	$8,6 \times 10^{-8}$

Verde	4,1	630	$1,8 \times 10^{-6}$
Amber	4,4	590	$8,1 \times 10^{-7}$
Branca quente	4,8	440	$6,4 \times 10^{-6}$
Branca neutra	7,6	435	$1,5 \times 10^{-5}$
Branca fria	6,0	450	$2,7 \times 10^{-5}$
Azul	1,9	470	$8,3 \times 10^{-5}$
Ciano	4,0	505	$1,5 \times 10^{-4}$

Além disso, na Figura 21b, a curva de corrente *versus* comprimento de onda revela que para os LEDs de cor branca quente (440 nm, 4,8 W), branca neutra (435 nm, 7,6 W), branca fria (450 nm, 6,0 W), azul (470 nm, 1,9 W) e ciano (505 nm, 4,0 W) apresentaram um melhor desempenho optoeletrônico para o filme na faixa de 440 nm – 505 nm, sendo a melhor resposta em 505 nm referente ao ciano. Tal resposta indica que o material teve uma ampliação de absorção significativa de aproximadamente 117 nm, podendo ser um material capaz de absorver parte da energia solar natural ou artificial nessa escala de absorção. Assim, o ciano foi o emissor que apresentou maior eficiência para superar a banda de energia do material ( $h\nu \geq E_g$ ), capaz de gerar espécies excitadas para promover radicais hidroxilas no sistema fotoeletroquímico.

### 3.6 Determinação do *band gap* por espectroscopia de reflectância difusa

#### 3.6.1 $TiO_2$

A técnica de espectroscopia UV-vis no modo de reflectância difusa foi utilizada para avaliar as propriedades ópticas do material estudado na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Nas figuras abaixo serão mostradas nos espectros, o comprimento de onda máximo em 800 nm, uma vez que não foi observado banda de absorção na região infravermelha.

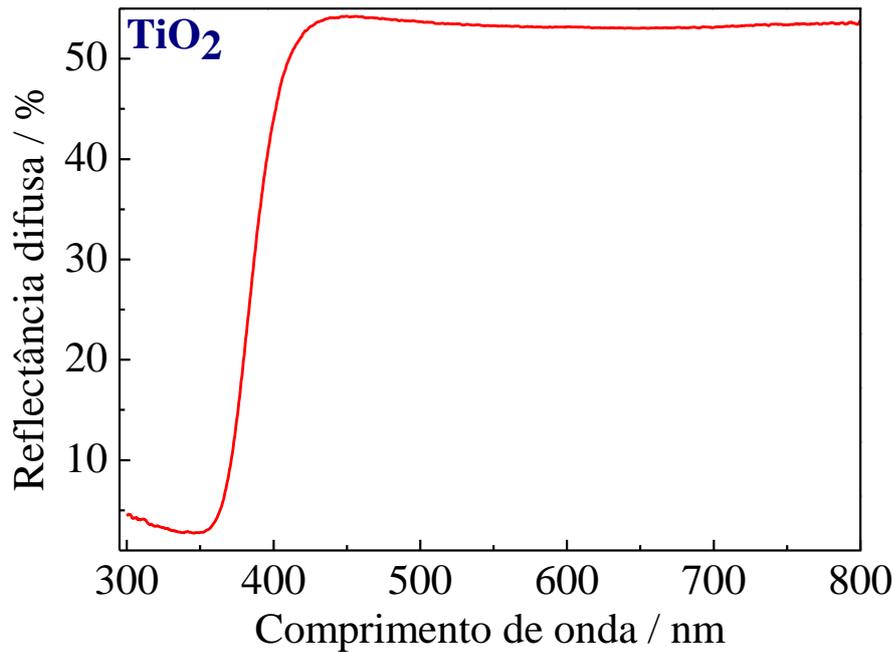


FIGURA 22: Espectro de reflectância difusa para o filme FTO/TiO<sub>2</sub> na região do UV-vis de 300 nm – 800 nm.

A aplicação da técnica teve por objetivo, neste trabalho, identificar as principais bandas de absorção dos materiais apresentados, e com tal informação, foi realizado o cálculo de energia de banda do foto-absorvedor. Posteriormente, os valores obtidos foram comparados e são condizentes com os reportados na literatura (ELAVARASAN et al., 2019). A Figura 22 mostra o intervalo de varredura 300 – 800 nm, no qual observa-se que a reflectância permanece constante de 400 a 800 nm e começa a diminuir até 300 nm, tendo o máximo de reflectância próximo de 53,88 % e o mínimo em 4,43 %. Isto revela que o intervalo de menor porcentagem é um indicativo de maior absorção de fótons correspondente à energia de ativação dos elétrons, uma vez que o comprimento de onda de maior absorção equivale aos valores encontrados na literatura, próximo de 388 nm.

Tendo em vista a informação obtida, é possível determinar o valor do *band gap* do material com a aplicação do método de Tauc (WOOD e TAUC, 1972), uma vez que das diversas abordagens propostas na literatura para reportar

o valor teórico – experimental do *band gap* de um semiconductor, este método continua sendo amplamente utilizado mesmo com suas limitações.

Os conceitos envolvidos nesta aplicação foram propostos por Tauc, David e Mott e podem ser demonstrados na equação abaixo:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 15}$$

Por definição,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia de um fóton,  $A$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_g$  é o *band gap* óptico e  $n$  está relacionado ao tipo de transição eletrônica do material, o qual pode assumir diferentes valores:  $n = 1/2$  para transição direta permitida,  $n = 3/2$  para transição direta proibida,  $n = 2$  para transição indireta permitida e  $n = 3$  para transição indireta proibida. Com os dados obtidos na Figura 22, foi possível determinar o espectro de reflectância difusa convertido pela equação de Kubelka – Munk:

$$(h\nu F(R_\infty))^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 16}$$

Assim,  $F(R_\infty)$  é equivalente ao coeficiente de absorção da equação anterior. Vale ressaltar que neste trabalho não foram realizados testes experimentais para determinar o tipo de transição interbandas do semiconductor, mas na literatura é amplamente discutido os fundamentos teóricos e experimentais. Nestes relatos (JADHAV et al., 2020., BALTA et al., 2020), é permitido assumir que para o  $\text{TiO}_2$  a transição indireta é  $n = 2$ . O termo da função de Kubelka-Munk,  $F(R_\infty)$ , apresentado na Figura 23, é obtido quando construído um gráfico, que possui no eixo y a escala de valores que corresponde a função de reflectância (FR) e no eixo x a variação dos valores de energia que foram obtidos através da seguinte expressão:

$$h\nu \text{ (eV)} = hc/\lambda = 4,135 \times 10^{-15} \text{ eV s} \times 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}/\lambda \quad \text{Eq. 17}$$

obtendo-se  $h\nu$  (eV) =  $1,2405 \times 10^{-6} \text{ eV m}/\lambda$ , onde  $\lambda$  variou de 800 a 300 nm.

Com isso, tem-se o cálculo do valor de energia que separa a banda de valência da banda de condução do dióxido de titânio, obtido pela seguinte expressão:  $[F(R_d) \times h\nu]^{1/n}$  (NOWAK et al., 2009; SHARMA et al., 2019).

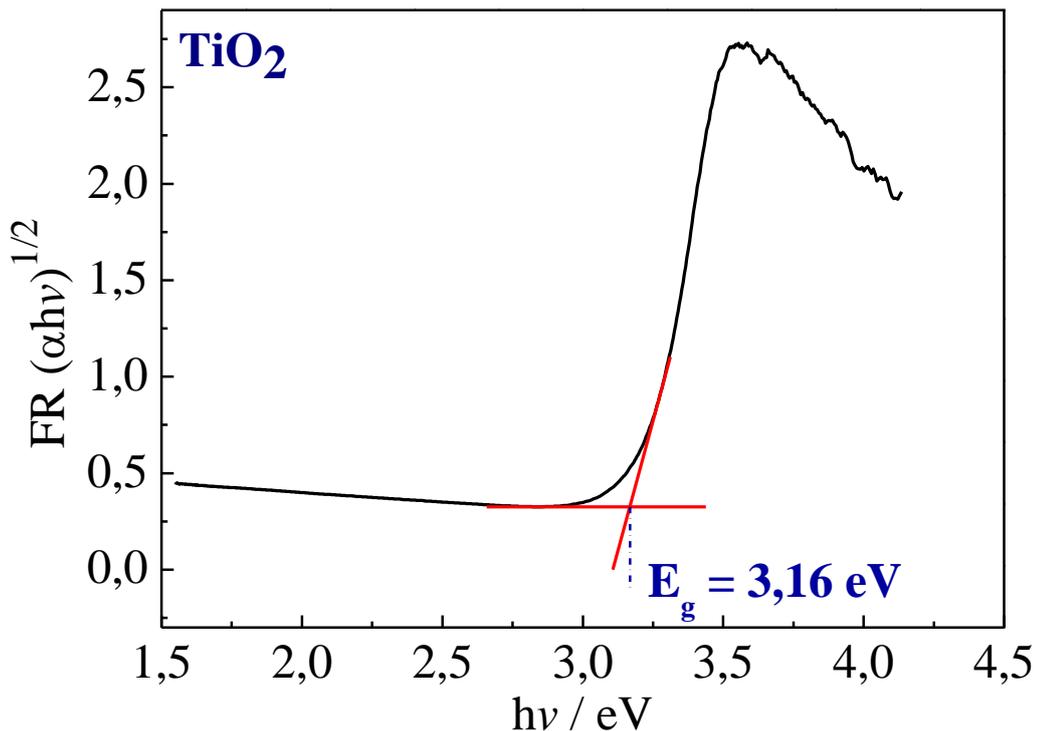


FIGURA 23: Cálculo do *band gap* obtido pela aplicação da função de Kubelka-Munk, onde a linha horizontal vermelha corresponde à energia do fóton incidente e a linha vermelha vertical corresponde à energia absorvida pelo material e o ponto em que se cruzam é o valor do *band gap* indireto.

Feito isso, a Figura 23 mostra os valores de energia do fóton incidente e da energia absorvida pelo material, nos eixos  $x$  e  $y$ , respectivamente. Tendo em vista esses valores, foram traçadas retas de extrapolação paralelas aos eixos  $xy$  o ponto de intersecção permite estimar o valor do *band gap* do absorvedor. No caso do  $\text{TiO}_2$  utilizado neste trabalho o valor obtido foi de  $E_g = 3,16 \text{ eV}$ . Com esse valor pode-se confirmar o  $\text{TiO}_2$  anatase, que é um valor energético amplamente apresentado na literatura como aproximadamente  $3,2 \text{ eV}$ .

### 3.6.2 $\text{TiO}_2/\text{CdS}$

O estudo óptico da junção dos semicondutores também foi realizado por Espectroscopia UV-vis no modo de reflectância difusa com campo de varredura na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Nas figuras abaixo serão mostradas nos espectros o comprimento de onda máximo em 800 nm, uma vez que não foi observado banda de absorção na região infravermelha.

A Figura 24 mostra o espectro de absorção ultravioleta e visível do foto-absorvedor modificado com sulfeto de cádmio. Pode-se observar que ao iniciar-se em 800 nm a porcentagem de reflectância está em 48,7 % o que corresponde uma baixa taxa de absorção visível do material, em torno de 548,3 nm a reflectância diminui para 27,9 % até o intervalo de 491,1 nm com 3,2 % aumentando a absorção, mostrando assim que a energia de ativação de elétrons está na região do espectro visível.

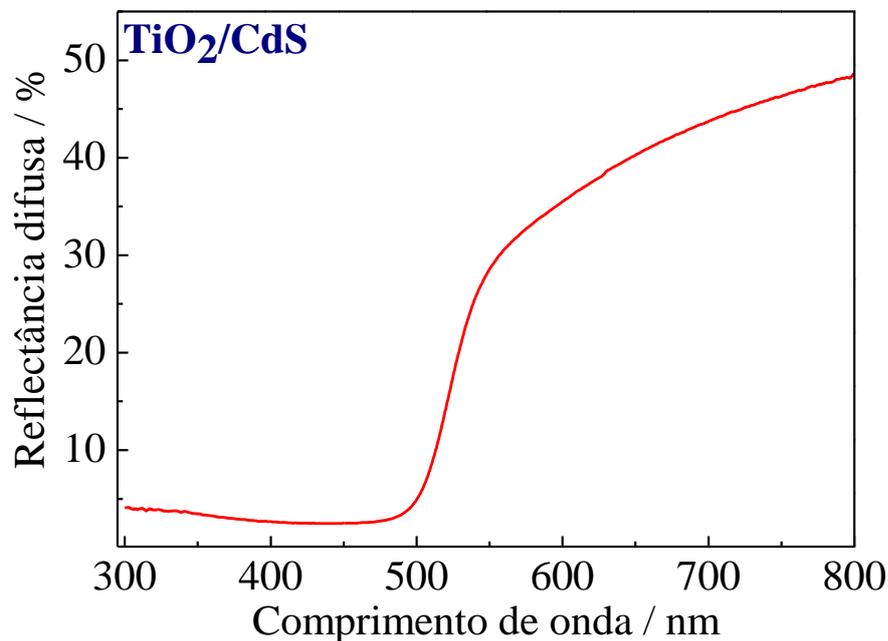


FIGURA 24: Espectro de reflectância difusa para o filme FTO/ $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  na região do UV-vis de 300 nm – 800 nm.

Vale ressaltar que a reflectância é proporcional com o fluxo de radiação eletromagnética que incide sob uma superfície com a taxa que é refletida, nesse

sentido, a interação da luz com a matéria depende da espessura do filme proposto, uma vez que dependendo desta variável a absorção medida pode ter sido superficial ao ponto de ter interagido apenas com o CdS e não somente TiO<sub>2</sub>/CdS devido à espessura.

Neste estudo, não foi aplicado outra técnica de estudo óptico, mas os resultados aqui discutidos podem ser paralelamente comparados com as medidas eletroquímicas em diferentes comprimentos de onda, onde o filme foi irradiado por trás da modificação, ou seja, luz → FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS, já que o melhor  $\lambda$  de absorção de fótons para ativar elétrons na banda de condução foi 505 nm que vai de encontro à maior faixa de absorção apresentada por reflectância difusa apresentada na Figura 24. Neste contexto, esse resultado foi usado para calcular o *band gap* do material.

TABELA 4: Dados ópticos para os fotoanodos FTO/TiO<sub>2</sub> e FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS.

	<b>Comprimento de onda (<math>\lambda</math>)</b>	<b>Reflectância / %</b>	<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>
FTO/TiO <sub>2</sub>	434,5	53,9	3,16
FTO/TiO <sub>2</sub> /CdS	548,3	48,7	2,41

Para o cálculo de energia do TiO<sub>2</sub>/CdS foi aplicado o mesmo conceito matemático já definido na subseção anterior (3.6.1), com exceção do tipo de transição interbandas. Para o TiO<sub>2</sub> foi considerado transição indireta permitida, enquanto para o TiO<sub>2</sub>/CdS o fluxo foi incidido diretamente sob o CdS/TiO<sub>2</sub>, nesse caso, assumiu a transição direta permitida, com o valor de  $n$  na equação igual a 2, isto é:  $[F(Rd) \times hv]^{1/n}$ .

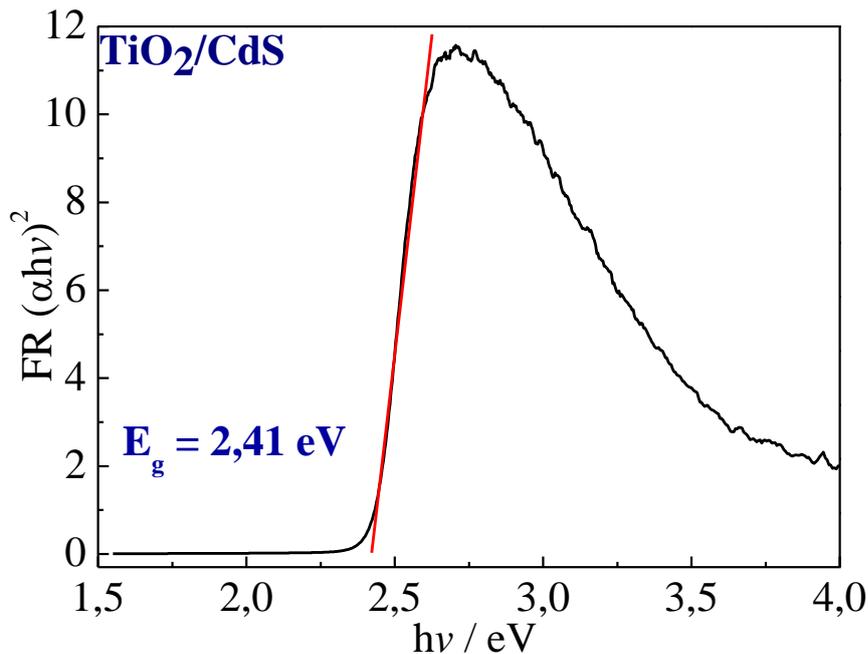


FIGURA 25: Cálculo do *band gap* obtido pela aplicação da função de Kubelka-Munk, onde a linha vermelha vertical corresponde a extrapolação da reta quando  $y = 0$  e  $x = 2,41 \text{ eV}$ .

Feito isso, o valor de energia do material foi próximo de 2,41 eV (Figura 25 e resumidos na tabela 4), mostrando que a junção foi efetiva para ampliar a faixa energética do  $\text{TiO}_2$  puro. Esta variação do *band gap* do semiconductor é fundamental para a foto-eletrocatalise, pois diminui a banda proibida de energia, aumenta a probabilidade de ter maior porcentagem de elétrons fotoinduzidos na banda de condução e de mais vacâncias para promover a oxidação de moléculas de água presentes no sistema, bem como diminuir a taxa de recombinação par eletrônica.

### 3.7 Estudo da solução como eletrólito de suporte

A resposta foto-eletroquímica dos dispositivos foram estudados em quatro eletrólitos distintos, correspondendo intervalos de valores de pH que variaram do ácido ao básico. Neste estudo, as medidas foram realizadas em sistema *on/off* (com LED ciano) e os eletrólitos utilizados foram: ácido sulfúrico, sulfato de sódio, hidróxido de sódio e uma solução tampão fosfato. Esse procedimento foi

realizado para identificar a influência dos ânions e do pH simultaneamente na fotoativação do material, como mostrado nas Figuras 26 e 27.

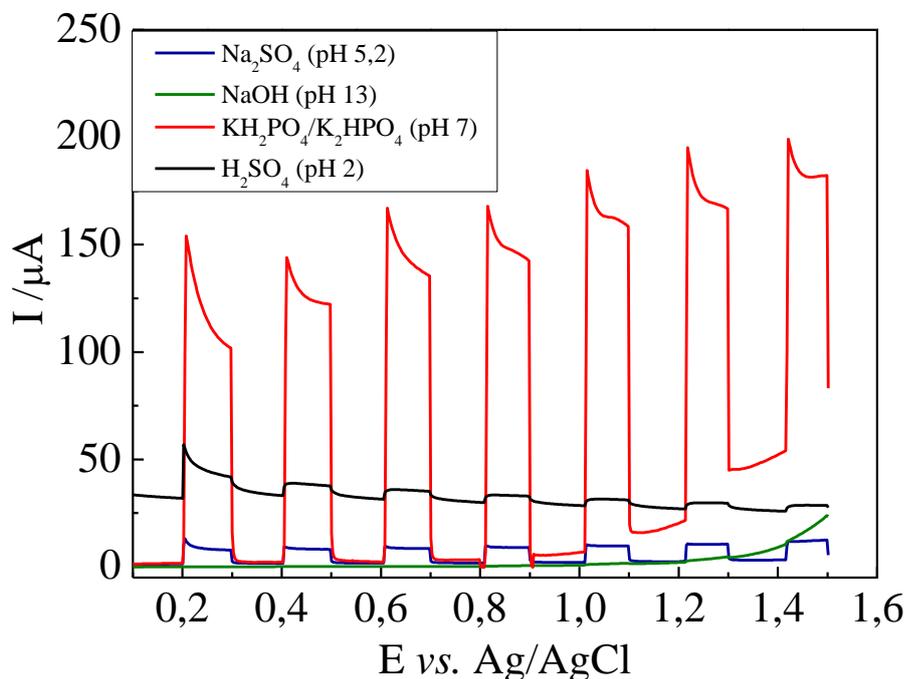


FIGURA 26: Voltamograma linear com o sistema irradiado com o LED ciano variando a intervalo de potencial entre 0,0 a +1,5 V, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  em quatro eletrólitos distintos.

Com os voltamogramas apresentados na Figura 26, observa-se que as soluções ácidas e neutras: ácido sulfúrico ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) e sulfato de sódio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) apresentaram menores respostas foto-eletrouímica quando comparadas as outras soluções, principalmente para o ácido sulfúrico que apresentou um perfil instável quando aplicou-se o campo elétrico no sistema, que pode estar diretamente relacionada com a má formação de buracos ou a adsorção de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  na superfície do material que impede a oxidação da molécula de água, uma vez que na literatura encontra-se eletrólitos que contém íons  $\text{SO}_4^{2-}$  tanto com resultados positivos e negativos, a resposta depende da carga formal do semiconductor para impedir adsorção ou inativação de sítios catalíticos por estas espécies (MOREIRA et al., 2017). Para o hidróxido de sódio (pH 13 e concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) observou-se um aumento de 8 vezes da fotocorrente medida em relação ao sulfato de sódio e ao ácido sulfúrico. Em contrapartida, a solução tamponada apresentou o melhor desempenho eletroquímico comparado

aos outros eletrólitos, correspondendo um aumento de 6,8 vezes em relação ao ácido sulfúrico.

Nos resultados correspondentes ao tampão, pode-se observar que a corrente apresenta um aumento gradativo à medida que o potencial se eleva até + 1,6 V, indicando ser o meio químico mais promissor para a degradação, pois quando o sinal aumenta como mostrado na linha vermelha da Figura 26, indica que está ocorrendo um processo distinto após + 0,8 V, no qual é atribuído a reação de quebra da molécula de água que resulta na formação de espécies paralelas, o mesmo não ocorre para os outros eletrólitos, ou seja, o meio não foi propício para gerar as espécies de interesses.

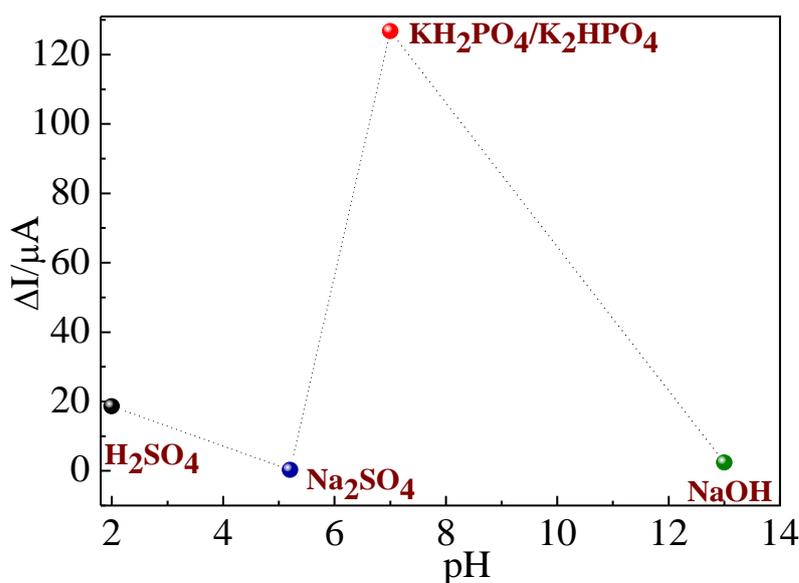


FIGURA 27: Curva de tendência da escala de pH estudada para o eletrodo de trabalho: TiO<sub>2</sub>/CdS.

Então, pode-se constatar que a melhor condição para a foto-eletrocatalise é no meio tamponado em pH 7,0, esses resultados podem ser atribuídos a diversas condições que podem estar ocorrendo no sistema, como por exemplo, a formação de defeitos na superfície do material que provoca um aumento na energia de ativação para foto-induzir os elétrons de um orbital de menor energia para o estado excitado, assim como à disponibilidade de prótons e hidroxilas

para a reação de decomposição da água. Além disso, a influência do íon  $\text{PO}_4^{3-}$  pode justificar interações ou forças características de repulsão/atração quando se aplica um campo magnético, pois pode-se especular que dependendo do pH as espécies podem ser adsorvidas na superfície do material ou até mesmo promover reações de equilíbrio entre espécies, melhorando a fotocorrente. Com a adsorção de íons, a escolha do eletrólito é determinante para não eliminar sítios ativos da superfície que são necessários para catalisar ou gerar mais espécies oxidativas. Tais íons podem ser capturadores de buracos (RIBEIRO et al., 2015) interagindo nos sítios catalíticos e competindo com a molécula de água. Tal fator pode diminuir a eficiência do sistema pela diminuição da formação de radicais hidroxilas. Dessa forma, a solução usada em todos os procedimentos da degradação do fármaco foi o tampão fosfato, vale ressaltar que todas as medidas realizadas até então não conteve o analito na célula.

### **3.8 Estudo de estabilidade do filme por cronoamperometria**

Nesta seção, avaliou-se a estabilidade da fotocorrente do filme de FTO/ $\text{TiO}_2$ /CdS utilizando a cronoamperometria em três valores de potenciais (+ 0,2 V, + 0,4 V e + 0,8 V). O método foi aplicado durante cinco minutos, sob iluminação do LED ciano em meio tampão fosfato pH 7,0.

Na Figura 28 observa-se que a maior corrente medida foi no primeiro sinal em torno de 10 segundos que representa o momento *on* do LED com o máximo de 83,2  $\mu\text{A}$  e o mínimo de 17,6  $\mu\text{A}$  em 27 segundos, ou seja, ao fim dos últimos 10 primeiros segundos de iluminação do sistema representou uma queda de corrente de aproximadamente 78,9 % do sinal, que é característico da primeira excitação eletrônica da banda de valência para a de condução. Após isso, os sinais obtidos são constantes e distintos do primeiro, uma vez que o segundo sinal *on* foi obtido em torno de 37 segundos e o máximo de corrente medida 18,5  $\mu\text{A}$  e o mínimo *on* 11,8  $\mu\text{A}$ , ou seja, uma queda de 36,3 %,

correspondendo uma queda menor comparado ao primeiro sinal coletado. Ao aproximar do fim da medida, em 277 segundos o sinal *on* foi de  $4,8 \mu\text{A}$  e o menor  $4,1 \mu\text{A}$  mostrando que a diminuição do máximo para o mínimo foi de aproximadamente 15,6 %.

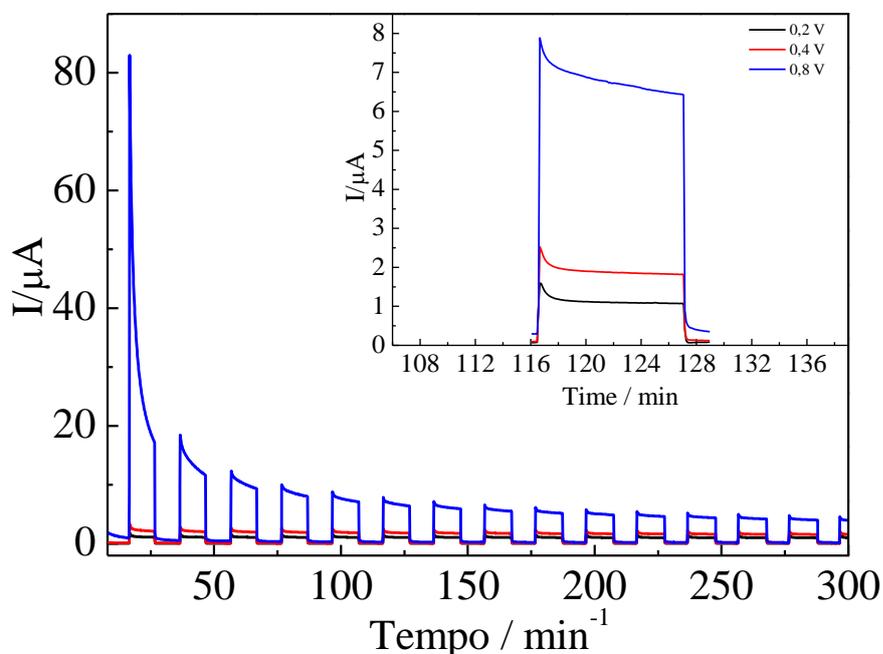


FIGURA 28: Cronoamperograma do filme FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS variando o potencial em + 0,2 V; + 0,4 V e + 0,8 V durante cinco minutos.

Pode-se observar que com o decorrer do tempo de medida, a queda de corrente tende a ser menos acentuada, tal queda é atribuída ao possível fenômeno de recombinação dos pares  $e^-/h^+$ . No primeiro sinal representa uma maior taxa de recombinação enquanto o penúltimo tem uma menor perda que pode ser atribuído ao equilíbrio adquirido no sistema ao longo do tempo.

Também é possível observar que os resultados discutidos até então nesta seção, corresponde apenas aqueles obtidos em + 0,8 V. O sinal ampliado mostrado no gráfico conclui que quanto maior o potencial aplicado, maior será a corrente gerada e menor a perda de eficiência de fotocorrente em relação ao menor potencial. Para + 0,8 V, + 0,4 V e + 0,2 V é 18,2 %, 26,9 % e 35,2%, respectivamente.

### 3.9 Degradação do naproxeno

A degradação do naproxeno foi realizada em um reator fotoeletroquímico contendo uma solução  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> em tampão fosfato (pH 7,0). A degradação foi estudada com os dois fotoanodos: FTO/TiO<sub>2</sub> e FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS em três tipos de aplicação distintos. Inicialmente, avaliou-se somente a influência da luz incidida no sistema, em seguida, a influência do potencial aplicado e por fim, a ação simultânea desses processos durante seis horas. O decaimento foi estudado pela técnica de espectroscopia UV-vis monitorando o comprimento de onda 230 nm.

#### 3.9.1 FTO/TiO<sub>2</sub>

Inicialmente, somente o fotoanodo TiO<sub>2</sub> foi submetido à solução contendo naproxeno exposto à radiação ultravioleta (UVC 280 -100 nm). Durante a primeira hora foram coletadas dez alíquotas (intercaladas a cada 10 minutos), no fim da degradação foram obtidas dezesseis amostras de 2,0 mL, correspondendo a uma diminuição de 6,4 % do volume inicial.

Este material já foi amplamente apresentado na literatura como um dos mais promissores para processos fotocatalíticos, principalmente na forma de pós suspensos. Considerando o primeiro sinal no tempo inicial, a absorvância foi 0,722 e nos primeiros dez minutos diminuiu para 0,577, equivalente a uma diminuição de aproximadamente 20,1 %.

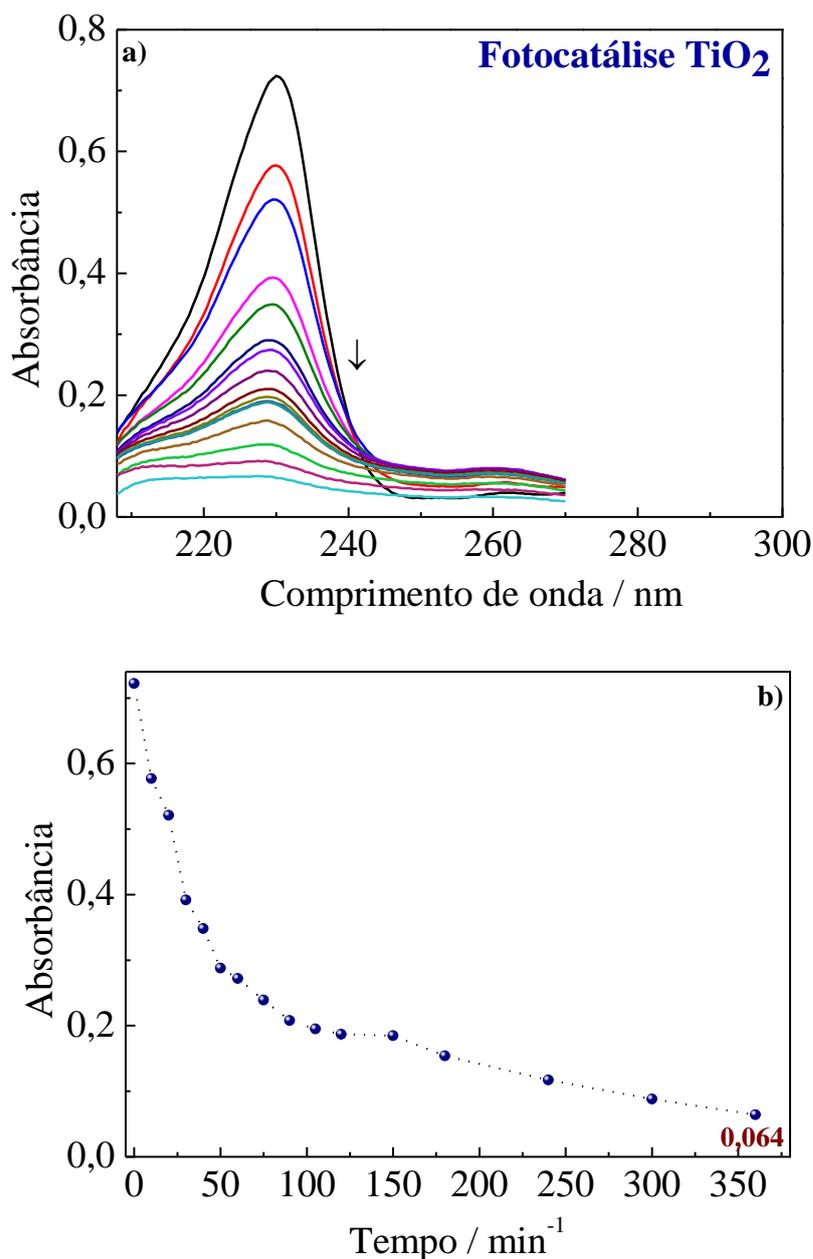


FIGURA 29: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) durante seis horas sob radiação ultravioleta.

O processo de oxidação segue com um perfil constante na taxa de degradação, a partir de 180 minutos (Figura 29) a reação ocorre mais rapidamente saindo de 0,154 para 0,117 em 240 minutos, no fim da reação a absorbância foi igual 0,064, representando 91,1 % da taxa de decaimento da concentração.

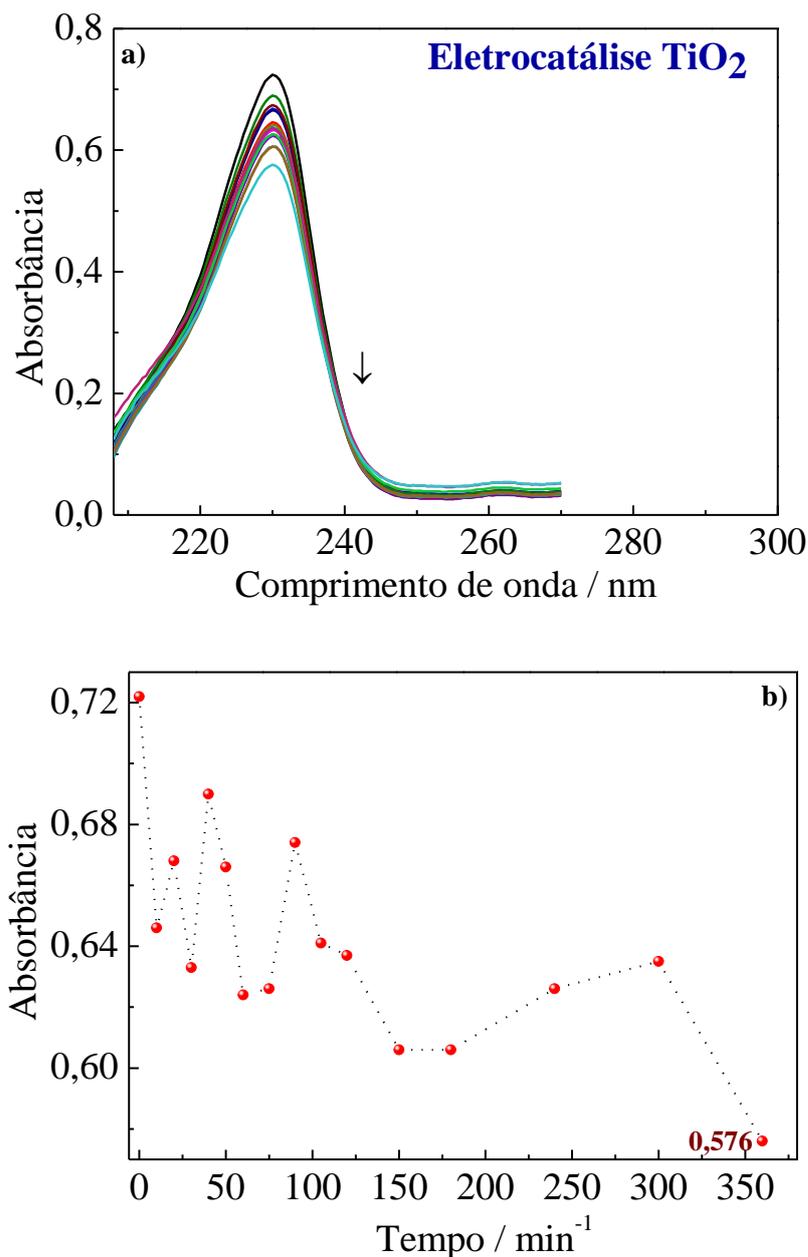


FIGURA 30: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) durante seis horas sob aplicação de + 2,0 V.

Diversas hipóteses podem ser atribuídas à diminuição da concentração do naproxeno no sistema diante da propagação das reações que se concretizam na superfície do dióxido de titânio. Tais elucidações são dependentes da taxa de absorção de fótons, recombinação e dissipação energética, migração eletrônica na superfície do semicondutor, iniciação de reações redutores e oxidantes e

degradação do contaminante por vias diretas e/ou indiretas (HE et al., 2020; BANERJEE et al., 2014).

Sabe-se que em processos foto-eletrocatalíticos a aplicação de campo elétrico tem por objetivo principal promover a separação dos pares por um tempo maior comparado somente com a incidência de fótons. Mas dependendo das propriedades do material e da densidade de corrente ou potencial aplicado é possível que a oxidação anódica contribua para a remoção do contaminante emergente presente no reservatório. Isto pode ocorrer, pois vai existir a quebra da molécula de água, que dependendo do sistema, acontece em potenciais maiores que + 1,0 V, sendo possível a formação de radicais hidroxilas por esta via. Na Figura 30, tem-se este fenômeno, no qual o naproxeno e o semicondutor estão sob a ação de uma eletrólise. No tempo zero a absorvância medida em 230 nm é igual a 0,722 e nos primeiros dez minutos esse valor decresce para 0,646, o que equivale a 10,5 % do valor coletado antes de iniciar o processo. Com o passar do tempo, os valores de absorvância não seguem um padrão contínuo esperado em relação à diminuição desses valores, no fim da degradação tem-se 0,576, o que equivale a 20,2 %. Com isso, pode-se constatar que o sistema eletroquímico separado do sistema fotoquímico contribui para a remoção parcial do poluente.

A Figura 31 mostra um processo foto-eletroquímico para a remoção do naproxeno. Observa-se que a ação simultânea fotoquímica/eletroquímica resulta em um processo inicialmente mais rápido comparado aos anteriores. Em dez minutos a absorvância decresce 48,3 % em relação ao valor inicial, esse resultado foi obtido com o método fotocatalítico entre 30 a 40 minutos, enquanto na oxidação eletroquímica esse valor (absorvância é igual a 0,373) não foi alcançado ao longo das seis horas.

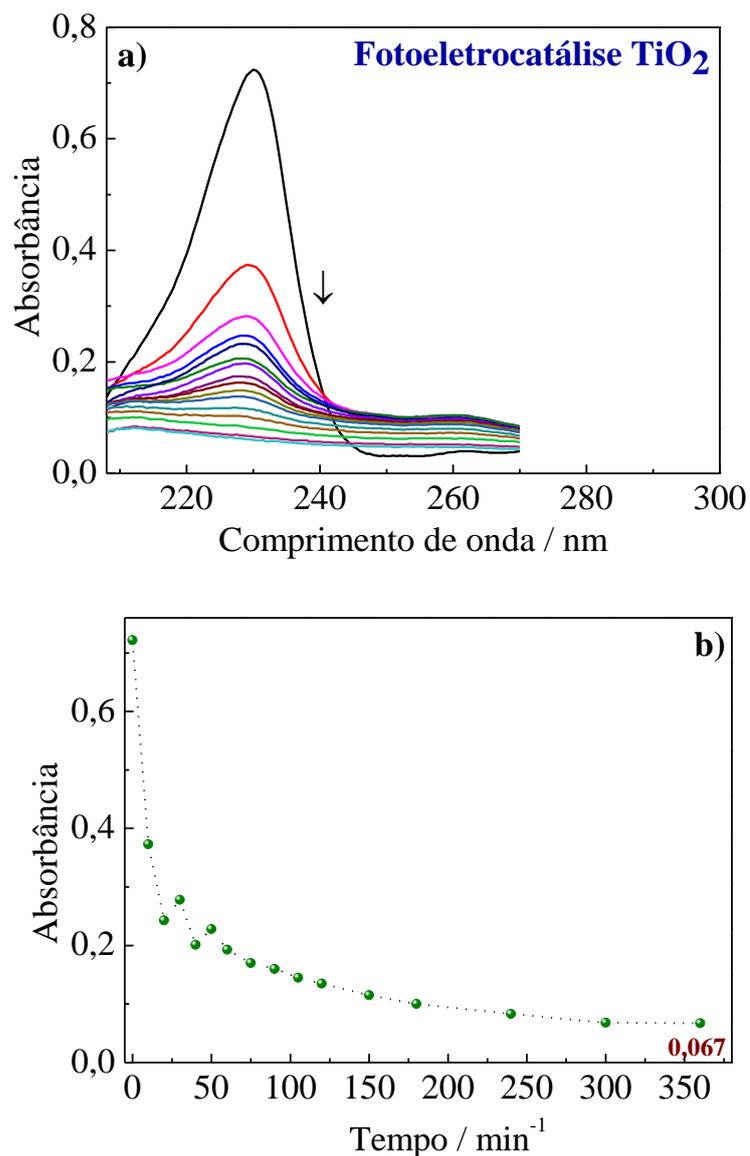


FIGURA 31: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) durante seis horas sob aplicação de + 2,0 V e radiação UVc.

TABELA 5: Dados de absorvância inicial e final do naproxeno usando o fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>.

	<b>Fotoquímico</b>	<b>Eletroquímico</b>	<b>Foto-eletroquímico</b>
Inicial	0,722	0,722	0,722
Final	0,064	0,576	0,067

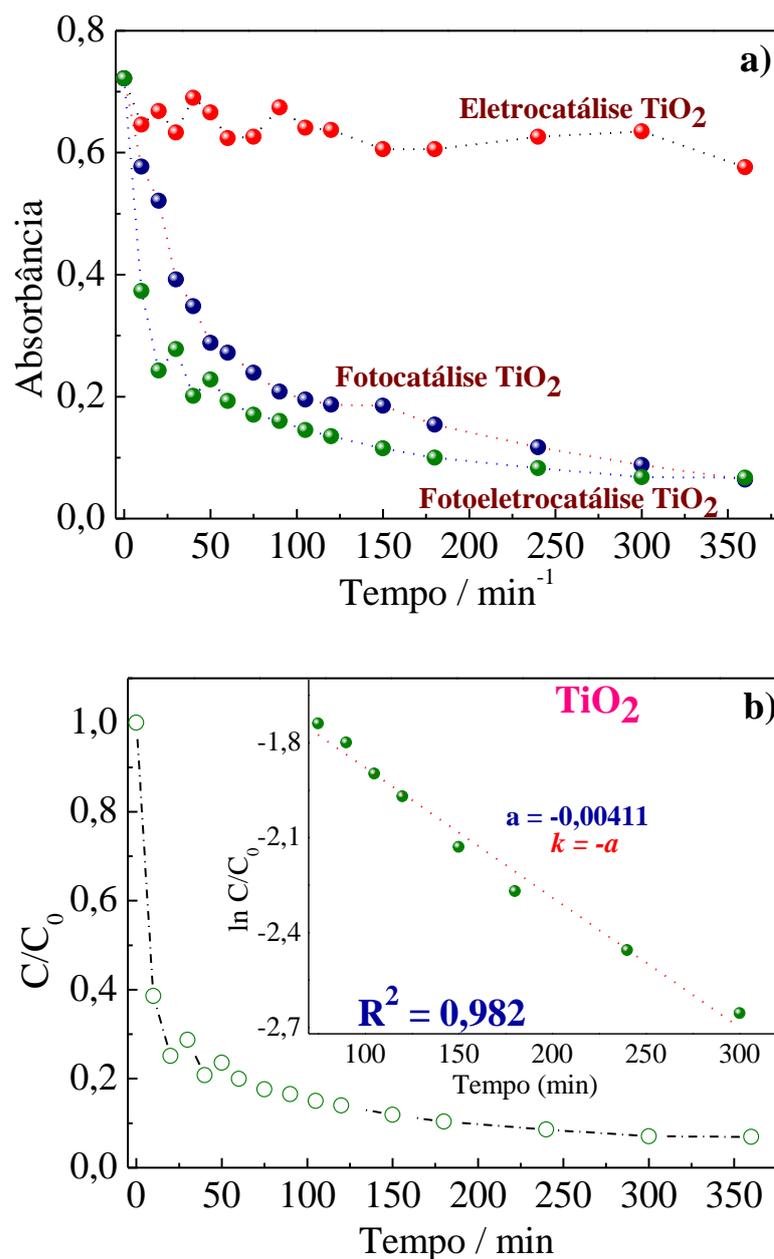


FIGURA 32: Em a) linhas de tendências dos três processos e em b) dados de ordem reacional.

Com isso, a Tabela 5 resume os três processos estudados e na Figura 32 observa-se que os perfis das curvas são semelhantes para os processos fotoquímico e o foto-eletroquímicos, mostrando que no fim da degradação a eficiência equivale a 90,7 %. A ordem reacional deste processo foi calculada considerando a curva de concentração ao longo tempo, a linearização

decrecente indica um processo de pseudo-primeira ordem, como apresentado Figura 32b.

Os resultados obtidos estão de acordo com o que se espera deste material, na literatura o  $\text{TiO}_2$  (GOPINATH et al., 2020; MAMUN et al., 2019) possui numerosas aplicações na degradação de fármacos, por meio de processos de fotocatalise homogênea. Este material é o que mais se aproxima do princípio fundamental de um catalisador, pois é capaz de sofrer mudanças em seu estado de oxidação sem sofrer alterações mecânicas ou decomposição.

### ***3.9.2 Estudo do fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS no processo de degradação do naproxeno***

Inicialmente, o fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS foi submetido à solução contendo o contaminante e exposto somente à radiação ultravioleta (UVc 280 - 100 nm). Durante a primeira hora foram coletadas dez alíquotas (intercaladas a cada 10 minutos). No fim da degradação foram analisadas dezesseis amostras de 2,0 mL, correspondendo a uma diminuição de 6,4 % do volume inicial. A modificação com o CdS deveria manter as condições físicas do foto-absorvedor alterando somente a faixa de absorção, neste caso, aumentando a escala de comprimentos de onda (diminuindo a energia de ativação do elétron na banda de condução do  $\text{TiO}_2$ ), a partir da Figura 33 tem-se os resultados da degradação do naproxeno usando o eletrodo modificado.

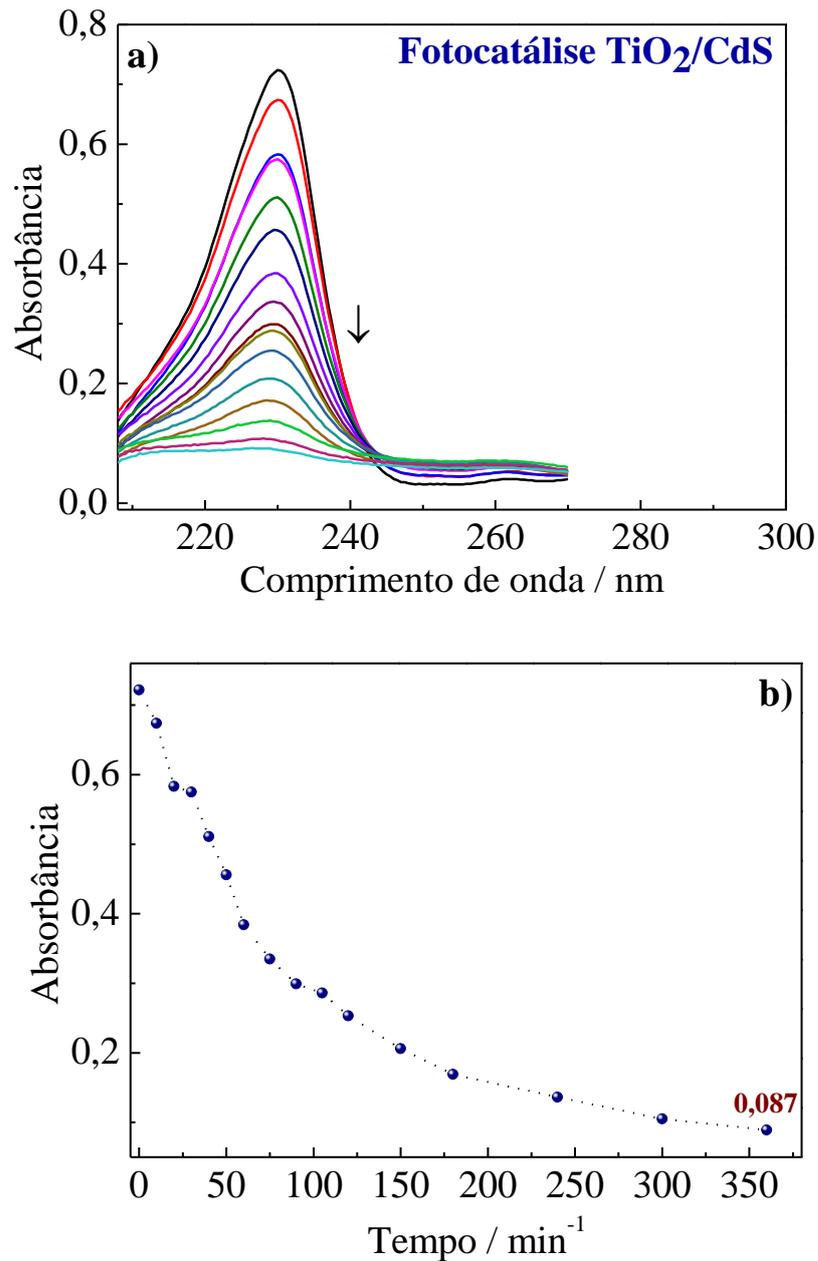


FIGURA 33: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) durante seis horas sob radiação ultravioleta usando o fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS.

As Figuras 33 e 34 mostram os processos fotoquímicos e eletroquímicos na degradação do naproxeno usando o fotoanodo de FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS. O primeiro processo se mostra-se mais lento quando comparado somente com o fotoanodo de TiO<sub>2</sub>.

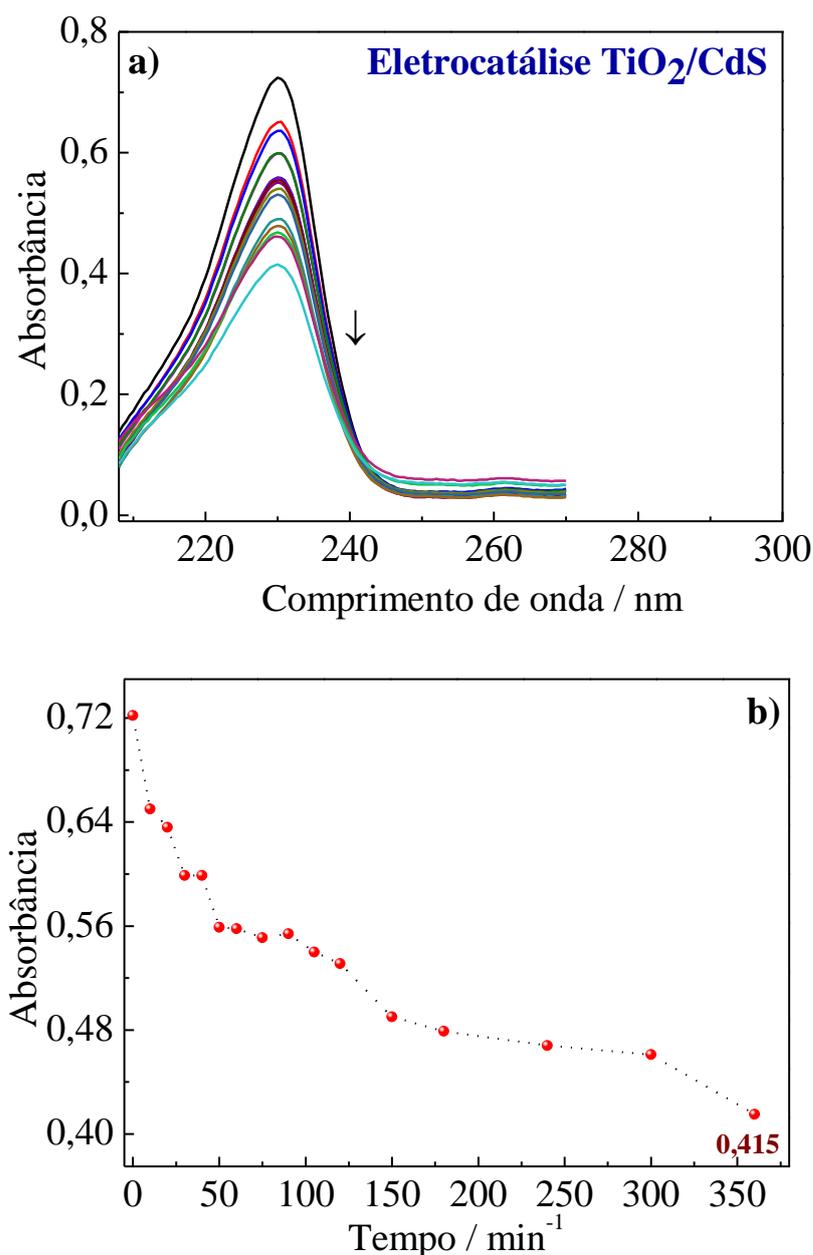


FIGURA 34: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) durante seis horas sob aplicação de + 2,0 V usando o fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS.

Entretanto, no final das seis horas de degradação o valor da absorbância medida é análogo, quando os sistemas são comparados. Já o processo de oxidação anódica apresentou uma maior taxa de degradação usando o eletrodo modificado com CdS, uma vez que no fim da ação a absorbância diminui 42,5 % em relação a medida inicial, enquanto com o fotoanodo de TiO<sub>2</sub> a queda foi de 20,2 %.

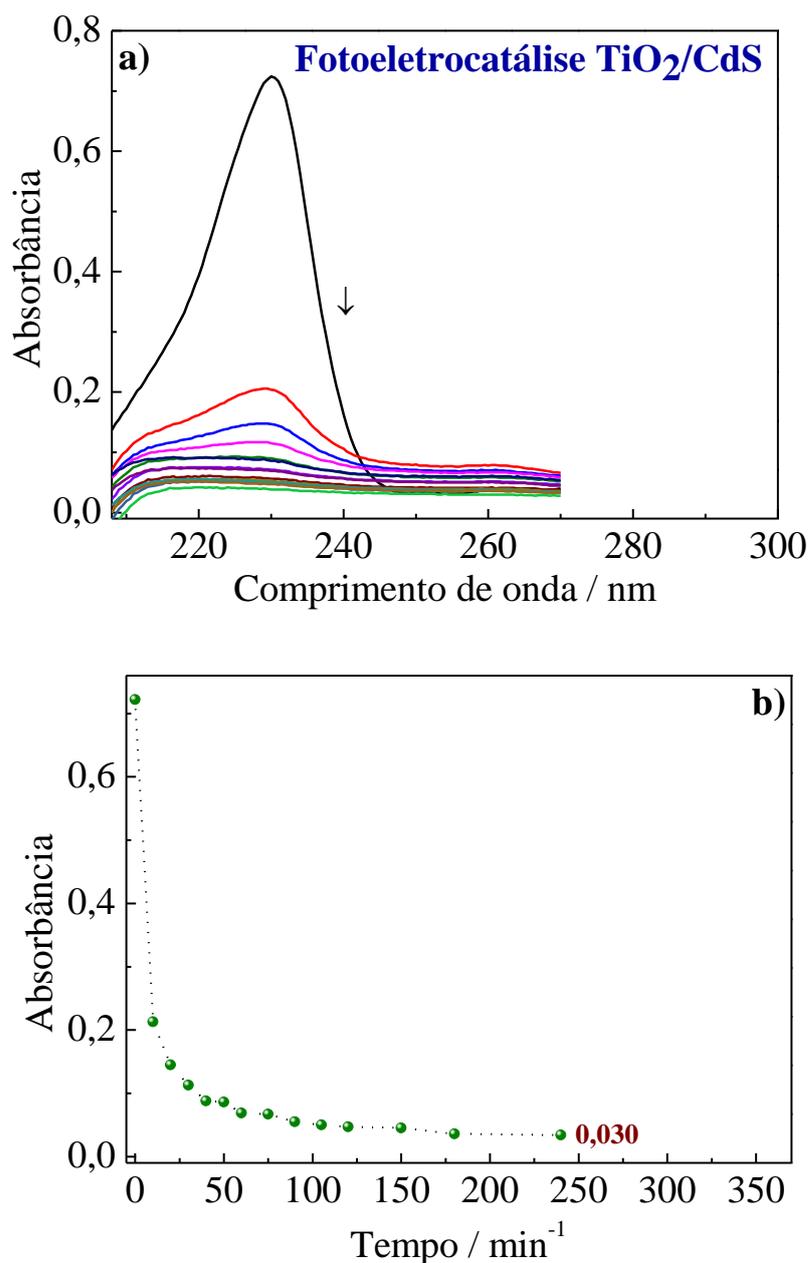


FIGURA 35: Espectro UV-vis do decaimento da concentração do naproxeno ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) durante quatro horas sob radiação ultravioleta e aplicação de + 2,0 V usando o fotoanodo modificado.

Tais valores demonstram que o eletrodo modificado apresenta 1,4 vezes melhor desempenho na geração de radicais hidroxilas comparadas ao eletrodo puro. A Figura 35 mostra que os dados obtidos da degradação do poluente usando o eletrodo modificado em um processo foto-eletrocatalítico, tem-se uma taxa de degradação maior comparado aos outros processos individuais (Figura 35a e Tabela 6).

TABELA 6: Análise dos máximos e mínimos de absorvância do naproxeno antes e após o processo de foto-eletrólise usando o fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS.

	<b>Fotoquímico</b>	<b>Eletroquímico</b>	<b>Fotoeletroquímico</b>
Inicial	0,722	0,722	0,722
Final	0,087	0,415	0,030

Observa-se que no tempo zero a absorvância é aproximadamente 0,722, após dez minutos de início do processo de degradação, a absorvância é mensurada em 0,213 o que define uma queda de concentração próxima a 70,5 %. No fim de uma hora a queda é próxima de 90,4 % (valor de absorvância igual a 0,069). Este valor é alcançado com o fotoanodo de TiO<sub>2</sub> em seis horas. O sistema FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS também foi programado para ser executado na mesma faixa de tempo. Em uma hora o resultado semelhante ao encontrado em seis horas usando o fotoanodo sem modificação foi alcançado, em duas, três e quatro horas, sendo que os valores de absorvância diminuíram para 0,047, 0,036 e 0,030, respectivamente. A operação do sistema foi interrompida em quatro horas obtendo uma eficiência próxima de 95,3 %, como apresentado na Figura 36.

Vale ressaltar que o sistema teve um aumento de temperatura 18 °C originado pela lâmpada e que essa variável não foi otimizada na degradação. Além disso, os dados de absorvância a partir da Figura 36 foram convertidos para concentrações através da lei de Lambert-Beer:  $A = \epsilon bc$ , onde A é a absorvância,  $\epsilon$  é a absorvidade molar da substância (para o naproxeno  $\epsilon$  é 96700 cm<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> no comprimento de onda 230 nm), b é o caminho óptico (cm) e c é a concentração do analito (mol L<sup>-1</sup>). Os valores de concentrações foram necessários para determinar a ordem da reação.

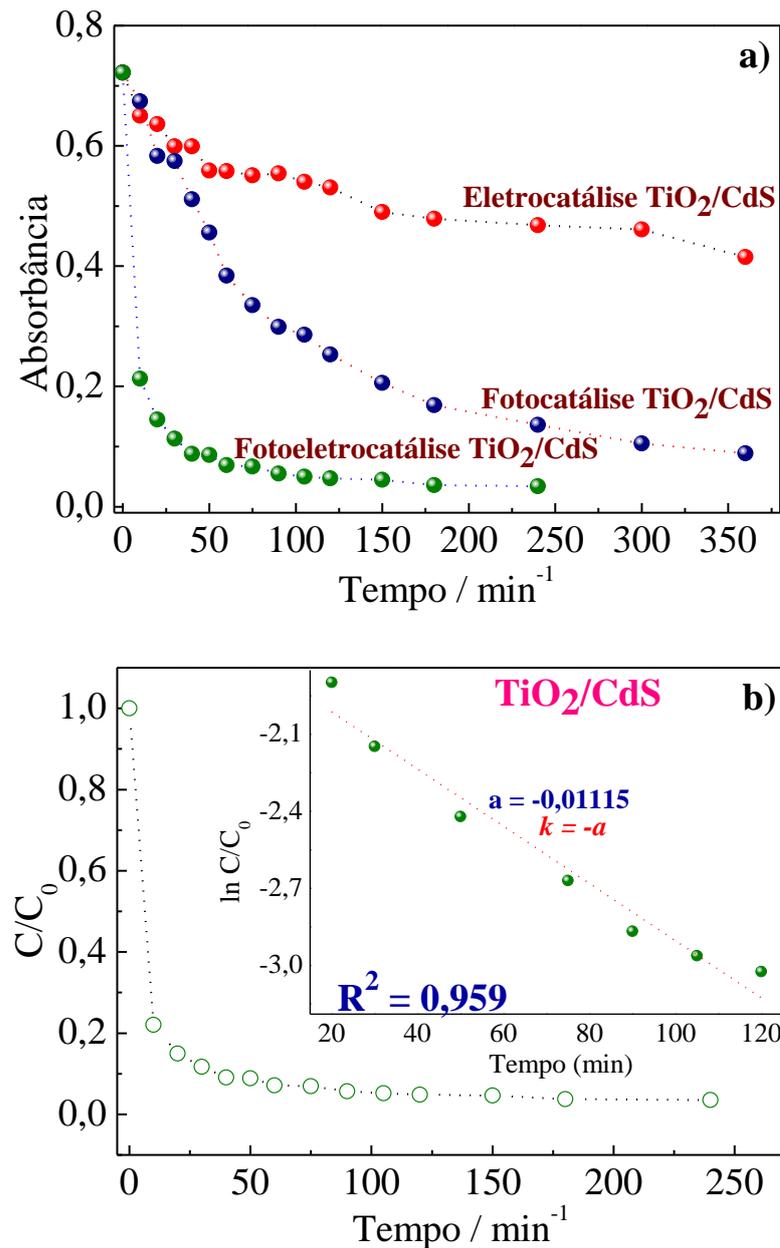


FIGURA 36: Em a) linhas de tendências para os três processos e em b) dados de ordem reacional usando o fotoanodo modificado.

A Tabela 7 mostra a diminuição de concentração ao longo do tempo em intervalos de uma hora, esses resultados obtidos foram convertidos com ajuste linear de pontos para determinar a inclinação da reta que caracteriza o valor de constante cinética.

TABELA 7: Análise comparativa dos processos de oxidação em diferentes condições usando o fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS.

Tempo (min)	Absorbância	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	C <sub>F</sub> /C <sub>0</sub>	ln (C <sub>F</sub> /C <sub>0</sub> )
0	0,722	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	1,0	0
60	0,069	7,1 x 10 <sup>-7</sup>	7,1 x 10 <sup>-2</sup>	-2,6
120	0,047	4,9 x 10 <sup>-7</sup>	4,9 x 10 <sup>-2</sup>	-3,0
180	0,036	3,7 x 10 <sup>-7</sup>	3,7 x 10 <sup>-2</sup>	-3,3
240	0,034	3,5 x 10 <sup>-7</sup>	3,5 x 10 <sup>-2</sup>	-3,4

Salienta-se que para o gráfico da Figura 36b foram utilizados dentre os 16 pontos de coletas, somente aqueles que possuíam maior linearidade nos valores logarítmicos, visando um valor de correlação ( $R^2$ ) maior ou igual a 0,9. Mas independente dos valores escolhidos (aleatórios ou lineares), não influenciam na diminuição ou aumento acentuado do valor da inclinação da reta. O coeficiente angular encontrado usando FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS foi aproximadamente  $-1,1 \times 10^{-2}$  (min), considerando que este é um processo de primeira ordem, a constante cinética é equivalente ao negativo da inclinação, ou seja,  $k = 1,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Esse resultado pode ser comparado àquele encontrado usando o eletrodo FTO/TiO<sub>2</sub> com  $k = 4,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . O eletrodo modificado com sulfeto de cádmio representa 2,71 vezes maior comparado ao puro. Usando a expressão de tempo de meia-vida para uma reação de primeira ordem:  $t_{1/2} = \ln 2/k$ , tem-se que para FTO/TiO<sub>2</sub>,  $t_{1/2} = 168,6$  minutos, enquanto para FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS,  $t_{1/2} = 62,2$  minutos. Dessa forma, o tempo que a concentração de naproxeno leva para diminuir à metade do valor inicial ( $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) é menor para o eletrodo modificado do que em sua forma pura.

### 3.9.3 Efeito sinérgico $TiO_2$ e $CdS$

Avaliando o gráfico da Figura 37, os processos foto-eletróquímicos para os dois eletrodos de trabalho propostos, mostram-se as diferenças em seus respectivos pontos, como os dez primeiros minutos de degradação, apresentando uma maior taxa de remoção para o eletrodo FTO/ $TiO_2$ / $CdS$ . Seguindo a linha do tempo, em trinta minutos de operação para o eletrodo FTO/ $TiO_2$  existe um aumento de absorvância comparado aos vinte minutos, enquanto a absorvância do outro material tende a diminuir como esperado. Neste trabalho não foi realizado estudos de rotas e mecanismos reacionais, mas é sabido através dos estudos relatados na literatura (MANUN et al., 2019; JUNG et al., 2020; FAN et al., 2020), que uma das principais objeções para o uso de dióxido de titânio nesta vertente é a formação de produtos secundários para uma gama de poluentes. Então, o perfil mencionado em trinta minutos para esse eletrodo, onde foram observadas variações nos valores de absorvâncias pode ser característico da formação de um subproduto, minoritário, do naproxeno, que possivelmente absorve no mesmo comprimento de onda, processos como esses não foram visualizados usando o sulfeto de cádmio.

Assim, é válido nomear como efeito sinérgico os fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução, no caso deste trabalho o acoplamento da fotocatalise e eletrocatalise. Generalizando, na oxidação anódica, um anodo (M) polarizado em um determinado (dependente da natureza do material) são gerados radicais hidroxilas a partir da oxidação da molécula de água, formando um híbrido radicalar  $M-(\bullet OH)$ , como mostrado na equação 18:



Nos processos fotocatalíticos, a espécie radicalar (oxidantes ou redutoras) é formada a partir da irradiação de energia luminosa na superfície do semicondutor, disperso no meio aquoso. Tal energia é suficiente para promover

a absorção de fótons e gerar um elétron na banda de condução e vacância na banda de valência, como mostrado nas equações 19 e 20 (CHANGANAQUI et al., 2020; CORIA et al., 2016):

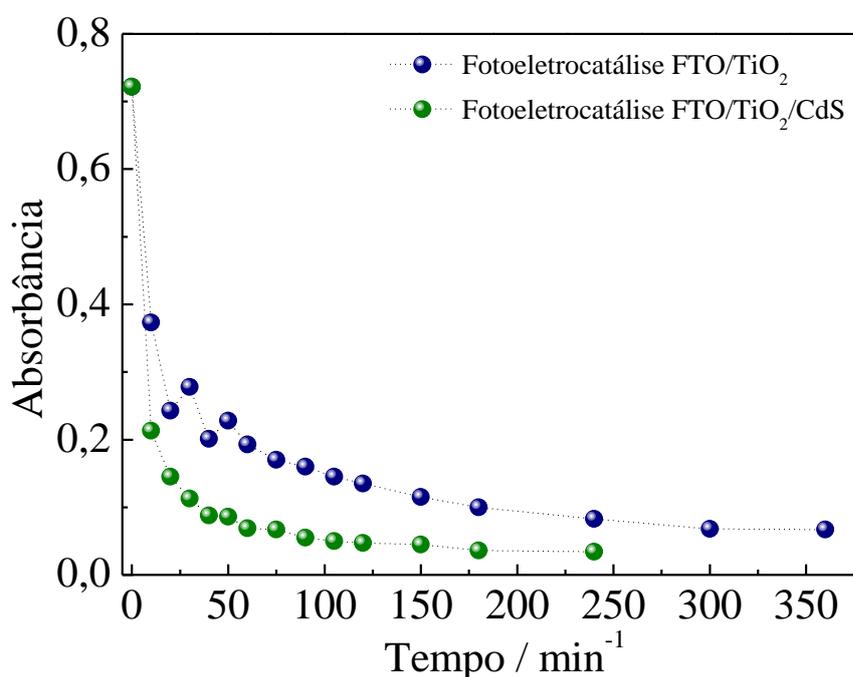
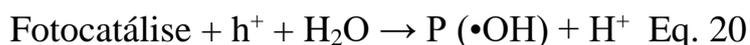
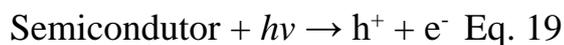


FIGURA 37: Linhas de tendências do processo foto-eletrocatalítico para os dois fotoanodos propostos.

Quando esses processos são acoplados e operam simultaneamente, o fotocatalisador assume as condições de um ânodo e o contra eletrodo coleta as cargas negativas  $e^-$  aumentando a probabilidade da espécie  $h^+$  não recombinar com maior frequência e com isso, mais radicais hidroxilas podem ser gerados na interface. Neste trabalho, foi possível observar a ocorrência deste fenômeno sinérgico, e constatar que a modificação do material foi promissora, pois houve

um aumento de 46,9 % de eficiência de remoção do contaminante em pelo menos quatro horas, mostrado na Figura 37.

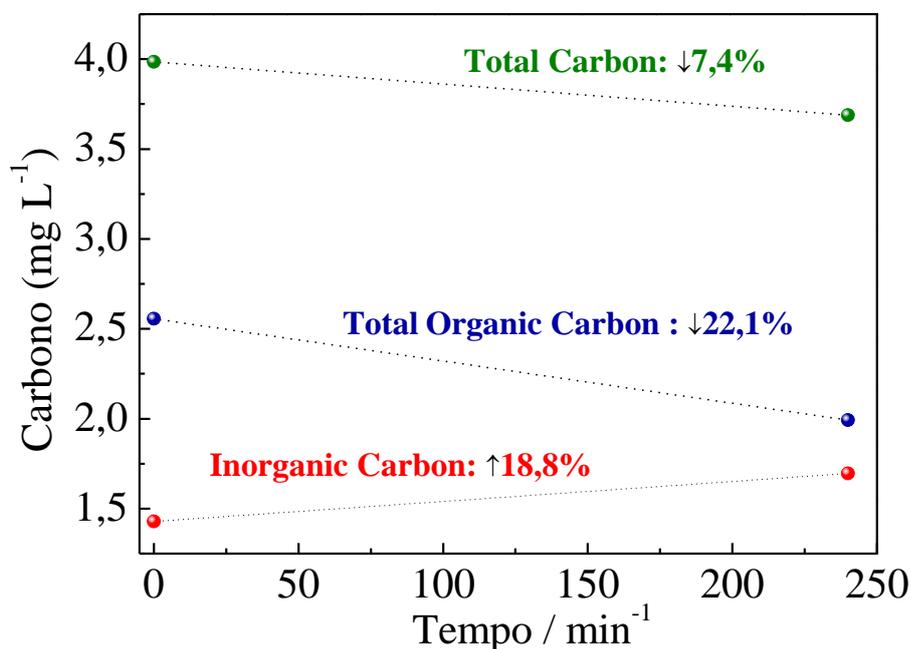


FIGURA 38: Variação da taxa de carbono na amostra de naproxeno degradada com o método fotoeletroquímico com o FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS.

Na Figura 38 são observados os dados referentes ao tipo de carbono obtidos ante e após o processo de foto-eletródegradação da amostra de naproxeno usando o fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS. No tempo zero, a quantidade de carbono total, carbono orgânico total e carbono inorgânico apresentaram 3,99 mg L<sup>-1</sup>, 2,55 mg L<sup>-1</sup> e 1,43 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. No final do processo que se consolidou após 4 horas de degradação, a quantidade de carbono orgânico total diminuiu para 1,98 mg L<sup>-1</sup> o equivalente a uma diminuição de 22,1 % da concentração inicial, indicando a lixiviação de naproxeno nesta taxa sem transformar em subprodutos, enquanto a quantidade de carbono inorgânico aumentou para 1,7 mg L<sup>-1</sup> representando um aumento de 18,8 % do valor inicial. Essa variação de carbono no sistema resultou na diminuição total de 7,4 %. Com esses resultados, é possível afirmar que o sistema configurado foi propício para degradar uma porcentagem razoável da molécula, constatada pela diminuição do carbono orgânico e aumento do inorgânico, que pode ser atribuído à formação

de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Contudo, é sabido que outros processos estão envolvidos no processo reacional, como transformação da molécula do analito em outros compostos que não causam variações na quantidade de carbono orgânico, uma vez que a técnica de determinação de TOC não é seletiva. Tais estudos, como uma melhoria na porcentagem de degradação da molécula de naproxeno, estudo do mecanismo reacional, já estavam previstos e serão futuramente realizados.

Com o resultado de TOC, obtém-se o valor do consumo energético (CE) envolvido na degradação do naproxeno através dos valores de CE (kWh kg<sup>-1</sup>) usando a Eq.21 (ROCHA et al., 2016; GOULART et al., 2019):

$$CE = \frac{i.E_{cel}.t}{\Delta TOC.1000} \quad \text{Eq. 21}$$

Onde  $i$  é a corrente aplicada (A),  $E_{cel}$  é o potencial da célula (V),  $t$  é o tempo de foto-eletrocatalise (h) e  $\Delta TOC$  é a massa de carbono orgânico removida (kg).

$$CE = \frac{0,00123 \text{ A} \cdot 1,99 \text{ V} \cdot 4\text{h}}{5,7 \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot 1000} = 17,2 \text{ kWh kg}^{-1} \quad \text{Eq. 22}$$

Dessa forma, o consumo de energia envolvido no processo é aproximadamente 17,2 kWh kg<sup>-1</sup>. Desconsiderando o custo envolvido para instalar o sistema de foto-eletrocatalise, tendo em vista apenas o valor energético para remover os 22,1 % de carbono orgânico de naproxeno, teríamos um gasto equivalente a 2,68 dólares para remover 1 kg do contaminante, esta estimativa foi realizada considerando apenas o Estado de São Paulo como referência por apresentar, em 2020, tarifas de energia elétrica intermediárias comparado à outros estados que possuem valores inferiores e superiores à 0,85 reais por 1 kWh. Tendo a infraestrutura necessária para realizar a remoção do contaminante em águas residuárias, considera-se que US\$ 2,68 é relativamente barato para as empresas promover a remoção 1,0 kg de naproxeno, já que a faixa encontrada

em amostras ambientais encontram-se na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{pg L}^{-1}$  (CAMPANHA et al., 2015), neste caso, a água tratada poderia ser comercializada novamente para diferentes fins de reuso industrial e agricultura.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mesmo com o grande número de trabalhos reportados em literatura, que abordam esta temática, e fazendo uma avaliação dos resultados experimentais alcançados, é possível constatar que os objetivos deste trabalho foram alcançados. Tal constatação se deve ao fato das respostas que foram dadas às possíveis indagações iniciais que consideravam a fabricação e aplicabilidade do material, bem como a abertura de novas frentes para trabalhar o material em aplicações mais realistas na degradação de compostos orgânicos em vias ambientais.

A morfologia do material mostrou o esperado comparado à distintos métodos de síntese para o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CdS}$ , pois são materiais com ampla aplicação em estudos que envolvem a geração de energia limpa e oxidação de compostos orgânicos. Como visto, na caracterização estrutural e energética foi comprovada a composição sugerida e diminuição de energia óptica para o material modificado que pode estar diretamente relacionado com fatores que favoreça a estabilidade química do filme quando submetidos à processos físico-químicos.

Além disso, o fotoanodo proposto, cuja finalidade é degradação de naproxeno, apresentou-se como material promissor, considerando o método simples de síntese dos materiais. Adicionalmente, podemos incluir como vantagens o tempo e o custo econômico para remover altas concentrações de poluente em sistema padronizado, obtendo-se tempos de meia-vida significativos para o decaimento da concentração do naproxeno. Nos processos que envolviam a fotocatalise, eletrocatalise e foto-eletrocatalise comprovou-se a contribuição individual da irradiação ultravioleta e da polarização do eletrodo

para degradar a molécula. Além disso, foi possível constatar que o eletrodo modificado com sulfeto de cádmio apresenta maior eficiência comparado com o fotoanodo de dióxido de titânio. Isto pode ser avaliado pela comparação dos valores das constantes cinéticas obtidas a partir das curvas de degradação. Não foi possível validar completamente as informações obtidas com a degradação do naproxeno, como conhecer o mecanismo que originou o fim da reação, apenas com os dados de TOC. Tais processos estavam programados, mas foi parcialmente prejudicado pela pandemia. Contudo, tem-se que o fotoanodo FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS pode ser aplicado para este propósito, pois mostrou uma diminuição tanto do carbono orgânico e o aumento do carbono inorgânico, que é atribuído a formação de CO<sub>2</sub> que é considerado ambientalmente amigável.

## REFERÊNCIAS

AKERDI, A.G; BAHRAMI, S.H. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, p. 1-19, 2019.

ALHARBI, O.M.L; BASHEER, A.A; KHATTAB, R.A; ALI, I. Health and environmental effects of persistent organic pollutants. **Journal of Molecular Liquids**. v. 263, p. 442-453, 2018.

ALISTAIR, B.A et al.; Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environmental: What Are the Big Questions? **Environmental Health Perspectives**. v. 120, p. 1221-1229, 2019.

ALKUAM, E; MOHAMMED, M; CHEN, T.P. Enhanced synthesis of cadmium sulfide by electrodeposition in dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**. v. 157, p. 342-348, 2017.

ANDREOZZI, R; CAPRIO, V; INSOLA, A; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**. v. 53, p. 51-59, 1999.

ANTONIADOU, M; DASKALAKI, V. M; BALIS, N; KONNDARIDES, D.I; KORDULIS, C; LIANOS, P. Photocatalysis and photoelectrocatalysis using (CdS-ZnS)/TiO<sub>2</sub> combined photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.107, p. 188-196, 2011.

AKSU, ZÜMRIYE. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**. v.40, p. 997-1026, 2005.

ALLEN, N.S; MAHDJOUR, N; VISHNYAKOV, V; KELLY, P.J; KRIEK, R.J. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). **Polymer Degradation and Stability**. v. 150, p. 31-36, 2018.

ALTENBURGER, R; WALTER, H; GROTE, M. What Contributes to the Combined Effect of a Complex Mixture? **Environ. Sci. Technol.** v. 38, p.6353-6362, 2004.

ASHFAQ, M; LI, Y; REHMAN, M.S.U; ZUBAIR, M; MUSTAFA, G; NAZAR, M.F; YU, C.P; SUN, Q. Occurrence, spatial variation and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in urban wastewater, canal surface water, and their sediments: A case study of Lahore, Pakistan. **Science of The Total Environment**. v. 688, p. 653-663, 2019.

- AYODHYA, D; VEERABHADRAM, G. A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection. **Material Today Energy**. v. 9, p. 83-113, 2018.
- BAHERS, T.L; TAKANABE, K. Combined theoretical and experimental characterizations of semiconductors for photoelectrocatalytic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v. 40, p.212-233, 2019.
- BAGNIS, S; FITZSIMONS, M.F; SNAPE, J; TAPPIN, A; COMBER, S. Impact of the wastewater-mixing zone on attenuation of pharmaceuticals in natural Waters: Implications for an impact zone inclusive environmental risk Assessment. **Science of the Environmental**. v. 658, p.42-50, 2019.
- BALTA, Z; SIMSEK, E.B. Insights into the photocatalytic behavior of carbon—rich-shungite-based  $WO_3/TiO_2$  catalysts for enhanced dye and pharmaceutical degradation. **New Carbon Materials**. v. 35, p. 371-383, 2020.
- BANERJEE, S; PILLAI, S.C; FALARAS, P; SHEA, E.O; BYRNE, J.A; DIONYSIOU, D.D. New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. **J. Phys. Chem. Lett**. v. 5, p. 2543-2554, 2014.
- BARBOSA, M.O; MOREIRA, N.F.F; RIBEIRO,A.R; PEREIRA, M.F.R; SILVA, A.M.T. Occurrence and removal of organic micropollutants: Na overview of the watch list of EU Decision 2015/495. **Water Research**. v. 94, p. 257-279, 2016.
- BEHERA, S.K; KIM, H.W; OH, J.E; PARK, H.S. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of The Total environment**. v. 409, p. 4351-4360, 2011.
- BABU, D.S; SRIVASTAVA, V; NIDHEESH, P.V; KUMAR, M.S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**. v.696, p. 1-20, 2019.
- BOER, J; FIEDLER, H. Persistent organic pollutants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. v. 46, p. 70-71, 2013.
- BURGOS-CASTILLO, R; SIRÉS, I; SILLANPÄÄ, M; BRILLAS, E. Application of electrochemical advanced oxidation to bisphenol A degradation

in water. Effect of sulfate and chloride ions. **Chemosphere**. v. 194, p. 812-820, 2018.

BRASIL, **LEI Nº 12.305, DE AGOSTO DE 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos altera a lei nº 9. 605 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm).

BRASIL, CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio ambiente – CONAMA. Acessado em 12/06/2020. Disponível em: <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/legislacao/resolucoes/resolucao-conama-no-430-de-13-de-maio-de-2011/view>.

BRASIL, Diário de leis: Lei nº 11445 de 05/01/2007 / PL - Poder Legislativo Federal, 2020. Disponível em: <http://www.diariodasleis.com.br/busca/exibelinck.php?numlink=1-98-24-2007-01-05-11445>

BRASIL, SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO, 2018. Esgoto. Disponível em: <http://www.tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/esgoto>

BRILLAS, E; SEGURA, S.G. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. **Separation and Purification Technology**. v. 237, 116337, 2020.

CAGNETTA, G; HUANG, J; WANG, B; DENG, S; YU, G. A comprehensive kinetic model for mechanochemical destruction of persistent organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**. v. 291, p. 30-38, 2016.

CALDERÓN, A.B; PENA, P.A; GONZÁLEZ, O.A.C; ALONSO, C.M; LERMA, M.S; ARROCENA, M.C.A; HU, H. Cationic and anionic modification of CdS thin films by surface chemical treatment. **Applied surface Science**. v. 475, p. 676-683, 2019.

CAMPANHA, M.B; AWAN, A.T; SOUSA, D.N.R; GROSSELI, G.M; MOZETO, A.A; FADINI, P.S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in na urban stream of São Paulo State of Southeast Brazi. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 22, p. 7936-7947, 2015.

CAVALCANTI, E.B; GARCIA-SEGURA, S; CENTELLAS, F; BRILLAS, E. Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped Diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products. **Water Research**. v. 47, p. 1803-1815, 2013.

CHANDRA, M; BHUNIA, K; PRADHAN, D. Controlled synthesis of CuS/TiO<sub>2</sub> heterostructured nanocomposites for enhanced photocatalytic hydrogen generation through water splitting. **Inorg. Chem**. v. 57, p. 4524-4533, 2018.

CHANGANAQUI, K; ALARCÓN, H; BRILLAS, E; SIRÉS, I. Blue LED light – driven photoelectrocatalytic removal of naproxen from water: Kinetics and primary by-products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114192>.

CHANGANAQUI, K; ALARCÓN, H; BRILLAS, E; SIRÉS, I. Blue LED light-driven photoelectrocatalytic removal of naproxen from water: kinetics and primary by-products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 867, 114192, 2020.

CHEN, Y; TAO, Q; FU, W; YANG, H; ZHOU, X; ZHANG, Y; SU, S; WANG, P; LI, M. Enhanced solar cell efficiency and stability using ZnS passivation layer for CdS quantum-dot sensitized actinomorphic hexagonal columnar ZnO. **Electrochimica Acta**. v. 118, p. 176-181, 2014.

CHEN, S; LI, C; HOU, Z. A novel *in situ* synthesis of TiO<sub>2</sub>/CdS heterojunction for improving photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 44, p. 25473-25485, 2019.

CHENG, X; SHANG, Y; CUI, Y; SHI, R; ZHU, Y; YANG, P. Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase – TiO<sub>2</sub> (B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles. **Solid State Sciences**. v. 99, 106075, 2020.

CHERNICHARO, C.A.L; RIBEIRO, T.B; PEGORINI, E.S; POSSETTI, G.R.C.P; MIKI, M.K; SOUZA, S.N. Contribuição para o aprimoramento de projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário – Parte 1: Tópicos de Interesse. **Revista DAE**. v.66, p. 56-72, 2018.

CHOFREH, A.G; GONI, F.A; ZEINALNEZHAD, M; NAVIDAR, S; SHAYESTEHZADEH, H; KLEMES, J.J. Value chain mapping of the water and

sewage treatment to contribute to sustainability. **Journal of Environmental Management**. v. 239, p. 38-47, 2019.

CHI, C.F; LEE, Y.L; WENG, H.S. A CdS-modified TiO<sub>2</sub> nanocrystalline photoanode for efficient hydrogen generation by visible light. **Nanotechnology**. v. 21, 125704, 2008.

CHIANG, L.C; CHANG, J.E; WEN, T.C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Reseach**. v. 29, p. 671-678, 1995.

CORIA, G; SIRÉS, I; BRILLAS, E; NAVA, J.L. Influence of the anode material on the degradation of naproxen by Fenton-based electrochemical processes. **Chemical Engineering Journal**. v. 304, p. 817-825, 2016.

COUTO, C.F; LANGE, L.C; AMARAL, M.C.S. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants – A review. **Journal of Water Process Engineering**. v. 32, 100927, 2019.

DAGHRIR, R; DROGUI, P; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. v. 238, p. 41-52, 2012.

DE LAAT, J; LE, G.T; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and ions the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemosphere**. v. 55, p. 715-723, 2004.

DENNISON, S. Studies of the cathodic electrodeposition of CdS from aqueous solution. **Electrochimica Acta**. v. 38, p. 2395-2403, 1993.

DIAZ-ÂNGULO, J; PORRAS, J; MUESES, M; TORRES-PALMA, R.A; HERNANDEZ-RAMÍREZ, A; MACHUCA-MARTINEZ, F. Coupling of heterogeneous photocatalysis and photosensitized oxidation for diclofenac degradation: role of the oxidant species. **Journal of Photochemistry e Photobiology A: Chemistry**. v. 383, 112015, 2019.

DÍEZ, A.M; MOREIRA, F.C; MARINHO, B.A; ESPÍNDOLA, J.C.A; PAULISTA, L.O; SANROMÁN, M.A; PAZOS, M; BOAVENTURA, R.A.A; VILAR, V.J.P. A step forward in heterogeneous photocatalysis: Process intensification by using a static mixer as catalyst support. **Chemical Engineering Journal**. v. 343, p. 597-606, 2018.

DONG, Z; SENN, D.B; MORAN; R.E; SHINE, J.P. Prioritizing environmental risk of prescription pharmaceuticals. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**. v. 65, p. 60-67, 2013.

ECHENDU, O.K; WERTA, S.Z; DEJENE, F.B; EGBO, K.O. Structural, vibrational, optical, morphological and compositional properties of CdS films prepared by a low-cost electrochemical technique. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 778, p. 197-203, 2019.

ELAVARASAN, M; UMA, K; YANG, T.C.K. Photocatalytic oxidation of ethanol using ultrasonic modified TiO<sub>2</sub>; an in-situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study. **Results in Physics**. v. 13, 102237, 2019.

ESCHER, B.I; BAUMGARTNER, R; KOLLER, M; TREYER, K; LIENERT, J; McARDELL, C.S; Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wasteater. **Water Reseach**. v. 45, p. 75-92, 2011.

ENRÍQUEZ, J.P; MATHEW, X. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. **Solar Energy Materials e Solar Cells**. v. 76, p. 313-322, 2003.

FAN, G; NING, R; LUO, J; ZHANG, J; HUA, P; GUO, Y; LI, Z. Visible-light-driven photocatalytic degradation of naproxen by Bi-modified titanate nanobulks: Synthesis, degradation pathway and mechanism. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. v. 386, 112108, 2020.

FATTA-KASSINOS, D; VASQUEZ, M.L; KÜMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation byproducts and assessment of their biological potency. **Chemosphere**. v. 85, p. 693-709, 2011.

FENT, K; WESTON, A.A; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**. v. 76, p. 122-159, 2005.

FENG, Y.J; LI, X.Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. **Water Research**. v.37, p. 2399-2407, 2003.

FENG, S; YANG, J; LIU, M; ZHU, H; ZHANG, J; LI, G; PENG, J; LIU, Q. CdS quantum dots sensitized TiO<sub>2</sub> nanorod-array-film photoelectrode on FTO substrate by electrochemical atomic layer epitaxy method. **Electrochimica Acta**. v. 83, p. 321, 326, 2012.

FONTENELE, E.G.P.; MARTINS, M.R.A.; QUIDUTE, A.R.P. & MONTENEGRO JÚNIOR, R.M. Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**. v.54, p. 2010.

GANEEV, R.A. Chapter 5 - Nonlinear absorption and refraction in semiconductor and carbon-contained nanoparticles. **Nanostructured Nonlinear Optical Materials**. p. 165-211, 2018.

GANIYU, S.O; SANTOS, E.V; COSTA, E.C.T.A; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Electrochemical advanced oxidations processes (EAOPs) as alternative treatment techniques for carwash wastewater reclamation. **Chemosphere**. v. 211, p. 998-1006, 2018.

GARCIA-SEGURA, S; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v. 31, p. 1-35, 2017.

GAYATHRI, P.V; YESODHARAN, S; YESODHARAM, E.P. Microwave/persulphate assisted ZnO mediated photocatalysis (MW/PS/UV/ZnO) as na efficient advanced oxidation process for the removal of RhB dye pollutant from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, 103122, 2019.

GERISCHER, H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. **Electrochimica Acta**. v. 35, p. 1677-1699, 1990.

GINEBREDÁ, A; MUNOZ, I; ALDA, M.L; BRIX, R, LÓPEZ-DORVAL, J; BARCELÓ, D. Environmental risk Assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). **Environment International**. v. 36, p. 153-162, 2010.

GUELFÍ, D.R.V; YE, Z; GOZZI, F; OLIVEIRA, S.C; JÚNIOR, A.M; BRILLAS, E; SIRÉS, I. Ensuring the overall combustion of herbicide metribuzin by electrochemical advanced oxidation process. Study of operation variables, kinetics and degradation routes. **Separation and Purification Technology**. v.211, p. 637-645, 2019.

GUERRA, P; KIM, M; SHAH, A; ALAEE, M; SMYTH, S.A. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. **Science of The Total Environment**. v. 473-474, p. 235-243, 2014.

GORITO, A.M; RIBEIRO, A.R; ALMEIDA, C.M.R; SILVA, A.M.T. A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation. **Environmental Pollution**. v. 227, p. 428-443, 2017.

GRILLA, E; MATTHAIIOU, V; FRONTISTIS, Z; OLLER, I; POLO, I; MALATO, S; MANTZAVINOS, D. Degradation of antibiotic trimethoprim by the combined action of sunlight, TiO<sub>2</sub> and persulfate: A pilot plant study. **Catalysis Today**. v. 328, p. 216-222, 2019.

GUO, Y; JIANG, J; ZUO, S; SHI, F; TAO, J; HU, Z; HU, X; HU, G; YANG, P; CHU, J. RF sputtered CdS films as independent or buffered electron transport layer for efficient planar perovskite solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 178, p. 186-192, 2018.

GOPINATH, K.P; MADHAV, N.V; KRISHNAN, A; MALOLAN, R; RANGARAJAN, G. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. **Journal Environmental Management**. v. 270, 110906, 2020.

GOULART, L.A; ALVES, S.A; MASCARO, L.H. Photoelectrochemical degradation of bisphenol A using Cu doped WO<sub>3</sub> electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 839, p. 123-133, 2019.

HAMNETT, H. Chapter 2 Semiconductor Electrochemistry. **Comprehensive Chemical Kinetics**. v.27, p.61-246, 1988.

HAMZA, M; ABDELHEDI, R; BRILLAS, E; SIRÉS, I. Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped Diamond and Pt anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 627, p. 41-50, 2009.

HE, X; WANG, A; WU, P; TANG, S; ZHANG, Y; LI, L; DING, P. Photocatalytic degradation of microcystin – LR by modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A review. **Science of The Total Environment**. v. 743, 140694, 2020.

HOIGNÉ, J; BADER, H. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. Dissociating organic compounds. *Water Resourch.* v. 17, p. 185, 1983.

HU, C; DUO, S; ZHANG, R; LI, M; XIANG, J; LI, W. Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> prepared via a facile low temperature route. *Materials Letters.* v. 64, p. 2040-2042, 2010.

IKE, I.A; KARANFIL, T; CHO, J; HUR, J. Oxidation by products from the degradation of dissolved organic matter by advanced oxidation processes – A critical review. **Water Reseach.** v. 164, p. 114929, 2019.

JADHAV, P.S; JADHAV, T; BHOSALE, M; JADHAV, C.H; PAWAR, V.C. Structural and optical properties of N-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials. **Materials Today: Proceedings.** <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.164>, 2020.

JUNG, S. C; BANG, H.J; LEE, H; KIM, H; HA, H.H; YU, Y. H; PARK Y.K. Degradation behaviors of naproxen by a hybrid TiO<sub>2</sub> photocatalyst system with process components. **Science of the Total Environment.** v.708, 135216, 2020.

JURADO, A; VÀZQUEZ-SUNÉ, E; CARRERA, J; ALDA, M.L; PUJADES, E; BARCELÓ, D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of The Total Environment.** v. 440, p. 82-94, 2012.

KARTHIKEYAN, C; ARUNACHALAM, P; RAMACHANDRAN, K; MAYOUF, A.M.A; KARUPPUCHAMY, S. Recents advances in semiconductor metal oxides with enhaced methods for solar photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds.** v.828, 154281, 2020.

KÄÄRIÄINEN, M.L; KÄÄRIÄINEN, T.O; CAMERON, D.C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties. **Thin Solid Films.** v. 517, p. 6666-6670, 2009.

KATAL, R; PANAHA, S.M; TANHAEI, M; FARAHANI, M. H.D.A; JIANGYONG, H. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO<sub>2</sub> facets and their applications for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal.** v. 384, 123384, 2020.

KHAN, P.M; BADERNA, D. LOMBARDO, A; ROY, K; BENFENATI, E. Chemometric modeling to predict air half-life of persistent organic pollutants (POPs). **Journal of Hazardous Materials.** v. 382, 2020.

KANG, S.H; LEE, W; KIM, H.S. Effects of CdS sensitization on single crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods in photoelectrochemical cells. **Materials Letters**. v. 85, p. 74-76, 2012.

KANAKARAJU, D; GLASS, B.D; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**. v. 219, p. 189-207, 2018.

KAVIL, J. ALSHAHRIE, A; PERIYAT, P. CdS sensitized TiO<sub>2</sub> nano heterostructures as sunlight driven photocatalyst. **Nano-structures and Nano-objects**. v. 16, p. 24-30, 2018.

KELLER, V.D; WILLIAMS, R.J; LOFTHOUSE, C; JOHNSON, A.C. Worldwide estimation of river concentrations of any chemical originating from sewage-treatment plants using dilution factors. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 33, p.447-452, 2013.

KERMIA, A.E.B; FOUIAL-DJEBBAR, D; TRARI, M. Occurrence, fate, and removal efficiencies of pharmaceuticals in wastewater treatment plants (WWTPs) discharging in the coastal environment of Algiers. **Comptes Rendus Chimie**. v. 19, p. 963-970, 2016.

KOOKANA, R.S; WILLIAMS, M; ALISTAIR, B.A; BOXALL, D.G; LARSSON, J; GAW, S; CHOI, K; YAMAMOTO, H; THATIKONDA, S; ZHU, Y.G; CARRIQUIRIBORDE, P. Potential ecological footprints of active pharmaceutical ingredients: an examination of risk factors in low-, middle- and high-income countries. **Philosophical transactions of the Royal Society B**. v. 369, p. 2-16, 2014.

LADE, S.J; UPLANE, M.D; LOKHANDE. Studies on the electrodeposition of CdS films. **Material Science Communication**. v. 53, p. 239-242, 1998.

LARA, M.A; JARAMILLO-PÁEZ, C; NAVÍO, J.A; SÁNCHEZ-CID, P; HIDALGO, M.C. Coupling of WO<sub>3</sub> with anatase TiO<sub>2</sub> sample with high (001) facet exposition: Effect on the photocatalytic properties. **Catalysis Today**. v. 328, p. 142-148, 2019.

LAI, Y; LIN, Z; CHEN, Z; HUANG, J; LIN, C. Fabrication of patterned CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunction by wettability template-assisted electrodeposition. **Materials Letters**. v. 64, p. 1309-1312, 2010.

LEE, G.J; MANIVEL, A; BATALOVA, V; MOKROUSOV, G; MASTEN, S; WU, J. Mesoporous Microsphere of ZnS Photocatalysts Loaded with CuO or Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for the Visible-Light-Assisted Photocatalytic Degradation of Orange II Dye. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 52, p.11904-11912, 2013.

LE-MINH, N; KHAN, S.J; DREWES, J.E; STUETZ, R.M. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. **Water Research.** v. 44, p.4295-4323, 2010.

LI, C; YANG, L; LIU, G. Persistent organic pollutants in typical lake ecosystems. **Ecotoxicology and Environmental Safety.** v. 180, p. 668-678, 2019.

LI, J; LI, Y; XIONG, Z; YAO, G; LAI, B. The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: A mini-review. **Chinese Chemical Letters.** v. 30, p. 2139-2146, 2019.

LI, Z; ZHANG, Z; WANG, L; MENG, X. Bismuth chromate (BiCrO<sub>6</sub>): A promising semiconductor in photocatalysis. **Journal of Catalysis.** v. 382, p. 40-48, 2020.

LI, Y; DUNG, J; ZHANG, L; LIU, Z; WANG, G. Occurrence and ranking of pharmaceuticals in the major rivers of China. **Science of the Total Environment.** v. 606, p. 2-11, 2019.

LINDIM, C; DE ZWART, D; COUSINS, I.T; KUTSAROVA, S; KÜHNE, R; SCHÜÜRMAN, G. Exposure and ecotoxicological risk Assessment of mixtures of top prescribed pharmaceuticals in Swedish freshwaters. **Chemosphere.** v. 220, p. 344-352, 2019.

LIU, Y; JIANG, J; XU, Q; LI, M; GUO, L. Photoelectrochemical performance of CdS nanorods grafted vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanorods. **Materials Research Bulletin.** v. 48, p. 4548-4554, 2013.

LIU, G; TU, J.C; LU, G.Q.M; LU, H; CHENG, M. Crystal facet Engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties. **Chem. Commun.** v. 47, 6763, 2011.

LOPEZ, B; OLLIVIER, P; TOGOLA, A; BARAN, N; GHENTEM, J.P. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. **Science of the Total Environment.** v. 518-519, p. 562-573, 2015.

LU, Y; FENG, L; LIU, Y; ZHANG, L. Disinfection by-products formation and acute toxicity variation of hospital wastewater under different disinfection processes. **Separation and Purification Technology.** v. 238, 116405, 2020.

MAESO, M.B; FERNÁNDEZ, C.C; MARTÍN, P.A.L. Monitoring the occurrence of pharmaceuticals in soils irrigated with reclaimed wastewater. **Environmental Pollution**. v. 235, p. 312-321, 2018.

MANCHA, N.G; MONSALVO, V.M; PUYOL, D; RODRÍGUEZ, J.J; MOHEDANO, A.F. Enhanced anaerobic degradability of highly polluted pesticides-bearing wastewater under thermophilic conditions. **Journal of Hazardous Materials**. v. 339, p. 320-329, 2017.

MACKAY, D. **Multimedia environmental models: The fugacity approach**. 2001.

MARTÍ, N; AGUADO, D; MARTÍNEZ, L.S; BOUZAS, A; SECO, A. Occurrence of priority pollutants in WWTP effluents and Mediterranean coast Waters of Spain. **Marine Pollution Bulletin**. v. 62, p. 615-625, 2011.

MARTIN, N; ROUSSELOT, C; RONDOT, D; PALMINO, F; MERCIER, R. Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment. **Thin Solid Films**. v. 300, 1997.

MATTA, R; TILILI, S; CHIRON, S; BARBATI, S. Removal of carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical oxidation. **Environmental Chemistry Letters**. v. 9, p. 347-353, 2011.

MAMUN, M.R.A; KADER, S; ISLAM, M.S; KHAN, M.Z.H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, 103248, 2019.

MANIVANNAN, R; VICTORIA, S.N. Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications – a review. **Solar Energy**. v. 173, p. 1144-1157, 2018.

MAZIVILA, S.J; RICARDO, I.A; LEITÃO, J.M.M; DA SILVA, J.C.G.E. A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two – and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**. v. 24, p.1-10, 2019.

MENG, X; ZHANG, Z. Plasmonic ternary Ag-rGO-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composites with enhanced visible light-driven photocatalytic activity. **Journal of Catalysis**. v. 344, p. 616-630, 2016.

MENG, X; LI, Z; ZENG, H; CHEN, J; ZHANG, Z. MoS<sub>2</sub> quantum dots-interpersed Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterostructures for visible light-induced detoxification and disinfection. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 210, p. 160-172, 2017.

METHA, M; SINGH, A.P; KUMAR, S; KRISHNAMURTHY, S; WICKMAN, B; BASU, S. Synthesis of MoS<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical performance under visible light irradiation. **Vacuum**. v. 155, p. 675-681, 2018.

MENG, X; ZHANG, Z. Two dimensional graphitic materials for photoelectrocatalysis: A short review. **Catalysis Today**. v. 315, p. 2-8, 2018.

MEZZETTI, A; BALANDEH, M; LUO, J; BELLANI, S; TACCA, A; DIVITINI, G; CHENG, C; DUCATI, C; MEDA, L; FAN, H; FONZO, F.D. Hyperbranched TiO<sub>2</sub>-CdS nano-heterostructures for highly efficient photoelectrochemical photoanodes. **Nanotechnology**. v. 29, 335404, 2018.

MORGENTHALER, D.T; MOWERY, D.C. Innovation in global industries: U.S. firms competing in a new world. **The national academies press**. Chapter 6, 2008.

MODI, C.M; MODY, S.K; PATEL, H.B; DUDHATRA, G.B; KUMAR, A; AVALE, M. Toxicopathological overview of analgesic and anti-inflammatory drugs in animals. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**. v. 2, p. 149-157, 2012.

MOREIRA, F.C; BOAVENTURA, R.A.R; BRILLAS, E; VILAR, V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 202, p. 217-261, 2017.

MOREIRA, F.C; BOAVENTURA, R.A.R; BRILLAS, E; VILAR, V.J.P. Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe (III) – carboxylate complexes. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 162, p. 34-44, 2015.

MORADI, M; VASSEGHIAN, Y; KHATAEE, A; KOBYA, M; ARABZADE, H; DRAGOI, E.N. Service life stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**. v. 87, p.18-39, 2020.

MOLLAVALI, M; FALAMAKI, C; ROHANI, S. High performance NiS-nanoparticles sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for water reduction.

**International Journal of Hydrogen Energy**. v. 41, p. 5887-5901, 2016.

MUNOZ, I; GÓMEZ, J.M; MOLINA-DÍAZ, A; HUIJBREGTS, M.A.J; FERNÁNDEZ-ALBA, A; GARCÍA-CALVO, E. Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment. **Chemosphere**. v. 74, p. 37-44, 2008.

MIKLOS, D.B; REMY, C; JEKEL, M; LINDEN, K.G; DREWES, J.E; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**. v. 139, p. 118-131, 2018.

MLUNGUZA, N.Y; NCUBE, S; MAHLAMBI, P.N; CHIMUKA, L; MADIKIZELA, L.M. Adsorbents and removal strategies of non-steroidal anti-inflammatory drugs from contaminated water bodies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, p. 1-14, 2019.

NGUYEN, X.C; NGUYEN, D.D; TRAN, Q.B; NGUYEN, T.T.H; TRAN, T.K.A; TRAN, T.C.P; NGUYEN, T.H.G; TRAN, T.N.T; LA, D.D; CHANG, S.W; BALASUBRAMANI, R; CHUNG, W.J; YOON, Y.S; NGUYEN, V.K. Two-step system consisting of novel vertical flow and free water surface constructed wetland for effective sewage treatment and reuse. **Bioresource Technology**. v.3, 123095, 2020.

NI, D.W; SHEN, H.Y; LI, H.Q; MA, Y; ZHAI, T.Y. Synthesis of high efficient Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalysts by grinding and their size-dependent photocatalytic hydrogen production. **Appl. Surf. Sci.** v. 409, p. 241-249, 2017.

NIDHEESH, P.V; ZHOU, M; OTURAN, M.A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**. v. 197, p. 210-227, 2018.

NOBARI, N; BEHBOUDNIA, M; MALEKI, R. Systematics in morphological, structure and optoelectrical properties of nanocrystalline CdS thin films grown by electrodeposition method. **Materials Science and Engineering: B**. v. 224, p. 181-189, 2017.

NORTON-BRANDÃO, D; SCHERRENBERG, S.M; LIER, J.B.V. Reclamation of used urban waters for irrigation purposes – A review of treatment technologies. **Journal of Environmental Management**. v.122, p. 85-98, 2013.

NORDIN, N; HO, L.N; ONG, S.A; IBRAHIM, A.H; RANI, A.L.A; LEE, S.L; ONG, Y.P. Hydroxyl radical formation in the hybrid system of photocatalytic

fuel cell and peroxi-coagulation process affected by iron plate and UV light. **Chemosphere**. v. 244, 125459, 2020.

NOWAK, M; KAUCH, B; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. **Review of scientific instruments**. v. 80, 046107, 2009.

OTHANI, B. Photocatalysis A to Z – What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photovhemistry Reviews**. v. 11, p. 157-178, 2010.

OTURAN, M.A. Electrochemical advanced oxidation processes for the abatement of persistent organic pollutants. **Chemosphere**. v. 209, p. 17-19, 2018.

PAL, A GIN, K, Y-H; LIN, A.Y-C; REINHARD, M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fates and effects. **Science of The Total Environmental**. v. 408, p. 6062-6069, 2010.

PAN, J; WE, X; WANG, L; LIU, G; LU, G.Q.M; CHENG, H.M. Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> rods with dominant reactive {0 1 0} facets for the photoreduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and use in dye-sensitized solar cells. **Chem. Commun**. v. 47, 8361, 2011.

PLIETH, W. 9 - Oxides and Semiconductors. **Electrochemistry for Materials Science**. p. 263-290, 2008.

PENG, Y; FANG, W; KRAUSS, M; BRACK, W; WANG, Z; LI, F; ZHANG, X. Screening hundreds of emerging organic pollutants (EOPs) in surface water from the Yangtze River Delta (YRD): occurrence, distribution, ecological risk. **Environmental Pollution**. v. 241, p. 484-493, 2018.

PHILLIP, J.M; ARAVIND, U.K; ARAVINDAKUMAR, C.T. Emerging contaminants in Indian environmental matrices – A review. **Chemosphere**. v.19, p.307-326, 2018.

POPAT, M; NIDHEESH, P.V; SINGH, T.S.A; KUMAR, M.S. Mixed industrial wastewater treatment by combined electrochemical advanced oxidation and biological process. **Chemosphere**. v. 237, 1-7, 2019.

PRADO, T.M; SILVA, F.L; GROSSELI, G; FADINI, P.S; FATIBELLO-FILHO, O; MORAES, F.C. Using BiVO<sub>4</sub>/CuO – based Photoelectrocatalyzer for 4-Nitrophenol degradation. **Materials**. v. 13, 1322, 2020.

PRADO, T.M; CARRICO, A; CINCOTTO, F.H; FATIBELLO-FILHO, O; MORAES, F.C. Bismuth vanadate/graphene quantum dot: A new nanocomposite for photoelectrochemical determination of dopamine. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 285, p. 248-253, 2019.

PRASAD, C; LIU, Q; TANG, H; YUVARAJA, G; LONG, J; RAMMOHAN, A; ZYRYANOV, G.V. An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications. **Journal of Molecular Liquids**. v. 297, 2020.

PROMNOPAS, W; PROMNOPAS, S; PHONKHOKKONG, T; THONGTEM, T; BOONYAWAN, D; YU, L; WIRANWETCHAYAN, O; PHURUANGRAT, A; THONGTEM, S. Crystalline phases and optical properties of titanium dioxide films deposited on glass substrates by microwave method. **Surface e Coating Technology**. v. 306, p. 69-74, 2016.

REDDY, C.V; SHIM, J; CHO, M. Synthesis, structural, optical and photocatalytic properties of CdS/ZnS core/shell nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v.103, p. 209-217, 2017.

RICÁRDEZ, R.T; TZEC, F.I.L; MENDONZA, M.F.G; MORALES, E.R; BLANCO, L.R; BETANCOUR, R.R; SOLÍS, F.M; HERNÁNDEZ, G.P. Electrodeposition stoichiometric zinc sulfide films. **Ceramics International**. v. 46, p. 10490-10494, 2020.

RIBEIRO, F.W.P; MORAES, F.C; PEREIRA, E.C; MARKEN, F; MASCARO, L.H. New application for the BiVO<sub>4</sub> photoanode: A photoelectroanalytical sensor for nitrite. **Electrochemistry Communications**. v. 61, p. 1-5, 2015.

ROCHA, R.S; SILVA, F.L; VALIM, R.B; BARROS, W.R.P; STETER, J.R; BERTAZZOLI, R; LANZA, M.R. Effect of Fe<sup>2+</sup> on the degradation of the pesticide profenofos by electrogenerated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Electrochemical Chemistry**. v. 783, p. 100-105, 2016.

SÁNCHEZ-AVILA, J. BONET, J; VELASCO, G; LACORTE, S. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PHAs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. **Science of The Environment**. v. 407, p. 4157-4167, 2009.

SHARMA, A; AHMAD, J; FLORA, S.J.S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**. v. 167, p. 223-233, 2018.

SHARMA, S. REDDY, A.V.D; JAYARAMBABU, N; KUMAR, N.V.M; SAINETHA, A; RAO, K.V; KAILASA, S. Synthesis and characterization of Titanium dioxide nanopowder for various energy and environmental applications. **Materials Today: Proceedings**, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.203>

SHWETHARANI, R; CHANDAN, H.R; SAKAR, M; BALAKRISHNA, G.R; REDDY, K.R; RAGHU, A. Photocatalytic semiconductor thin films for hydrogen production and environmental applications. **International Journal of Hydrogen Energy**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.149>.

SAKTHIVEL, T; VENUGOPAL, G; DURAIRAJ, A; VASANTHKUMAR, S; HUANG, X. Utilization of the internal electric field in semiconductor photocatalysis: A short review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 72, p. 18-30, 2019.

STUART, M; LAPWORTH, D; CRANE, E; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of The Total Environment**. v. 416, p. 1-21, 2012.

SU, J; JI, D; LIN, M; CHEN, Y; SUN, Y; HUO, S; ZHU, J; XI, B. Developing surface water quality standards in China. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 117, p.294-303, 2017.

SUNDAR, K.P; KANMANI, S. Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 154, p. 135-150, 2020.

TANG, C.Y; YANG, Z. Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM). **Membrane Characterization**. 8, p. 145-159, 2017.

TANG, H; CHANG, S; TANG, G; LIANG, W. AgBr and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> co-modified Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> photocatalyst: A novel multi-heterostructured photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**. v. 391, p.440-448, 2017.

TEODOSIU, C; GILCA, A.F; BARJOVEANU, G; FIORE, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances Assessment. **Journal of Cleaner Production**. v. 197, p. 1210-1221, 2018.

The European Parliament and the Council of the European Union. Directive 2009/128/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides. **Official Journal European Communities**. 309, p. 71-86, 2009.

THIAM, A; ZHOU, M; BRILLAS, E; SIRÉS, I. Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 150, p. 116-125, 2014.

TIGAA, R.A; LUCAS, G.J; BETTENCOURT-DIAS, A. ZnS nanoparticles sensitize luminescence of capping-ligand-bound lanthanide ions. **Inorg. Chem**. v.56, p. 3260-3268, 2017.

TRAN, N.H; REINHARD, M; GIN, K.Y.H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions - a review. **Water Research**. v. 133, p. 182-207, 2018.

VARGAS, H.O; OTURAN, N; BUISSON, D; OTURAN, M.A. A coupled Bio-UF process for mineralization of the pharmaceuticals furosemide and ranitidine: feasibility assessment. **Chemosphere**. v. 155, p. 606-613, 2016.

VASSALLE, L; DÍEZ-MONTERO, R; MACHADO, A.T.R; MOREIRA, C; FERRER, I; MOTA, C.R; PASSOS, F. Upflow anaerobic sludge blanket in microalgae-based sewage treatment: Co-digestion for improving biogas production. **Bioresource Technology**. v. 300, 122677, 2020.

VELA, N; FENOLL, J; GARRIDO, I; PÉREZ-LUCAS, G; FLORES, P; HELLÍN, P; NAVARRO, S. Reclamation of agro-wastewater polluted with pesticide residues using sunlight activated persulfate for agricultural reuse. **Science of The Total Environment**. v. 660, p. 923-930, 2019.

VERGINE, P; SALERNO, C; LIBUTTI, A; BENEDUCE, L; GATTA, G; BERARDI, G; POLLICE, A. Closing the water cycle in the agro-industrial sector by reusing treated wastewater for irrigation. **Journal of Cleaner Production**. v. 164, p. 587-596, 2017.

- VERLLICCHI, P; AUKIDY, M.A; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. **Science of The Total Environment**. v. 429, p. 123-155, 2012.
- VYSTAVNA, Y; FRKOVA, Z; JEANTON, H.C; DIADIN, D; HUNEAU, F; STEINMANN, M; CRINI, N; LOUP, C. Priority substances and emerging pollutants in urban rivers in Ukraine: Occurrence, fluxes and loading to transboundary European Union watersheds. **Science of The Total Environmental**. v. 637-638, p. 1358-1362, 2018.
- WANG, H; BAI, Y; ZHANG, H; ZHANG, Z; LI, J; GUO, L. CdS quantum dots-sensitized TiO<sub>2</sub> nanorod array on transparent conductive glass photoelectrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 114, p. 16451-16455, 2010.
- WANG, J; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation process: Na overview. **Science of the Total Environmental**. v. 701, p.1-15, 2020.
- WANG, J; WANG, S. Activation of persulfate (OS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**. v.334, p. 1502-1517, 2018.
- WANG, Y; ZU, M; ZHOU, X; LIN, H; PENG, F; ZHANG, S. Designing efficient TiO<sub>2</sub>-based photoelectrocatalysis systems for chemical Engineering and sensing. **Chemical Engineering Journal**. v. 381, 122605, 2020.
- WOJCIESZYNSKA, D; DOMARADZKA, D; KOCUREK, K.H; GUZIK, U. Bacetrial degradation of naprox – Undisclosed pollutant in the environment. **Journal of Environmental Management**. v. 145, p. 157-161, 2014.
- WERTA, S.Z; ECHENDU, O.K; DEJENE, F.B. Simplified two-electrode electrochemical growth and characterization of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films: Influence of electrolytic bath pH. **Physica B: Condensed Matter**. v. 580, 411939, 2020.
- WEIHAO, L; SHENGNAN, C; JIANXUN, W; SHAOHUI, J; CHENLU, S; YONG, L; GAORONG, H. Study on structural, optical and hydrophilic properties of FTO/TiO<sub>2</sub> tandem thin film prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition method. **Surface and Coatings Technology**. v. 358, p. 715-720, 2019.

WOOD, D.L; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review**. v. 5, p. 1-8, 1972.

WU, Z; XUE, Y; ZOU, Z; WANG, X; GAO, F. Single-crystalline titanium dioxide hollow tetragonal nanocones with large exposed (1 0 1) facets for excellent photocatalysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 490, p.420-429, 2017.

XIAO, R; MA, J; LUO, Z; ZENG, W; WEI, Z; SPINNEY, R; HU, W.P; DIONYSIOU, D.D. Experimental and theoretical insight into hydroxyl and sulfate radicals – mediated degradation of carbamazepine. **Environmental Pollution**. v. 257, p. 113498, 2020.

XIE, R; JI, J; HUANG, H; LEI, D; FANG, R; SHU, Y; ZHAN, Y; GUO, K; LEUNG, D.Y.C. Heterogeneous activation of peroxydisulfate over monodispersed Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon for efficient degradation of gaseous toluene. **Chemical Engineering Journal**. v. 341, p. 383-391, 2018.

YANG, B; DENG, J; YU, G; LI, J; ZHU, C; ZHUO, Q; DUAN, H; GUO, T. Effective degradation of carbamazepine using a novel electro-peroxone process involving simultaneous electrochemical generation of ozone and hydrogen peroxide. **Electrochemistry Communications**. v. 86, p. 26-29, 2018.

YANG, X.Y; GUO, Y.N; LIU, F.Y; YUAN, X; GUO, Y.H; ZHANG, S.Q; GUO, W; HUO, M.X. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of silver deposited graphitic carbon nitride plasmonic photocatalyst. **Appl. Catal. Environ**. v.143, p.828-837, 2013.

YANG, Y; OK, Y.S; KIM, K.H; KWON, E.E; TSANG, Y.F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of The Total Environment**. v. 596-597, p. 303-320, 2017.

YAO, H; LI, X; LIU, L; NIU, J; DING, D; UM, Y; SU, P; WANG, G; FU, W; YANG, H. Photoelectrochemical performance of PbS/CdS quantum dots co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanosheets array film photoelectrodes. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 647, p. 402-406, 2015.

YU, Y.X; PAN, L; SON, M; MAYER, M; ZHANG, W; HAGFELDT, A; LUO, J; GRATZEL, M. Solution – processed Cu<sub>2</sub>S photocathodes for photoelectrochemical water splitting. **Energy Letter**. v. 3, p. 760-766, 2018.

ZANGENEH, H; ZINATIZADEH, A.A.L; HABIBI, M; AKIA, M; ISA, M.H. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using

different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 26, p. 1-36, 2015.

ZAREBSKA, K; SKOMPSKA, M. Electrodeposition of CdS from acidic aqueous thiosulfate solution – investigation of the mechanism by electrochemical quartz microbalance technique. **Electrochimica Acta**. v. 56, p. 5731-5739, 2011.

ZENOU, V; BAKARDJIEVA, S. Microstructure analysis of undoped and moderately Sc-doped TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles using Scherrer equation and Debye function analysis. **Materials Characterization**. v. 144, p. 287-296, 2018.