

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

**FOTOELETRODEGRADAÇÃO E DETERMINAÇÃO  
VOLTAMÉTRICA DE PROPRANOLOL**

*Laís Pereira Silva\**

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA  
ANALÍTICA

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

**\*Bolsista CAPES**

**SÃO CARLOS**

**2023**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

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

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Laís Pereira Silva, realizada em 10/08/2023.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes (UFSCar)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo Francisco Brocenschi (UFU)

Profa. Dra. Fernanda de Lourdes Souza (IQSC/USP)

Prof. Dr. Robson da Silva Rocha (USP)

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

*Dedico este trabalho,*

*Aos meus pais, Maria de Fátima e Jovanildo, pelo  
irrestrito apoio em todo e qualquer momento.*

*À minha irmã Larissa e sobrinha Maria Luísa, pela  
alegria e momentos de descontração.*

*A mim, por toda perseverança, superação e  
autodesenvolvimento.*

### *Agradecimento*

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível;

À minha mãe, Maria de Fátima, meu pai, Jovanildo e minha família pelo apoio incondicional e sempre dispostos a me ajudarem. À minha irmã Larissa pelo apoio e incentivo e à minha sobrinha Maria Luísa, símbolo de amor, esperança e momentos de alegria.

Ao Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes, pela orientação, incentivo, compreensão e contribuição para o meu crescimento pessoal e profissional;

À doutora Patrícia Batista Deroco pela amizade, conselhos e que apesar da distância foi essencial para que eu chegasse até aqui;

Às minhas psicólogas Beatriz Jardim e Ana Paula, que foram essenciais para o meu autodesenvolvimento, superação e tratamento contra depressão durante todo o doutorado;

Aos amigos do LABBES e UFSCar, principalmente Paulo e Karen por tornar a jornada mais leve.

Em especial ao Professor Fatibello, por todo acolhimento desde a graduação, orientação, amizade, incentivo e aprendizado.

A todos os meus familiares, que mesmo longe nunca deixaram de me ajudar e incentivar a estudar;

Ao meu noivo Gheison, por toda paciência em me escutar e não me deixar desistir do título e pelos momentos que temos colecionado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química em especial às secretárias: Luciani, Cristina e Ariane por toda ajuda, incentivo e prontidão em ajudar no que precisei durante todos esses anos;

Ao técnico do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Guilherme Grosseli, por auxiliar a analisar as amostras.

Aos Professores da UFSCar por todo o suporte necessário para o meu desenvolvimento acadêmico alta capacitação profissional;

Aos órgãos de fomento: CNPq, FAPESP e principalmente CAPES pelos anos de bolsa de doutorado concedida. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*Obrigada!!!*

*Lista de Abreviaturas e Símbolos*

$a$	amplitude de pulso de potencial
A	Ampère (unidade de corrente)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	fosfato de prata
[ ]	concentração
cm	centímetros
$\text{BiVO}_4$	vanadato de bismuto
BR	tampão Britton-Robinson
BC	banda de condução
BV	banda de valência
CB	<i>carbon black</i>
CuO	óxido de cobre II
CV	voltametria cíclica (do inglês: <i>cyclic voltammetry</i> )
DOQ	demanda química de oxigênio
DPV	voltametria de pulso diferencial (do inglês: <i>differential pulse voltammetry</i> )
DRX	difração de raios-X
EEC	Comunidade Econômica Europeia (do inglês: <i>European Economic Community</i> )
ETA	estação de tratamento de água
ETE	estação de tratamento de esgoto
$E_g$	energia de banda
$E_f$	potencial de Fermi
eV	eletronvolts
$e^-$	elétrons fotogerados
$e^-_{cb}$	elétron excitado para a banda de condução

---

$e^-_{vb}$	retorno do elétron para a banda de valência
$E^\circ$	potencial padrão
$\Delta E$	diferença de potencial
$\Delta E_p$	diferença de potencial de pico
$\Delta E_s$	incremento de varredura
$f$	frequência de aplicação de pulso
FTO	filme de óxido de estanho dopado com flúor (do inglês: <i>conductive glass fluorine doped tin oxide</i> )
GCE	eletrodo de carbono vítreo (do inglês: <i>glassy carbon electrode</i> )
g	gramas
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado (do inglês: <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
$h^+$	buracos foto gerados
$h_{vb}^+$	buracos foto gerados na banda de valência
IC	carbono inorgânico (do inglês: <i>inorganic carbon</i> )
IEs	interferentes endócrinos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
$I$	corrente
$I_p$	corrente de pico
$k^0$	constante heterogênea de transferência de elétrons
LED	diodo emissor de luz (do inglês: <i>light emission diode</i> )
LD	limite de detecção
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado (do inglês: <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
$K$	constante de velocidade
$K_\alpha$	constante alfa
kV	Quilovolt
kHz	Quilohertz

---

Lm	Lúmens
$n$	número de elétrons
$\cdot\text{OH}$	radical hidroxila
$\cdot\text{O}_2^-$	radical superóxido
PEC	fotoeletrólise
pH	valor logarítmico da concentração hidrogeniônica
POAs	processos oxidativos avançados
PTFE	poli(tetraflúoretileno)
PROP	propranolol
$r$	coeficiente de correlação
$R$	constante universal dos gases perfeitos ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
RSD	desvio padrão relativo (do inglês: <i>relative standard deviation</i> )
SD	desvio padrão (do inglês: <i>standard deviation</i> )
SEM	microscopia eletrônica de varredura (do inglês: <i>scanning electron microscopy</i> )
SWV	voltametria de onda quadrada (do inglês: <i>square-wave voltammetry</i> )
TEM	microscopia eletrônica de transmissão (do inglês: <i>transmission electron microscopy</i> )
TOC	carbono orgânico total (do inglês: <i>total organic carbon</i> )
US-EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV-vis	espectrofotometria na região do ultravioleta e visível
UVc	raio ultravioleta C
$\nu$	velocidade de varredura de potenciais
vs.	<i>versus</i>
WO <sub>3</sub>	trióxido de tungstênio



---

---

*Lista de Tabelas*

TABELA 4.1 – Orientações de diferentes planos para os materiais sintetizados. .....	60
TABELA 4.2 - Variação da magnitude de fotocorrente para diferentes comprimentos de onda dos LEDs com distância de 1,5 centímetros.....	80
TABELA 4.3 - Dados de absorbâncias inicial e final do propranolol usando o fotoanodo FTO/BiVO <sub>4</sub> /CuO/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	94
TABELA 4.4 - Análise de máximos e mínimos de absorbância para propranolol inicial e final após cada processo empregando o fotoanodo FTO/BiVO <sub>4</sub> /CuO/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	97
TABELA 4.5 - Dados de absorbâncias inicial e final do propranolol $1,25 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> para fotoeletrodegradação empregando diferentes fotoanodos. ....	99
TABELA 4.6 - Variação da taxa de carbono na amostra de propranolol degradada com o método fotoeletroquímico para diferentes eletrodos.....	104
TABELA 4.7 - Estudo de repetibilidade intra e inter-dias para diferentes concentrações de propranolol.....	117
TABELA 4.8 - Determinação de PROP em amostras de água.....	118

### *Lista de Figuras*

FIGURA 1.1 - Proposta do mecanismo da reação de oxidação do propranolol <sup>47</sup> .....	9
FIGURA 1.2 - Principais tipos de Processos Oxidativos Avançados. Adaptado de HUANG <i>et al.</i> <sup>76</sup> e POYATOS <i>et al.</i> <sup>77</sup> . ....	13
FIGURA 1.3 - Mecanismo da reação fotocatalítica. Adaptado de HARIGANESH <i>et al.</i> <sup>82</sup> . ....	15
FIGURA 1.4 - Semicondutor do tipo <i>p</i> e <i>n</i> . Adaptado de DIAS e MENDES <sup>107</sup> .....	20
FIGURA 1.5 - Diagrama de bandas do BiVO <sub>4</sub> juntamente com potencial de oxidação-redução da água. Adaptado de SEABOLD e CHOI <sup>121</sup> .....	22
FIGURA 1.6 - Diagrama de bandas das estruturas cristalinas scheelita monoclínica e zircônia tetragonal do BiVO <sub>4</sub> . Adaptado de PARK <i>et al.</i> <sup>126</sup>	23
FIGURA 1.7 - Representação da fotossensibilização do vanadato de bismuto com fosfato de prata, juntamente com os níveis de energias envolvidas nas bandas (condução e valência) dos materiais considerando o potencial de Fermi e os mecanismos de transferências de cargas na interface solução/interface do material. Adaptado de CHEN <i>et al.</i> <sup>165</sup> . ....	29
FIGURA 3.1 - Célula eletroquímica utilizada sob iluminação de LEDs com absorção em comprimentos de onda na região do visível, onde RE – eletrodo de referência, WE – eletrodo de trabalho e CE – contra eletrodo. Fonte: autoria própria. ....	41
FIGURA 3.2 - Representação da célula eletroquímica de capacidade de 500 mL, onde RE – eletrodo de referência, WE – eletrodo de trabalho e CE – contra eletrodo. Fonte: autoria própria.....	42
FIGURA 3.3 - Representação da célula eletroquímica de capacidade de 20,0 mL, onde RE – eletrodo de referência, WE – eletrodo de trabalho e CE – contra eletrodo. Fonte: autoria própria.....	43

FIGURA 3.4 - Esquema da preparação do fotoanodo de BiVO <sub>4</sub> /FTO e BiVO <sub>4</sub> /CuO/FTO. Fonte: autoria própria.....	45
FIGURA 3.5 - Esquema da síntese do WO <sub>3</sub> . Fonte: autoria própria. ....	47
FIGURA 3.6 - Esquema de fabricação do compósito e sensor de WO <sub>3</sub> -CB/GCE. Fonte: autoria própria. ....	48
FIGURA 4.1 - Imagens de SEM (a) BiVO <sub>4</sub> , (b) BiVO <sub>4</sub> /CuO, (c) BiVO <sub>4</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e (d) BiVO <sub>4</sub> /CuO/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> com os respectivos mapeamentos da composição do filme de cada material por Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia e (e) BiVO <sub>4</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> aproximado e (f) BiVO <sub>4</sub> /CuO/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> aproximado para verificar a presença de Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	56
FIGURA 4.2 - Espectro de energia dispersiva para a análise elementar para os filmes BiVO <sub>4</sub> , BiVO <sub>4</sub> /CuO, BiVO <sub>4</sub> /CuO/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e BiVO <sub>4</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . ....	58
FIGURA 4.3 - Espectros de difração raio-X para as amostras de BiVO <sub>4</sub> ; CuO, BiVO <sub>4</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; BiVO <sub>4</sub> /CuO; BiVO <sub>4</sub> /CuO/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	59
FIGURA 4.4 - Espectros de difração raio-X para as amostras de BiVO <sub>4</sub> para imagens de baixa resolução no campo claro (a) e campo escuro (b) e imagem de alta resolução (c) e difração de área selecionada (d).....	61
FIGURA 4.5 - Espectros de difração raio-X para as amostras de BiVO <sub>4</sub> /CuO para imagens de baixa resolução no campo claro (a) e campo escuro (b) e imagem de alta resolução (c) e difração de área selecionada (d).....	62
FIGURA 4.6 - Espectros de difração raio-X para as amostras de BiVO <sub>4</sub> /Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> para imagens de baixa resolução no campo claro (a) e campo escuro (b) e imagem de alta resolução (c) e difração de área selecionada (d). .....	63
FIGURA 4.7 - Espectros de difração raio-X para as amostras de BiVO <sub>4</sub> /CuO/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> para imagens de baixa resolução no campo claro (a) e campo escuro (b) e imagem de alta resolução (c) e difração de área selecionada (d).....	64

- FIGURA 4.8 - Espectro de energia dispersiva para a análise elementar para os filmes de FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO (a e b) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (c e d). 65
- FIGURA 4.9 - Voltamogramas lineares obtidos para o FTO/BiVO<sub>4</sub> irradiado com o *LED white cool* em NaCl (-), NaClO<sub>4</sub> (-), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (-) e tampão fosfato pH 7,0 (-) todos com concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. 66
- FIGURA 4.10 - Cronoamperograma do fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub> aplicando o potencial + 0,8 V por 10 minutos, irradiado com o *LED white cool*, para os eletrólitos suporte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (-) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) (-). 68
- FIGURA 4.11 - Voltamogramas lineares para FTO/BiVO<sub>4</sub> nos diferentes pHs (2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0) irradiado com o *LED white cool* (a) e  $\Delta I_p$  vs. pH (b).  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . 70
- FIGURA 4.12 - Voltamogramas lineares para as configurações FTO/BiVO<sub>4</sub> (-), FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO (-), FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (-) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (-) em tampão fosfato pH 7,0. Iluminação do sistema *on/off* com *LED white cool* e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . 72
- FIGURA 4.13 - Voltamogramas lineares para as configurações FTO/BiVO<sub>4</sub> (-), FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO (-), FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (-) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (-) em tampão fosfato pH 7,0 com destaque para os potenciais acima de + 1,0 V. Iluminação do sistema *on/off* com *LED white cool* e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . 73
- FIGURA 4.14 - Voltamogramas lineares para as configurações FTO/BiVO<sub>4</sub> (-), FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO (-), FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (-) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (-) em tampão fosfato pH 7,0 com destaque para os potenciais acima de + 1,0 V. Iluminação do sistema *on/off* com *LED White cool* e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . 74
- FIGURA 4.15 - Voltamogramas lineares para os filmes de FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO (a) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b) em tampão fosfato pH 7,0 variando-se a

porcentagem de CuO. Comparação da $\Delta j$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) vs. CuO (%) para ambos os materiais. Iluminação do sistema <i>on/off</i> com <i>LED White cool</i> e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	78
FIGURA 4.16 - Voltamogramas lineares para o filme de $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ em tampão fosfato pH 7,0 variando-se os LEDs. Iluminação do sistema <i>on/off</i> e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	79
FIGURA 4.17 - Linhas de tendência das densidades de fotocorrentes obtidas por voltametria linear para a variação da densidade de magnitude de fotocorrentes vs. distância (a) variação da densidade de magnitude de fotocorrentes vs. comprimento de onda com distância fixa em 1,5 cm. ....	81
FIGURA 4.18 - Espectro de reflectância difusa para o filme de $\text{BiVO}_4$ (a), CuO (b), $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ (c) e $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (d) na região do UV-vis de 350 a 800 nm. ....	83
FIGURA 4.19 - Gráfico de Tauc obtidos a partir do espectro de reflectância difusa e aplicação da função de Kubelka-Munk, onde a extrapolação para o eixo $x$ é o valor do <i>band gap</i> indireto para $\text{BiVO}_4$ (a), CuO (b), $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ (c) e $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (d). ....	84
FIGURA 4.20 - Esquema da posição de energia de bandas. Adaptado de PRADO <i>et al.</i> <sup>216</sup> . ....	85
FIGURA 4.21 - Esquema da posição de energia de bandas. Adaptado de CAO <i>et al.</i> <sup>219</sup> . ....	86
FIGURA 4.22 - Voltamogramas lineares para o fotoanodo $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ em diferentes eletrólitos suporte: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (-), $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (-), $\text{NaClO}_4$ (-), $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4].8\text{H}_2\text{O}$ (-) e $\text{NaCl}$ (-) (a) e variação da densidade de fotocorrente dos eletrólitos suporte <i>versus</i> pH (b). Iluminação do sistema <i>on/off</i> com <i>LED White cool</i> e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ...	87
FIGURA 4.23 - Voltamogramas lineares obtidos para $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,09) com diferentes valores de pH (a) e relação da variação da densidade de	

fotocorrente vs. pH (b). Iluminação do sistema <i>on/off</i> com LED branca fria e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	89
FIGURA 4.24 - Voltamogramas lineares obtidos para diferentes tempos de eletrodeposição do $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ sobre FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) (a) e relação da $\Delta j$ vs. tempo (b). Iluminação do sistema <i>on/off</i> com LED <i>White cool</i> e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	90
FIGURA 4.25 - Voltamogramas lineares obtidos para diferentes valores de potenciais para eletrodeposição do $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ sobre FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) (a) e relação da $\Delta j$ vs. potencial (b). Iluminação do sistema <i>on/off</i> com LED branca fria e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	91
FIGURA 4.26 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) durante 60 min sob radiação ultravioleta. ....	92
FIGURA 4.27 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) durante 4 horas sob radiação ultravioleta. ....	93
FIGURA 4.28 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ durante quatro horas sob radiação ultravioleta (a), decaimento da concentração do propranolol sob aplicação de + 1,4 V (b), decaimento da concentração de propranolol sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V (c) e comparação das curvas de absorbância para fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise (d) empregando-se o fotoanodo FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .....	95
FIGURA 4.29 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ durante quatro horas sob radiação ultravioleta (a), decaimento da concentração do propranolol sob aplicação de + 1,4 V (b), decaimento da concentração de propranolol sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V (c) e comparação das curvas de absorbância para fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise (d). ....	96

- FIGURA 4.30 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol  $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  durante quatro horas sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V para os fotoanodos (a) FTO/BiVO<sub>4</sub>, (b) FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (c) FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO, (d) FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e (e) comparação das curvas de fotoeletrodegradação dos fotoanodos. .... 98
- FIGURA 4.31 - Comparação em gráfico de barras para decaimento da concentração do propranolol  $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  durante quatro horas sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V para os diferentes fotoanodos. .... 99
- FIGURA 4.32 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol  $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  durante quatro horas sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V para os fotoanodos FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e os respectivos dados de ordem reacional usando o fotoanodo modificado. .... 101
- FIGURA 4.33 - Variação da taxa de carbono na amostra de propranolol degradada com o método fotoeletroquímico com o FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. .... 102
- FIGURA 4.34 – Cromatograma obtidos para o para o propranolol, inserido alguns cromatogramas obtidos para diferentes concentrações (a) e o gráfico de comparação empregando métodos de detecção diferentes; a espectrometria de massas e espectroscopia UV-vis para o decaimento da concentração do propranolol  $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  durante quatro horas sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V para o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b). .... 107
- FIGURA 4.35 - Espectro de difração de raios-X para a amostra de WO<sub>3</sub>. .... 109
- FIGURA 4.36 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para (a) carbono vítreo e (b) WO<sub>3</sub>/CB. .... 110

- FIGURA 4.37 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na ausência (–) e na presença de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (–) empregando-se o  $\text{WO}_3\text{-CB/GCE}$ .  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 111
- FIGURA 4.38 - Voltamogramas cíclicos para solução de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), empregando-se o GCE (–), CB/CGE (–) e  $\text{WO}_3\text{-CB/GCE}$  (–).  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 112
- FIGURA 4.39 - Voltamogramas cíclicos para solução de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), com 1 mg (–), 2 mg (–) e 3 mg (–) de  $\text{WO}_3$ .  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 113
- FIGURA 4.40 - Voltamogramas cíclicos para solução de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  nos diferentes pHs (5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0) em tampão BR, empregando-se o  $\text{WO}_3\text{-CB/GCE}$ .  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  (a),  $I_p$  vs. pH (b) e  $E_p$  vs. pH (c)..... 114
- FIGURA 4.41 - Voltamogramas cíclicos para solução de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 (–) e tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 (–).  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 115
- FIGURA 4.42 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos usando o  $\text{WO}_3\text{-CB/GCE}$  para diferentes concentrações de propranolol em tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0): (0) 0,0 (branco); (1) 0,100; (2) 0,200; (3) 0,400; (4) 0,695; (5) 0,990; (6) 1,38; (7) 1,77; (8) 2,15 (9) 2,53  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Parâmetros da DPV:  $a = 30 \text{ mV}$ ,  $t = 15 \text{ s}$  e  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . Inserido: Curva analítica ( $I_p$  vs. [PROP])..... 116



### Resumo

FOTOELETRÓDEGRADAÇÃO E DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE PROPRANOLOL. Neste trabalho os esforços foram despendidos para o estudo eletroquímico e aplicação de materiais semicondutores para a degradação do fármaco propranolol. Os semicondutores desempenham um papel significativo e indispensável para o avanço de abordagens destinadas ao tratamento de efluentes. Dentro deste contexto, neste trabalho foram desenvolvidos fotoanodos fabricados com semicondutor vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) depositado sobre a superfície de vidro condutor com óxido de estanho dopado com flúor (FTO). O fotoanodo foi modificado com óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) para formação de uma heteroestrutura e o sistema foi fotossensibilizado com fosfato de prata ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) eletrodepositado. Foram desenvolvidas quatro configurações de fotoanodos a fim de comparação, a saber: FTO/ $\text{BiVO}_4$ ; FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ ; FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Os materiais foram caracterizados morfológicamente empregando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X. A caracterização eletrônica dos materiais foi realizada empregando-se a técnica de reflectância difusa. As caracterizações eletroquímicas dos fotoanodos estudados foram realizadas utilizando medidas de voltametria de varredura linear e cronoamperometria. Primeiramente foram avaliados os perfis voltamétricos dos fotoanodos desenvolvidos e selecionado o fotoanodo com maior intensidade de densidade de corrente, FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Posteriormente, estudos de otimização do fotoanodo foram realizados, como por exemplo, tempo e potencial de eletrodeposição do fosfato de prata, potência dos LEDs, eletrólito suporte, pH, dentre outros, a fim de verificar a melhor condição experimental, uma vez que estes estudos podem influenciar na intensidade da fotocorrente. Os processos de fotodegradação, eletrodegradação e fotoeletrodegradação foram avaliados para verificar a influência da radiação UVc e aplicação de +1,4 V durante 4 horas de degradação do fármaco. A degradação da molécula de propranolol foi acompanhada pela técnica de espectroscopia UV-vis. A porcentagem de degradação do propranolol empregando cada processo e o fotoanodo FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  foi calculada, obtendo-se as porcentagens de degradação de 35,0; 25,0 e 68,5% para fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise, respectivamente. Curvas de decaimento da concentração do propranolol empregando-se o sistema de fotoeletrodegradação e o fotoanodo FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  foram obtidas e utilizadas para calcular a constante cinética, onde foi obtido  $k = 5,52 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . A fim de comparação foram realizados experimentos de degradação do propranolol empregando-se os fotoanodos FTO/ $\text{BiVO}_4$ ; FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ; FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  e FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , onde a

taxa de degradação foi 25,5%; 13,7%, 33,5% e 68,5%, respectivamente. Por fim, foi realizado a análise Carbono Orgânico Total (TOC) empregando-se os diferentes fotoanodos FTO/BiVO<sub>4</sub>; FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO; FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, onde foram obtidos os valores de 15,6%, 20,0%, 23,2% e 25,7%, respectivamente. A partir deste resultado foi estimado a energia envolvida no sistema de degradação, 10,1 kWh kg<sup>-1</sup>.

Como segunda parte do trabalho, foi desenvolvido um sensor empregando-se os materiais *carbon black* (CB) e trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>), onde primeiramente foi avaliado o perfil voltamétrico do analito frente aos diferentes eletrodos (GCE; CB/GCE e WO<sub>3</sub>-CB/GCE). Foram estudadas as composições e valores de pH para o eletrólito suporte para a obtenção do melhor sinal analítico (resposta voltamétrica) empregado para a determinação do anti-hipertensivo. Os parâmetros que influenciam a técnica de voltametria de pulso diferencial, tais como amplitude, tempo de modulação e velocidade foram avaliados e otimizados. Os valores foram selecionados ( $a = 30$  mV,  $t = 15$  mV e  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>) considerando-se a repetibilidade, a estabilidade e a magnitude do sinal analítico para o WO<sub>3</sub>-CB/GCE na determinação de PROP. A resposta analítica foi linear na faixa de concentração  $1,00 \times 10^{-7}$  a  $2,53 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, e obedeceu a seguinte equação de regressão linear:  $I_p$  (μA) =  $1,88 \times 10^{-2} + 0,122$  [PROP] (μmol L<sup>-1</sup>);  $r^2 = 0,998$  com limite de detecção de  $4,04 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> calculado como sendo três vezes o desvio-padrão do branco ( $n = 10$ ), dividido pela inclinação da curva analítica (sensibilidade analítica). A precisão do procedimento voltamétrico foi verificada a partir de estudos de repetibilidade intra-dia ( $n = 10$ ) e inter-dias ( $n = 3$ ) para duas concentrações diferentes de propranolol. Como resultado, para repetibilidade intra-dia valores de 4,52 e 1,59 foram obtidos para as duas concentrações  $6,95 \times 10^{-7}$  e  $2,15 \times 10^{-6}$ , respectivamente. Já para a repetibilidade inter-dias valores de 5,39 e 1,84 foram obtidos para  $6,95 \times 10^{-7}$  e  $2,15 \times 10^{-6}$ , respectivamente.

**Palavras-chave:** vanadato de bismuto, óxido de cobre, fosfato de prata, propranolol, fotoeletrodegradação, sensor voltamétrico, *carbon black*, trióxido de tungstênio.

*Abstract*

PHOTOELECTRODEGRADATION AND VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF PROPRANOLOL. In this work, efforts were made to study the electrochemistry and application of semiconductor materials for the degradation of the drug propranolol. Semiconductors play a significant and indispensable role in advancing approaches to wastewater treatment. Within this context, this work developed photoanodes made from the semiconductor bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) deposited on the surface of conductive glass with fluorine-doped tin oxide (FTO). The photoanode was modified with copper oxide (CuO) to form a heterostructure and the system was photosensitized with electrodeposited silver phosphate ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ). Four photoanode configurations were developed for comparison, namely: FTO/ $\text{BiVO}_4$ ; FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO; FTO/ $\text{BiVO}_4$ / $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  and  $\text{BiVO}_4$ /CuO/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . The materials were morphologically characterized using the techniques of scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. The electronic characterization of the materials was carried out using the diffuse reflectance technique. The electrochemical characterizations of the photoanodes studied were carried out using linear sweep voltammetry and chronoamperometry measurements. Firstly, the voltammetric profiles of the photoanodes developed were evaluated and the photoanode with the highest current density, FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Subsequently, optimization studies of the photoanode were carried out, such as silver phosphate electrodeposition time and potential, LED power, support electrolyte, pH, among others, in order to verify the best experimental condition, since these studies can influence the intensity of the photocurrent. The processes of photodegradation, electrodegradation and photoelectrodegradation were evaluated to verify the influence of UVc radiation and the application of + 1.4 V during 4 hours of drug degradation. The degradation of the propranolol molecule was monitored using UV-vis spectroscopy. The percentage degradation of propranolol using each process and the FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photoanode was calculated, giving degradation percentages of 35.0, 25.0 and 68.5% for photocatalysis, electrocatalysis and photoelectrocatalysis, respectively. Propranolol concentration decay curves using the photoelectrodegradation system and the FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  photoanode were obtained and used to calculate the kinetic constant, where  $k = 5.52 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  was obtained. For comparison purposes, propranolol degradation experiments were carried out using the photoanodes FTO/ $\text{BiVO}_4$ ; FTO/ $\text{BiVO}_4$ / $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ; FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO and FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO/ $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , where the degradation rate was 25,5%; 13,7%, 33,5% and 68.5%, respectively. Finally, the Total Organic Carbon (TOC) analysis was carried out using the different photoanodes FTO/ $\text{BiVO}_4$ ;

FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO; FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; and FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, where values of 15.6%, 20.0%, 23.2% and 25.7% were obtained, respectively. Based on these results, the energy involved in the degradation system was estimated at 10,1 kWh kg<sup>-1</sup>.

As the second part of the work, a sensor was developed using carbon black (CB) and tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) materials, where the voltammetric profile of the analyte was first evaluated against the different electrodes (GCE; CB/GCE and WO<sub>3</sub>-CB/GCE). The compositions and pH values for the support electrolyte were studied in order to obtain the best analytical signal (voltammetric response) for the determination of the antihypertensive. The parameters that influence the differential pulse voltammetry technique, such as amplitude, modulation time and speed, were evaluated and optimized. The values were selected ( $a = 30$  mV,  $t = 15$  mV and  $\nu = 20$  mV s<sup>-1</sup>) considering the repeatability, stability and magnitude of the analytical signal for WO<sub>3</sub>-CB/GCE in the determination of PROP. The analytical response was linear over the concentration range  $1.00 \times 10^{-7}$  to  $2.53 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, and followed the following linear regression equation:  $I_p$  (μA) =  $1.88 \times 10^{-2} + 0.122$  [PROP] (μmol L<sup>-1</sup>);  $r^2 = 0.998$  with a detection limit of  $4.04 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> calculated as three times the standard deviation of the blank ( $n = 10$ ), divided by the slope of the analytical curve (analytical sensitivity). The accuracy of the voltammetric procedure was verified through intra-day ( $n = 10$ ) and inter-day ( $n = 3$ ) repeatability studies for two different concentrations of propranolol. As a result, intra-day repeatability values of 4.52 and 1.59 were obtained for the two concentrations of  $6.95 \times 10^{-7}$  and  $2.15 \times 10^{-6}$ , respectively. For inter-day repeatability, values of 5.39 and 1.84 were obtained for  $6.95 \times 10^{-7}$  and  $2.15 \times 10^{-6}$ , respectively.

**Keywords:** bismuth vanadate, copper oxide, silver phosphate, propranolol, photoelectrodegradation, voltammetric sensor, carbon black, tungsten trioxide.

---

---

*Sumário*

1	INTRODUÇÃO .....	2
1.1	Contaminantes emergentes que atuam como interferentes endócrinos .....	5
1.2	Os $\beta$ -bloqueadores para controle da hipertensão arterial .....	7
1.3	Tecnologias atuais para o tratamento de águas residuais .....	12
1.4	Fotocatálise e Fotoeletrocatalise.....	14
1.5	Semicondutores .....	18
1.6	Vanadato de Bismuto.....	21
1.7	Óxido de Cobre.....	26
1.8	Fosfato de Prata .....	27
1.9	Sensores Eletroquímicos.....	30
1.10	<i>Carbon Black</i> .....	31
1.11	Trióxido de Tungstênio .....	33
2	OBJETIVOS .....	36
2.1	Objetivo geral .....	36
2.2	Objetivos específicos.....	36
3	PARTE EXPERIMENTAL .....	38
3.1	Instrumentação.....	38
3.2	Reagentes e Soluções.....	39
3.3	Célula Eletroquímica .....	40
3.4	Procedimento Experimental .....	43
3.4.1	Síntese do vanadato de bismuto .....	43
3.4.2	Síntese do vanadato de bismuto com óxido de cobre .....	44
3.4.3	Deposição térmica do $\text{BiVO}_4$ e $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ sobre FTO .....	44
3.4.4	Eletrodeposição do fosfato de prata e preparo dos fotoanodos FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ e FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .....	45
3.4.5	Fabricação do contra eletrodo .....	46

3.4.6	Síntese das nanopartículas de trióxido de tungstênio .....	46
3.4.7	Preparação do compósito e sensor de WO <sub>3</sub> -CB.....	47
3.4.8	Caracterizações eletroquímica dos fotoanodos .....	48
3.4.9	Degradação do Propranolol.....	49
3.4.10	Caracterizações do material do sensor eletroquímico WO <sub>3</sub> - CB/GCE .....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	Caracterização Morfológica e Estrutural dos materiais sintetizados 55	
4.2	Caracterização eletroquímica do fotoanodo FTO/BiVO <sub>4</sub> .....	66
4.2.1	Estudo do eletrólito suporte para o FTO/BiVO <sub>4</sub> .....	66
4.2.2	Estudo de pH para o fotoanodo de FTO/BiVO <sub>4</sub> .....	69
4.3	Estudo eletroquímico da modificação do FTO/BiVO <sub>4</sub> .....	72
4.3.1	Estudo de iluminação dos fotoanodos na região do visível .....	78
4.3.2	Estimativa do band gap por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis .....	81
4.3.3	Efeito do eletrólito suporte e pH sobre FTO/BiVO <sub>4</sub> /CuO/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	87
4.3.4	Efeito do tempo e potencial de eletrodeposição do Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ....	89
4.4	Estudos da degradação do propranolol.....	91
4.4.1	Fotólise .....	91
4.4.2	Fotodegradação, Eletrodegradação e Fotoeletrodegradação....	93
4.4.3	Cinética de degradação do fármaco propranolol.....	100
4.4.4	Análise de Carbono Orgânico Total e Cálculo do Gasto Energético .....	102
4.4.5	Método de detecção da molécula degradada.....	105
4.5	Sensor eletroquímico fabricado com <i>carbon black</i> e trióxido de tungstênio .....	109
4.5.1	Caracterização Morfológica .....	109

---

4.5.2	Estudo do comportamento eletroquímico do propranolol sobre WO <sub>3</sub> -CB/GCE.....	110
4.5.3	Efeito do pH e eletrólito suporte .....	113
4.5.4	Otimização dos parâmetros e curva analítica.....	115
4.5.5	Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade.....	117
4.5.6	Determinação de propranolol em amostra ambiental .....	117
5	CONCLUSÕES .....	119
6	REFERÊNCIAS.....	121

# **CAPÍTULO 1**



## 1 - INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas (ONU) divulgou em 2019 uma estimativa para o aumento da população mundial que, atualmente, é cerca de 8 bilhões de pessoas, podendo chegar aos aproximadamente 10 bilhões de habitantes em 2050<sup>1</sup>. Este expressivo aumento populacional gera um impacto direto no aumento da atividade industrial, além de uma demanda por alimentos e água potável. Se inicialmente considerarmos só o desenvolvimento industrial no setor químico, farmacêutico e de materiais tecnológicos e estratégicos, espera-se que, ao longo dos anos, existirá uma alta demanda na produção industrial, principalmente de compostos sintéticos e diferentes substâncias químicas. Como consequência desta ampliação da capacidade industrial, vem a geração de resíduos, que em muitas vezes, acabam sendo descartados de forma irregular no meio ambiente<sup>2</sup>.

Atualmente, relata-se que existe um acentuado número de compostos que estão sendo lançados de forma indiscriminada no meio ambiente, sendo que tais substâncias são identificadas por sua alta potencialidade de contaminação<sup>2</sup>. Tal fato pode levar ao aparecimento de problemas ambientais irreversíveis e extremamente preocupantes para a saúde dos seres vivos, dos quais podemos citar: alterações no sistema endócrino da fauna, o que pode acarretar, como exemplos, a feminilização de peixes e/ou a diminuição no nascimento de pássaros; aparecimento de diferentes tipos de câncer em humanos tais como: testículo, mama ou próstata; além de outros impactos ambientais<sup>3</sup>.

É reconhecido pela sociedade científica que muitas destas substâncias podem ser muito agressivas à saúde humana, sendo que os níveis máximos das dosagens destes compostos, em diversas matrizes, são controlados por agências governamentais ao redor do mundo, tais como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), *European Economic*

*Community* (EEC) e Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA). Um exemplo destas diretrizes seria o controle da quantidade de pesticida aplicada por hectare e os resíduos advindos desses subprodutos que podem conter em águas naturais e/ou potáveis<sup>4,5</sup>. No entanto, outras classes de moléculas, tanto orgânicas como inorgânicas, de origem natural ou sintética, que também são nocivas à saúde humana, ainda não possuem normas ou regulamentações sobre a sua produção, uso ou descarte. Este fato, pode acarretar o acúmulo de diversos tipos de compostos substancialmente prejudiciais aos seres vivos e meio ambiente, mesmo em consideradas baixas concentrações (concentração da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ). Por este motivo, esses tipos de compostos foram alocados em uma “nova classe” de substâncias químicas com potencial ecotóxico, denominados contaminantes emergentes<sup>6-9</sup>.

Entre os poluentes emergentes, merece destaque a categoria dos interferentes endócrinos (IEs), que engloba uma diversidade de compostos abrangendo desde hormônios naturais, fármacos e pesticidas, até alquilfenóis, furanos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e subprodutos resultantes de atividades industriais<sup>10</sup>. Os IEs podem ser definidos como substâncias que interferem no funcionamento natural do sistema endócrino de animais, incluindo os seres humanos, podendo levar à diferentes tipos de cânceres, além de prejudicar o sistema reprodutor dos indivíduos afetados<sup>11</sup>. Na literatura, são reportados diferentes casos que correlacionam à presença destas substâncias no organismo humano com o surgimento de algumas anomalias, como os cânceres de mama e próstata<sup>12</sup>, além de deformidades nos órgãos reprodutores<sup>13,14</sup>, queda na taxa de espermatozoides<sup>14</sup>, disfunções da tireoide e alterações neurológicas<sup>15,16</sup>.

No contexto das diversas categorias de compostos com potencial de atuar como interferentes endócrinos (IEs), é válido salientar que os fármacos têm recebido particular atenção em termos de investigação. Esta

ênfase é justificada pelo consumo substancialmente elevado desses agentes terapêuticos em escala global, a qual experimentou um aumento significativo no decorrer da pandemia. Como resultado direto deste panorama, observa-se a disposição dessas substâncias farmacêuticas no meio ambiente, mediante sua liberação através das correntes de esgoto tanto doméstico quanto industrial<sup>17</sup>.

A justificativa desta tese se baseia na necessidade de desenvolver novas abordagens para eliminar ou reduzir a concentração de compostos orgânicos potencialmente poluentes presentes em águas residuais. Para atender a essa demanda, a pesquisa se concentra em utilizar Processos Oxidativos Avançados (POA). Esses processos englobam uma variedade de sistemas reacionais, que podem ser tanto homogêneos (onde todos os reagentes estão em fase líquida ou gasosa) quanto heterogêneos (onde há uma interface entre fases, como líquido-sólido ou líquido-gás)<sup>18</sup>. O que todos esses processos têm em comum é o uso do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) como agente oxidante primário para promover a oxidação de compostos orgânicos<sup>18</sup>.

O objetivo principal desses processos é a mineralização dos compostos orgânicos, ou seja, a conversão completa desses compostos em produtos inorgânicos, como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>18</sup>. Além disso, é importante destacar que existem outras técnicas de oxidação avançada que não dependem diretamente da formação de radicais hidroxila, mas que também podem gerar radicais como intermediários reativos durante o processo de degradação, como por exemplo, a ozonização<sup>19,20</sup>, peroxidação<sup>21</sup> e a fotólise direta<sup>22,23</sup>.

Entre as várias modalidades de Processos Oxidativos Avançados (POA), o emprego da fotoeletrocatalise e/ou do EPOA (Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico) tem recebido crescente atenção na pesquisa e aplicação para a eliminação de contaminantes emergentes. Isso se

deve à versatilidade inerente a esse método, que se fundamenta na geração *in situ* de espécies redox e oferece a perspectiva de desenvolver sistemas automatizados para a degradação de poluentes<sup>18,24</sup>.

Neste estudo de doutorado, foram utilizados sistemas fotoeletrocatalíticos com base em semicondutores, incluindo vanadato de bismuto, óxido de cobre e fosfato de prata, para fabricar fotoânodos. Esses fotoânodos foram aplicados na degradação do fármaco propranolol, um medicamento anti-hipertensivo amplamente prescrito para pacientes com hipertensão<sup>25,26</sup>.

O objetivo dessa pesquisa foi desenvolver métodos eficazes para eliminar poluentes ambientais presentes em águas naturais. A abordagem utiliza um sistema fotoassistido simples para promover a degradação do propranolol. Isso permitirá a obtenção de dados experimentais que podem ser usados para ajudar na formulação de regulamentos adequados para o descarte desses compostos, minimizando assim o risco de impactos na saúde pública.

## **1.1- Contaminantes emergentes que atuam como interferentes endócrinos**

Os interferentes endócrinos ou disruptores endócrinos são substâncias químicas orgânicas ou inorgânicas que podem agir diretamente no sistema endócrino de seres vivos, ocasionando o mau funcionamento do sistema reprodutor, como por exemplo, mecanismos de crescimento ou de reprodução<sup>27</sup>.

Os IEs são definidos, segundo BILA e DEZOTTI<sup>27</sup>, como compostos que podem “[...] danificar diretamente um órgão endócrino; alterar diretamente a função de um órgão endócrino; interagir com um receptor de hormônios ou, alterar o metabolismo de um hormônio em um órgão endócrino.”

Nos últimos anos, diversos estudos têm documentado que a exposição crônica aos IEs pode induzir uma série de respostas adversas, incluindo a redução das populações de peixes, aves e répteis. Isso ocorre devido à feminilização de machos expostos a IEs, resultando na diminuição da taxa de eclosão de ovos dessas espécies. Nos seres humanos estes compostos podem interagir com sistemas endócrinos, vulneráveis aos IEs, como hipotálamo, cérebro, tireoide, as glândulas pituitárias e mamárias, tecido adiposo, ovário, útero mulheres, pâncreas, testículos e próstata<sup>28-30</sup>.

Um dos principais desafios associados aos IEs reside na sua acumulação em corpos de água e sistemas de tratamento de esgoto. Esse acúmulo é resultado do descarte indiscriminado de várias substâncias nos recursos hídricos e da ausência de métodos de tratamento eficazes para esses poluentes. A complexidade desse problema tem sido extensamente abordada em teses e dissertações acadêmicas, destacando a urgente necessidade de desenvolver abordagens mais eficazes para reduzir o impacto de moléculas com potencial ecotóxico do meio ambiente<sup>30</sup>.

Neste contexto, FADINI *et al.*<sup>31</sup> avaliaram variações espaço-temporais e padrões de contaminação de dois rios, Piraí e Jundiaí, no estado de São Paulo, Brasil. Sete parâmetros físico-químicos e concentrações de diferentes classes de contaminantes emergentes foram determinados em sete amostras coletadas em campo. Os resultados mostram que diclofenaco, propranolol, ibuprofeno, atenolol e carbamazepina têm uma correlação mais forte com a condutividade elétrica do que a cafeína, que tem sido usada como indicador de contaminação por esgoto em corpos aquáticos. Isso sugere que não é adequado nem conclusivo identificar um único marcador para a contaminação antrópica por esgoto<sup>32</sup>.

Diferentes compostos químicos têm a capacidade de atuar como interferentes endócrinos. Dentro do espectro de compostos farmacologicamente ativos, destacam-se várias categorias, tais como anti-

inflamatórios, ansiolíticos, antibióticos, hormônios, analgésicos, anti-hipertensivos, entre outros. Essas classes de compostos são de particular interesse em estudos voltados para a degradação e o desenvolvimento de abordagens analíticas.

Essa relevância se fundamenta na forma de administração desses medicamentos, que frequentemente envolve dosagens substanciais. Como resultado, uma porção do princípio ativo é absorvida pelo organismo, enquanto uma parte da dose é excretada na forma não metabolizada. Essas excreções, por sua vez, são direcionadas para o sistema de esgoto, que, por sua vez, é conectado aos sistemas aquáticos. Esse ciclo de introdução de IEs no ambiente pode resultar na acumulação dessas substâncias no ecossistema, potencialmente causando efeitos adversos nos habitats em questão, incluindo impactos em seres humanos e animais<sup>29,30</sup>.

Tendo em vista que os fármacos são subdivididos em diferentes classes e mediante a existência de diversas moléculas com potencial efeito de IEs, foi selecionado uma classe de substâncias farmacologicamente ativas: os  $\beta$ -bloqueadores adrenérgicos usados no tratamento da hipertensão arterial.

## **1.2 - Os $\beta$ -bloqueadores para controle da hipertensão arterial**

A hipertensão arterial, comumente chamada de pressão alta, é definida quando a pressão arterial se iguala  $\geq 130$  e/ou  $\geq 80$  mm Hg. Variações na pressão arterial podem acarretar em problemas no coração, rins e cérebro, sendo um dos fatores de risco mais importantes para o desenvolvimento de doenças cardiovasculares, renais e cerebrovasculares<sup>33,34</sup>. O tratamento medicamentoso desta doença consiste no uso sistemático de princípios ativos, de forma isolada ou pela combinação sinérgica das diferentes classes de anti-hipertensivos, que são os antagonistas de cálcio, inibidores de enzima conversora da angiotensina, bloqueadores da

angiotensina II e dos  $\beta$ -bloqueadores adrenérgicos<sup>33,34</sup>. A utilização dos  $\beta$ -bloqueadores adrenérgicos inibe a ação das catecolaminas (epinefrina e norepinefrina) nos receptores  $\beta$ -adrenérgicos. Os  $\beta$ -bloqueadores adrenérgicos têm sido usados no tratamento de hipertensão arterial nos últimos 40 anos, demonstrando eficácia na redução da pressão e constituindo a primeira opção terapêutica medicamentosa para o tratamento de hipertensão associada à doença coronária, arritmias cardíacas, enxaquecas, dentre outras. Entre os principais  $\beta$ -bloqueadores adrenérgicos estão o propranolol, atenolol, metoprolol, e sotalol, entre outros<sup>29,34,35</sup>. Deste modo, foi selecionado neste trabalho como molécula de estudo o fármaco propranolol<sup>8,33,34</sup>.

O propranolol é um dos anti-hipertensivos mais utilizados no mundo devido ao seu baixo custo, sendo considerado pela Organização Mundial da Saúde como um dos fármacos essenciais para a medicina<sup>36</sup>. Um aspecto importante e preocupante, é que o indivíduo hipertenso faz o uso sistemático desse fármaco ao longo da vida, sendo que a dose diária mínima varia entre 50 e 240 mg. É sabido que a metabolização do propranolol ocorre via hepática e sua excreção por via renal. Outro ponto é que o propranolol geralmente possui uma taxa de metabolização de 85 %, ou seja, 15 % da sua forma não metabolizada é excretada pela urina. Tal fato pode implicar no acúmulo dessa substância em recursos hídricos<sup>37-39</sup>. É importante destacar que os fármacos pertencentes à classe dos  $\beta$ -bloqueadores adrenérgicos, como o propranolol, podem ser encontrados no meio ambiente e atuar como contaminantes emergentes<sup>40,41</sup>. No entanto, os efeitos desses compostos na fauna e no sistema endócrino podem variar consideravelmente, dependendo de fatores como a espécie afetada, concentração do fármaco, duração da exposição e as condições ambientais específicas<sup>39,42</sup>.

Na fauna, o propranolol pode ser tóxico para organismos aquáticos, como peixes e invertebrados, quando presente em concentrações

elevadas nos corpos d'água. Isso pode afetar o comportamento, crescimento, reprodução e até mesmo sua sobrevivência<sup>43,44</sup>.

O propranolol também pode interferir no sistema endócrino, afetando o equilíbrio hormonal de animais expostos. Isso pode levar a alterações na produção e regulação de hormônios importantes, com potenciais efeitos negativos na saúde reprodutiva, desenvolvimento e metabolismo dos organismos<sup>45,46</sup>. Desta maneira, a busca por técnicas analíticas cada vez mais sensíveis e que permitam o monitoramento destes interferentes endócrinos no meio ambiente em tempo real faz-se necessário.

Eletroquimicamente, o propranolol pode ser oxidado diretamente<sup>47</sup> na superfície de um eletrodo, conforme a reação apresentada na FIGURA 1.1.

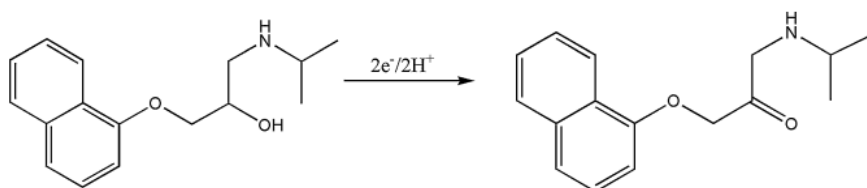


FIGURA 1.1 - Proposta do mecanismo da reação de oxidação do propranolol<sup>47</sup>.

Procedimentos descritos em literatura destinados para a determinação de propranolol estão recentemente empregando os métodos eletroanalíticos, pois estes podem apresentar algumas vantagens quando comparado, por exemplo, aos métodos cromatográficos, como, menor consumo de reagentes, menor tempo de análise e instrumentação de baixo custo relativo aos métodos cromatográficos hifenados. Alguns trabalhos envolvendo métodos eletroquímicos para a determinação de propranolol em diferentes amostras são encontrados na literatura<sup>48-51</sup>.

Um exemplo de determinação eletroquímica do propranolol é o trabalho reportado por ENSAFI *et al*<sup>36</sup>, no qual os autores propuseram um



método para a determinação do propranolol utilizando um sensor baseado em *quantum dots* de telureto de cádmio e obtiveram uma resposta analítica com linearidade de  $3,0 - 139 \mu\text{mol L}^{-1}$  e limite de detecção estimado em  $0,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

DEHNAVI e SOLEYMANPOUR<sup>50</sup> desenvolveram um sensor eletroquímico de grafite modificado com compósito de dióxido de titânio/nanotubos de carbono de paredes múltiplas para determinação de propranolol em amostras reais. O sensor apresentou uma rápida resposta, linearidade de  $8,5 \times 10^{-8}$  a  $6,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $2,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . O sensor foi aplicado para análise em amostras de urina, soro e formulação farmacêutica.

Além da importância do monitoramento em tempo real das substâncias consideradas potencialmente poluentes, é muito importante a remoção destes compostos no meio ambiente, principalmente dos recursos hídricos. Uma vez que, o tratamento convencional de água utilizado pelas estações de tratamento de água e esgoto (ETAs e ETEs) não são eficientes para a eliminação de inúmeros contaminantes, devido às características físico-químicas de cada molécula<sup>7,52,53</sup>.

Diante desta preocupação faz-se necessários tratamentos complementares para remover estes IEs e/ou transformá-los em espécies não prejudiciais aos seres vivos. Assim, surge nesse cenário a utilização dos processos oxidativos avançados (POA) como uma tecnologia para a remoção destes contaminantes do meio ambiente. Este tipo de processo tem se mostrado eficiente para a remoção de contaminantes, uma vez que esses sistemas são baseados na oxidação rápida e não seletiva do poluente. Esta oxidação não seletiva pode ser, por exemplo, pela presença de radicais hidroxilas, gerados *in situ*. A produção destes radicais pode ser decorrente de sistemas associados como UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>54</sup>, Fenton<sup>55</sup>, geração eletroquímica<sup>56</sup> ou a partir da decomposição de ozônio<sup>57</sup>.

A degradação fotocatalítica e a total mineralização dos fármacos propranolol e atenolol foram estudados em suspensão de  $\text{TiO}_2$  pelos pesquisadores PONKSHE e THAKUR<sup>58</sup>. Neste trabalho foi avaliada a demanda química de oxigênio (DQO) e a análise do carbono orgânico total (TOC) e verificou-se que há um aumento na eficiência de mineralização para ambos os fármacos, sob degradação fotocatalítica quando comparado com a utilização somente da luz (fotólise).

YANG *et al.*<sup>59</sup> realizaram um estudo comparativo da degradação do propranolol e formação de subprodutos de oxidação empregando UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  e UV/persulfato (PDS). Ambos os processos são relatados como eficientes para a remoção de propranolol em diversos tipos de águas. Todavia, os processos foram comparados e a toxicidade dos subprodutos avaliados. Desta maneira foram averiguados os subprodutos de degradação do propranolol produzidos pelo radical hidroxila e radical sulfato. Os pesquisadores concluíram que o radical hidroxila apresentou uma oxidação não seletiva para espécies de propranolol. Os radicais  $\cdot\text{OH}$  reagiram com o grupo amina (da molécula do propranolol) por meio de uma reação de hidroxilação, promovendo a abertura de anel aromático. O método que envolve a utilização de radicais sulfato ( $\cdot\text{SO}_4^{2-}$ ) favorece somente a oxidação do grupo naftaleno rico em elétrons. Além disso, os autores realizaram o ensaio de toxicidade e concluíram que o radical sulfato gera produtos mais tóxicos do que radicais hidroxila.

Diversos estudos são relatados na literatura para a degradação dos  $\beta$ -bloqueadores adrenérgicos, sendo o propranolol um dos fármacos mais comumente encontrados em águas residuais. Dentre os diferentes métodos empregados, destacam-se os métodos POAs empregando-se luz e a geração de radicais hidroxila *in situ*<sup>60-65</sup>.

### 1.3 - Tecnologias atuais para o tratamento de águas residuais

Devido à crescente complexidade dos efluentes resultantes da produção industrial e agricultura, esforços estão sendo realizados para a instalação de sistemas de tratamento de efluentes eficientes, utilizando tecnologias avançadas disponíveis no mercado, que sejam aplicáveis em grande escala nas indústrias e que atendam as regulamentações ambientais<sup>66,67</sup>. Entretanto, a falta de regulamentação e fiscalização dos efluentes traz consequências ambientais negativas da disposição inadequada dos efluentes, incluindo a contaminação do solo, da água e dos seres vivos.

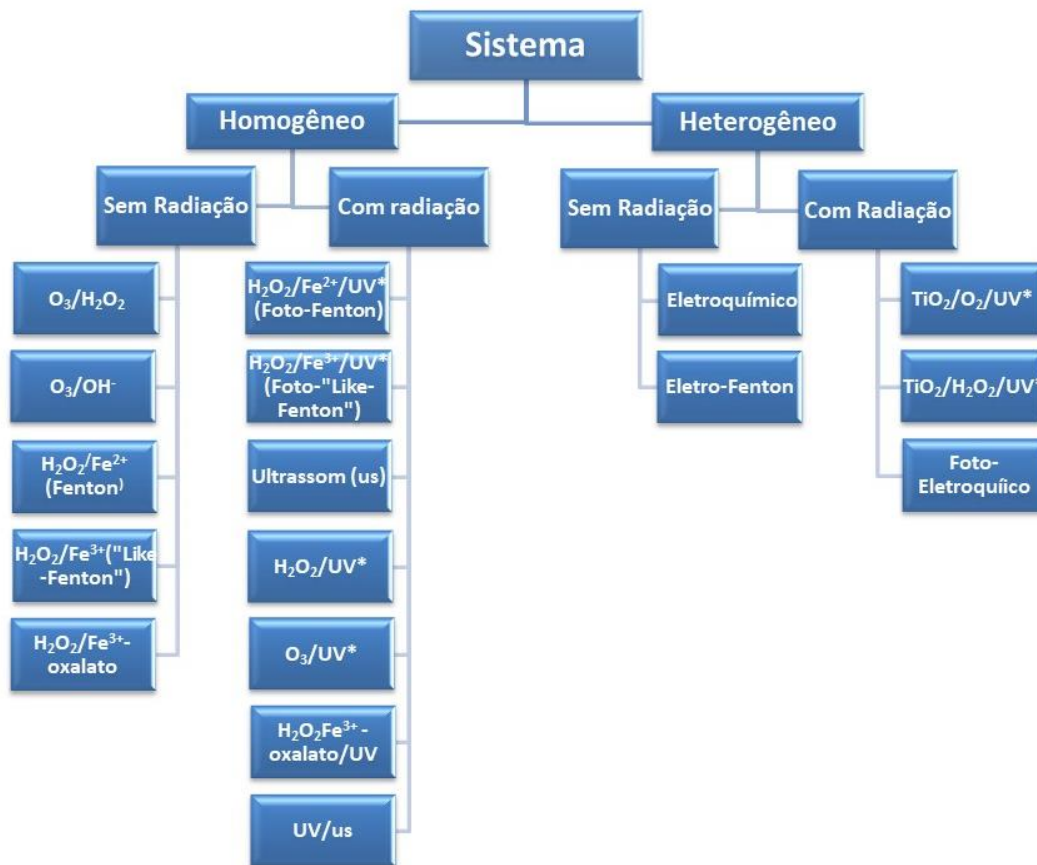
A Resolução CONAMA N° 430/2011 estabelece diretrizes para classificar corpos d'água, definir padrões de qualidade da água, promover a proteção de mananciais, exigir monitoramento e relatórios, e incentivar a participação pública na gestão dos recursos hídricos no Brasil. Ela é crucial para a preservação ambiental e a qualidade da água no país.

Desde a década de 1990, pesquisadores tanto no Brasil, quanto no exterior, se esforçam em aumentar a eficiência dos métodos oxidativos avançados. Estes processos oxidativos avançados surgiram como uma alternativa promissora em relação aos tratamentos convencionais (supracitados) devido à eficiência na degradação e mineralização de compostos recalcitrantes<sup>68,69</sup>.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são um conjunto de técnicas de tratamento de água e tratamento de efluentes que utilizam reações de oxidação para eliminar e/ou diminuir a concentração de poluentes orgânicos, compostos tóxicos e contaminantes inorgânicos<sup>70,71</sup>. Os POAs incluem uma ampla variedade de sistemas reacionais, tanto homogêneos quanto heterogêneos, que têm em comum a utilização do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) como agente oxidante para a oxidação de poluentes orgânicos, com o objetivo de mineralizá-los<sup>67</sup>. Alguns exemplos de POA incluem: peróxido de hidrogênio para decompor compostos orgânicos, incluindo compostos

persistentes como policarbonatos e fenóis<sup>72,73</sup>. A reação foto-Fenton que utiliza a luz e o sistema Fenton, que consiste na oxidação de um composto orgânico realizada por radicais hidroxila formados a partir da reação entre íons  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>74,75</sup>.

Neste contexto, a FIGURA 1.2 apresenta os diferentes processos POA, heterogêneo e homogêneo, que possibilitam o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes contendo moléculas orgânicas potencialmente contaminantes<sup>72</sup>.



\*UV - Ultravioleta

FIGURA 1.2 - Principais tipos de Processos Oxidativos Avançados. Adaptado de HUANG *et al.*<sup>76</sup> e POYATOS *et al.*<sup>77</sup>.

Em termos de desenvolvimento sustentável e tecnológico, os métodos eletroquímicos tornam-se uma ferramenta interessante, pois faz o

uso de um reagente considerado não poluente, o elétron. Levando em consideração que os processos eletroquímicos ocorrem em sistemas heterogêneos, onde as reações de oxidação e redução ocorrem na interface formada pela superfície sólida dos eletrodos e pelo meio reacional iônico, torna-se imperativo promover o avanço da pesquisa com o intuito de aprimorar as condições interfaciais em questão. Assim, a busca por novos designs de reatores eletroquímicos, diferentes tipos de eletrodos e materiais multifuncionais, tornam-se pontos fundamentais do desenvolvimento novos sistemas para a degradação de poluentes ambientais<sup>78,79</sup>.

## 1.4 - Fotocatálise e Fotoeletrocatalise

O termo fotocatalisador é junção da palavra foto, relacionada ao fóton e catálise, substância que altera a velocidade da reação, ou seja, fotocatalisadores são definidos como materiais que podem alterar a velocidade de uma determinada reação química quando exposto a radiação luminosa, fenômeno este conhecido como fotocatalise<sup>80</sup>. A fotocatalise é um processo físico-químico que se baseia na utilização de luz e um material semicondutor para mediar reações. O material que é irradiado e atua como um catalisador nas reações é conhecido como fotocatalisador, e todos os fotocatalisadores são, em essência, semicondutores.

As reações fotocatalíticas podem ser classificadas em duas categorias, dependendo da forma física dos reagentes. Quando ambos, semicondutor e reagente estão na mesma fase, sejam estas gás, sólido ou líquido, essas reações são chamadas de fotocatalise homogênea. Quando o semicondutor e o reagente estão em fases diferentes, as reações são classificadas como fotocatalise heterogênea<sup>80,81</sup>.

Em fotocatalise, quando semicondutores são iluminados por fontes de radiação luminosa como por exemplo: lâmpada UV, lâmpada de xenônio ou até mesmo a luz solar, poderá ocorrer a formação dos éxcitons,

que são os pares elétrons/buracos ( $e^-/h^+$ ). Os éxcitons são formados no semicondutor (material absorvedor de luz) quando a quantidade de energia incidente seja superior ao *band gap* do material. Estes pares de elétrons/buracos podem formar espécies oxidantes, como o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) ou o radical superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), que têm forte capacidade de oxidar moléculas orgânicas e transformá-las em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>82</sup>. O breve mecanismo fotocatalítico é apresentado na FIGURA 1.3.

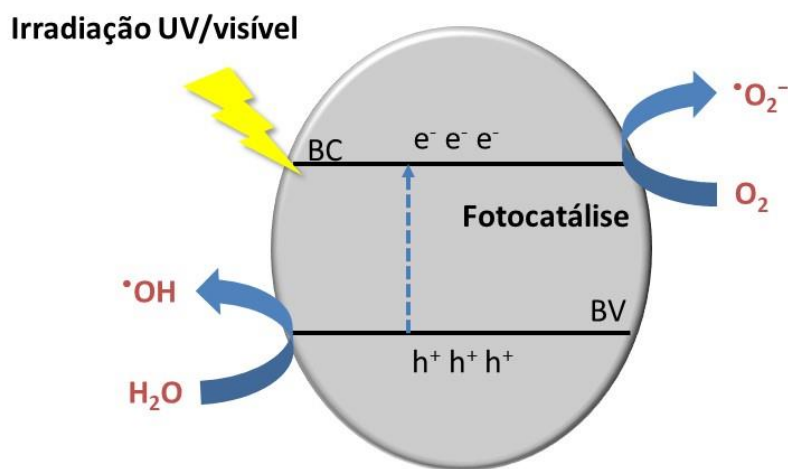


FIGURA 1.3 - Mecanismo da reação fotocatalítica. Adaptado de HARIGANESH *et al.*<sup>82</sup>.

O mecanismo da reação fotocatalítica ocorre quando há irradiação UV/visível no semicondutor, desencadeando uma série de etapas. Primeiramente, o semicondutor absorve a energia luminosa, elevando seus elétrons para um estado excitado (banda de condução). Isso resulta na formação de pares de elétrons e buracos, que são responsáveis pelas reações redox. Essas reações podem levar à quebra de ligações e formação de novos produtos químicos. Após as reações, o semicondutor é regenerado, permitindo que o processo se repita. Em resumo, a reação fotocatalítica é impulsionada pela luz, gerando pares de elétrons e buracos que participam de reações químicas para transformar compostos<sup>82</sup>.

Na literatura diversos tipos de materiais semicondutores são empregados na fotocatalise, tanto semicondutores que absorvem radiação na região visível do espectro eletromagnético, como por exemplo, os semicondutores de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{CrO}_6$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiWO}_6$ , etc)<sup>83-86</sup> bem como materiais que podem absorver na região ultravioleta, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , dentre outros<sup>87-89</sup>.

Apesar de ser um processo amplamente empregado para a degradação de compostos em águas residuais, a fotocatalise apresenta algumas limitações como, baixa eficiência na transferência de fótons e massa tanto na fotocatalise homogênea quanto na heterogênea. Quando se trata da catalise heterogênea pode ocorrer a diminuição dos sítios ativos do semicondutor, devido a adsorção de espécies ou gases dissolvidos no sistema reacional. Além disso, pode ocorrer a rápida recombinação dos pares elétron/buraco foto gerados, uma vez que o elétron excitado para a banda de condução ( $e^-_{cb}$ ) não possui estabilidade para permanecer neste estado por longos períodos. O retorno do elétron para a banda de valência ( $e^-_{vb}$ ) pode ocorrer mesmo após a formação do radical hidroxila. Outro ponto a salientar é que os elétrons foto gerados ( $e^-$ ) podem reencontrar os buracos ( $h^+$ ) e se recombinar. Este processo de recombinação entre os portadores de cargas impede que a energia seja utilizada eficientemente, resultando na dissipação da energia interna na forma de calor e diminuindo a eficiência do material<sup>90</sup>.

Dentro deste contexto, os processos fotoeletrocatalíticos (PEC) que faz a combinação dos processos eletrocatalíticos e fotocatalíticos estão recebendo grande atenção. Isto se deve pelo fato de se poder combinar e aproveitar a sinergia dos dois processos, como alta capacidade catalítica, geração de elétron como reagente, sem a formação de subprodutos poluentes, aplicável em pequenos volumes e mineralização de compostos orgânicos considerados potencialmente contaminantes<sup>90,91</sup>. Em comparação com os processos de eletrocatalise e fotocatalise, a fotoeletrocatalise é diferente

porque é conduzida pelos dois processos ao mesmo tempo. Ao polarizar um eletrodo fabricado com um material semicondutor, é possível fazer com que os elétrons fotogerados fluam para o contra eletrodo através de um circuito externo, o que resulta em uma separação mais eficiente dos elétrons dos buracos. Isto melhora significativamente a eficiência na geração de espécies reativas (radicais oxidantes) pelo processo de fotocatálise e ajudando na remoção e mineralização de contaminantes persistentes<sup>90</sup>.

No caso dos métodos fotovoltaicos a geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) pode ser baseada no processo de fotoeletrólise da água, tendo como um dos produtos o radical  $\bullet\text{O}_2^{-92}$ . Este processo envolve um fotoanodo, construído com material semicondutor que possui a habilidade de mediar a fotoeletro-oxidação de uma molécula. Este tipo de mecanismo é conhecido pelo termo (SMPD), do inglês “*Semiconductor Mediated Photo-Degradation*”<sup>93</sup>, consiste na exposição do semicondutor a uma energia luminosa, que é absorvida, excitando os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Enquanto são produzidos elétrons na banda de condução ( $e_{cb}^-$ ), os buracos ( $h_{vb}^+$ ) são fotogerados na superfície do semicondutor, então a água adsorvida na superfície reage com os  $h_{vb}^+$ , produzindo radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) conforme a equação 1.

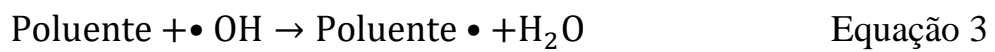


As moléculas de  $\text{O}_2$  presentes em sistemas aerados coletam os elétrons  $e_{cb}^-$  e os radicais superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) são formados conforme a equação 2. Assim, tanto os radicais oxigenados e as moléculas de  $\text{O}_2$  dissolvidas no sistema são ativados na superfície do semicondutor<sup>94</sup>.





Quando o eletrodo é polarizado em um determinado valor de potencial, os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) podem atuar de duas formas diferentes para oxidar a molécula do poluente, conforme apresentado nas equações 3 e 4, respectivamente. Na primeira, uma espécie radicalar ( $\text{Poluente}\bullet$ ) é formada após a reação do radical  $\bullet\text{OH}$  com a molécula alvo ( $\text{Poluente}$ ). Na outra forma, o radical formado, reage com o  $\text{O}_2$ , para a formação do produto oxidado.



Com esta temática, diversos trabalhos reportam a utilização de fotoanodos baseados em semicondutores para a fotoeletrodegradação de poluentes ambientais<sup>95-101</sup>. Sendo assim, a busca por diferentes materiais semicondutores para o desenvolvimento de fotoanodos é de grande importância.

## 1.5 - Semicondutores

Os semicondutores são materiais que possuem propriedades intermediárias entre os condutores (que conduzem facilmente a corrente elétrica) e os isolantes (que não conduzem corrente elétrica). Eles têm uma condutividade elétrica moderada, mas podem ser facilmente manipulados para se tornarem bons condutores ou isolantes, tornando-os ideais para a fabricação de dispositivos eletrônicos, como diodos, transistores, capacitores e sensores<sup>102-104</sup>.

As propriedades ópticas e elétricas de materiais semicondutores são devidas à sua estrutura eletrônica. De acordo com a teoria de bandas em sólidos, os átomos em uma estrutura sólida têm níveis discretos de energia.

O grande número de átomos próximos uns dos outros leva a uma sobreposição desses níveis de energia, resultando em faixas ou bandas de energia permitida. Entre as bandas de energia, pode haver uma faixa denominada "energia proibida", o que significa que não há estados permitidos. A banda localizada acima da faixa de energia proibida é chamada de banda de condução (BC), que é semelhante ao orbital molecular LUMO (do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*). Esta é a banda com a maior energia não ocupada. Já a banda abaixo da faixa de energia proibida é conhecida como banda de valência (BV), que pode ser comparada com o orbital molecular HOMO (do inglês, *highest occupied molecular orbital*), já que é a banda com a maior energia ocupada. A faixa de energia proibida é amplamente conhecida como *band gap* e é responsável pelas propriedades optoeletrônicas dos semicondutores<sup>103,105</sup>.

Materiais semicondutores têm baixa condutividade elétrica, mas podem conduzir corrente elétrica quando recebem energia, seja por meio de radiação ou calor, superior ao *band gap*. Nestas condições, a condutividade elétrica ocorre devido à excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução<sup>106</sup>.

O tipo de semicondutor utilizado em eletroquímica determina o tipo de processo faradaico que ocorre na interface semicondutor/solução. Os materiais semicondutores tipo *p* e tipo *n* são empregados devido à sua capacidade de conduzir corrente elétrica com relativa facilidade<sup>106</sup>.

O mecanismo do tipo *p* é caracterizado por conter elétrons deficitários (buracos –  $h^+$ ) na sua banda de valência. Quando um material tipo *p* é exposto a uma fonte de energia, como radiação ou calor, os elétrons ( $e^-$ ) presentes na banda de valência podem ser excitados para a banda de condução. Esta excitação permite a formação de pares elétron-buraco, aumentando a condutividade elétrica do material. Como apresentado na FIGURA 1.4.

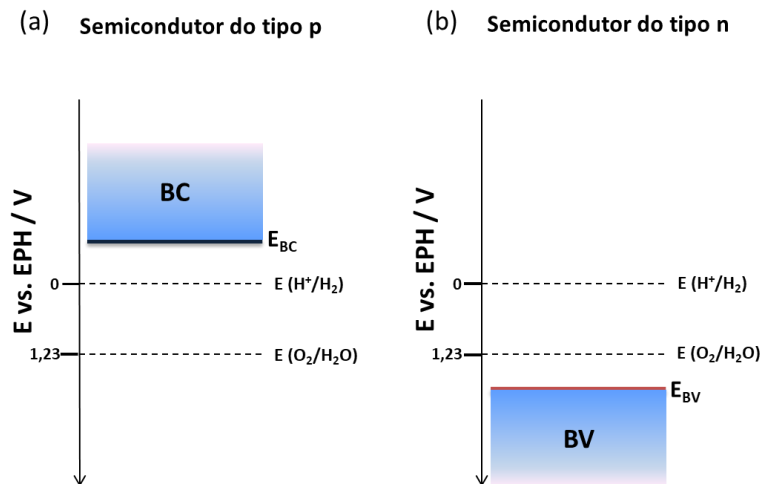


FIGURA 1.4 - Semicondutor do tipo  $p$  e  $n$ . Adaptado de DIAS e MENDES<sup>107</sup>.

Já o mecanismo do tipo  $n$  é caracterizado por conter excesso de elétrons na sua banda de condução. Quando um material tipo  $n$  é exposto a uma fonte de energia, os elétrons presentes na banda de condução podem ser excitados para estados ainda mais energéticos, aumentando a condutividade elétrica do material.

A compreensão das propriedades dos semicondutores é fundamental para o estudo e melhoria dos sistemas foto-eletrocatalíticos, incluindo a remoção de poluentes ambientais. O processo de *splitting* da água (fotoeletrólise) é uma estratégia utilizada em sistemas eletroquímicos fotoinduzidos. Nestes sistemas, a combinação de duas semi-reações - a reação de evolução de oxigênio (REO) e a reação de evolução de hidrogênio (REH) - é importante, com a diferença de potencial termodinâmico sendo de 1,23 eV. Com base neste conhecimento, é possível desenvolver diversas propostas para dispositivos eletroquímicos<sup>105,106</sup>. A combinação de diferentes tipos de semicondutores é uma estratégia comum em muitas aplicações tecnológicas. Por exemplo, no desenvolvimento de um fotoanodo, a

heterojunção de semicondutores é usada para separar cargas fotogeradas na interface entre dois semicondutores. Essa separação de carga pode ser usada para produzir corrente elétrica a partir da energia da luz<sup>106</sup>.

A finalidade de fazer uma heterojunção entre dois tipos de semicondutores é obter propriedades eletrônicas combinadas que não poderiam ser alcançadas com o uso de um único tipo de semicondutor. Por exemplo, as heterojunções de tipo *p-n* são amplamente utilizadas porque combinam as propriedades dos tipos *p* e *n* de semicondutores<sup>106</sup>. A heterojunção permite a geração de uma zona de inversão de carga, onde os portadores de carga podem ser controlados com a aplicação de uma tensão elétrica, possibilitando a regulação do fluxo de corrente<sup>108</sup>. Além disso, as heterojunções também podem ser utilizadas para aprimorar outras propriedades, como a velocidade de resposta, a sensibilidade e a eficiência em dispositivos optoeletrônicos. Dentre os diversos tipos de semicondutores disponíveis utilizados para o desenvolvimento de heteroestruturas, o semicondutor vanadato de bismuto está sendo amplamente empregado para o desenvolvimento de fotoanodos e aplicados em células fotoeletroquímicas para a degradação de compostos orgânicos<sup>109</sup>.

## 1.6 - Vanadato de Bismuto

Em 1998, KUDO *et al.*<sup>110</sup> descobriram as propriedades fotocatalíticas do BiVO<sub>4</sub> ao observarem a liberação de gás oxigênio em uma solução aquosa contendo íons de prata quando o BiVO<sub>4</sub> estava presente e a luz visível foi aplicada. A partir disso, este material tem sido amplamente estudado e empregado em diversas áreas, como por exemplo, pigmento amarelo em tintas<sup>111,112</sup>, sensores de gás<sup>113,114</sup>, como eletrólito no estado sólido<sup>115</sup> e em células fotoeletroquímicas para a fotoeletrólise da água<sup>116,117</sup>.

O BiVO<sub>4</sub> é um semicondutor do tipo *n*, com propriedades óticas e eletroeletrônicas interessantes, das quais pode-se citar: estabilidade; ampla

janela de potencial; adequada posição entre as bandas de valência e condução; alta eficiência no transporte de elétrons; além de ter atividade catalítica para as reações de desprendimento de  $O_2$  e  $H_2$ <sup>118,119</sup>. Em particular, o  $BiVO_4$ , de estrutura cristalina monoclinica, possui um *band gap* de 2,4 eV<sup>120</sup> e o posicionamento das bandas de valência e condução se encontram posicionado adequadamente na posição de *splitting* da água, isto é, 1,23 eV. Adicionalmente, o  $BiVO_4$  possui um baixo potencial *on set* para a fotoeletrólise da água exibindo altos valores de fotocorrente. A FIGURA 1.5 mostra o diagrama de bandas do  $BiVO_4$ , juntamente com o potencial de oxirredução da água e suas posições relativas.

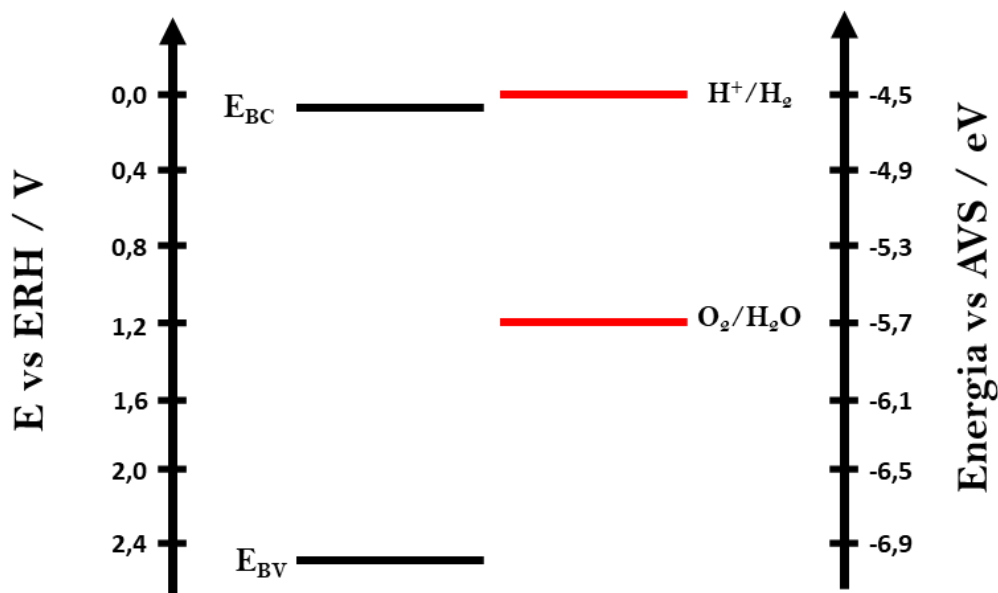


FIGURA 1.5 - Diagrama de bandas do  $BiVO_4$  juntamente com potencial de oxidação-redução da água. Adaptado de SEABOLD e CHOI<sup>121</sup>

Os fotoanodos de  $BiVO_4$  não requerem o uso de meios fortemente ácidos ou básicos para alcançar um excelente desempenho nas células fotovoltaicas. Além disso, é importante destacar que o  $BiVO_4$  é um material que não representa riscos de intoxicação se inalado ou ingerido<sup>122</sup>. Outro ponto importante deste material é a sua síntese, que é considerada

como química verde, ou seja, não gera produtos tóxicos, com rotas sintéticas consideravelmente simples e de baixo custo, além do material que pode ser excitado por radiação de luz visível<sup>123</sup>. Deste modo, estes quesitos o tornam interessante para sistemas de conversão de energia em que empregam a fotoeletrolise da água<sup>124,125</sup>.

O  $\text{BiVO}_4$  é um material semicondutor de tipo  $n$  devido à presença de bismuto. É possível sintetizá-lo em laboratório e obter duas estruturas cristalinas diferentes: scheelita ou zircônia<sup>126</sup>. O primeiro tipo tem fases cristalinas monoclinicas ou tetragonais, enquanto o segundo é apenas tetragonal. As propriedades fotocatalíticas do  $\text{BiVO}_4$  estão diretamente relacionadas à estrutura cristalina do material sintetizado. A FIGURA 1.6 mostra o diagrama de bandas para as estruturas cristalinas scheelita monoclinica e zircônia tetragonal do  $\text{BiVO}_4$ , com relação aos valores de *band gap*<sup>126</sup>.

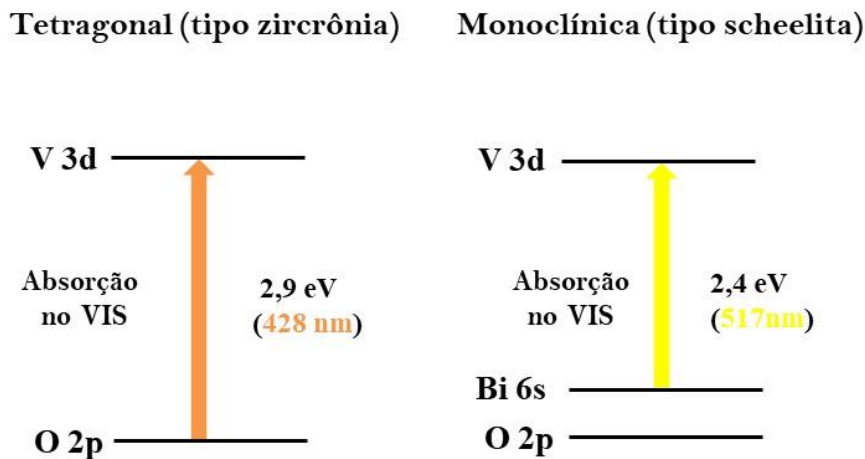


FIGURA 1.6 - Diagrama de bandas das estruturas cristalinas scheelita monoclinica e zircônia tetragonal do  $\text{BiVO}_4$ . Adaptado de PARK *et al.*<sup>126</sup>

Conforme apresentado na FIGURA 1.6, a estrutura cristalina do tipo zircônia, possui um valor de *band gap* próximo a 2,9 eV (428 nm) e absorção energética mais próxima da região UV do espectro solar e a

transição eletrônica ocorre do orbital 2p dos átomos de oxigênio (O) para o orbital 3d do átomo de V. Por outro lado, a estrutura cristalina do tipo monoclinica apresenta um valor de *band gap* reduzido, em torno de 2,4 eV (517 nm), favorecendo a absorção de energia solar na faixa da região visível. Acredita-se que a redução do valor de *band gap* seja devido à hibridização entre o estado 6s do Bi e o estado 2p do O. Nessa nova configuração, a transição eletrônica ocorre do orbital híbrido Bi 6s<sup>2</sup>-O 2p para o orbital 3d do V. Devido ao menor valor de *band gap* para a fase monoclinica, essa estrutura é a mais adequada para a síntese de BiVO<sub>4</sub> destinado a células fotoeletroquímicas, uma vez que apresenta maior eficiência fotocatalítica<sup>126</sup>.

Na literatura existem diversos métodos de síntese para o BiVO<sub>4</sub>, cada um com suas características particulares, como a capacidade de controlar a morfologia, porosidade, cristalinidade, entre outros. Vários métodos de síntese são relatados e incluem deposição em banho químico<sup>127,128</sup>, deposição de camada atômica<sup>129,130</sup>, eletrodeposição<sup>131,132</sup>, hidrotermal<sup>120,133</sup>, dentre outros<sup>134</sup>.

De maneira geral, os métodos de síntese disponíveis costumam envolver múltiplas etapas de preparo ou requerem grande quantidade de energia durante o processo. MASCARO *et al.*<sup>120</sup> propuseram um método de síntese de BiVO<sub>4</sub> utilizando apenas uma etapa. Esse método, conhecido como hidrotermal modificado, consistiu em dissolver os precursores de BiVO<sub>4</sub> (nitrato de bismuto pentahidratado e metavanadato de amônio) em polietileno glicol 300 (PEG 300), aplicar a solução resultante em um substrato condutor e então calciná-lo para obtenção da fase monoclinica. Essa rota de síntese proposta pelos autores foi utilizada como base para a preparação de BiVO<sub>4</sub> neste trabalho.

O vanadato de bismuto começou a ser utilizado no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos aplicados na remoção de poluentes ambientais<sup>135</sup>. Entretanto, embora o BiVO<sub>4</sub> seja altamente

fotocatalítico, a eficiência de conversão de energia é limitada devido a alguns obstáculos, como a recombinação elétron-buraco, baixa condutividade eletrônica e lenta transferência de buracos para a oxidação da água. Para melhorar as propriedades fotocatalíticas, diversas abordagens têm sido adotadas, incluindo o controle da morfologia, da área superficial, cristalinidade, espessura do filme, síntese de compósitos ou heterojunções, dopagem e utilização de catalisadores de desprendimento de oxigênio<sup>126</sup>.

WANG *et al.*<sup>136</sup> desenvolveram um compósito BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/RGO e posteriormente o fotocatalisador foi empregado para degradar quatro tipos de antibióticos de tetraciclina para o tratamento de água residuais. O fotocatalisador mostrou melhora na atividade fotocatalítica e maior separação de portadores foto gerados com alta capacidade de redução e oxidação.

KHOMORTEZAEI *et al.*<sup>137</sup> desenvolveram um fotoanodo de tripla heterojunção WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> (BFO) poroso usando um método sol-gel e seu desempenho em PEC foi comparado com o de filmes originais e de WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>. O fotoanodo de heterojunção de camada tripla consiste em três camadas interdifusas de cada componente com poros interconectados. Embora a junção WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> tenha mostrado um desempenho aprimorado em PEC, a adição de BFO em WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> melhorou significativamente o sobrepotencial e a resistência à transferência de carga. Além disso, o fotoanodo apresentou estabilidade promissora e aumentou o tempo de vida dos elétrons graças a separação de carga aprimorada em comparação com WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> e sem modificação.

Na literatura, são relatados diversos trabalhos<sup>136-144</sup> empregando o BiVO<sub>4</sub> sensibilizado com diferentes tipos de materiais, entretanto, não há trabalhos empregando BiVO<sub>4</sub> modificado com óxido de cobre (CuO) e fosfato de prata (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Sendo assim, neste trabalho foi desenvolvido e



aplicado o fotoanodo de  $\text{BiVO}_4$  modificado com  $\text{CuO}$  e  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  para fotoeletrodegradação e monitoramento do propranolol.

## 1.7 - Óxido de Cobre

O óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) é um semicondutor do tipo *p* com *band gap* entre 1,2 e 1,9 eV dependendo do processo de preparação e condições experimentais empregadas<sup>144,145</sup>. O  $\text{CuO}$  tem sido utilizado em diferentes áreas de pesquisa, incluindo como sensores de gás e umidade<sup>146,147</sup>, células solares sensibilizadas por corante e catalisador<sup>148,149</sup>. Caso se consiga atingir a energia de banda proibida em cerca de 1,4 eV, o  $\text{CuO}$  pode ser considerado um possível candidato para ser empregado como absorvedor de luz<sup>144</sup>.

Existem diversas técnicas para preparar filmes de  $\text{CuO}$ , tais como a pulverização catódica por magnetron de radiofrequência<sup>150,151</sup>, oxidação térmica<sup>152,153</sup> e eletrodeposição<sup>154</sup>. Este material sozinho exibe uma baixa performance de atividade fotocatalítica devido à baixa velocidade de transferência de carga. Entretanto, o  $\text{CuO}$  tem sido empregado como material co-catalítico juntamente com outros semicondutores, como por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ <sup>154</sup>. Na literatura, o  $\text{CuO}$  é muito empregado juntamente com outros semicondutores no desenvolvimento de fotocátodos e, alguns trabalhos recentes na literatura mostram a utilização do  $\text{CuO}$  juntamente com o  $\text{BiVO}_4$  para a formação de heteroestrutura para aplicação em fotoeletrocatalise.

YANG *et al.*<sup>155</sup> avaliaram o desempenho de fotoanodos compostos de filmes tipo *n* de  $\text{BiVO}_4$  acoplados a nanopartículas de óxido de cobre tipo *p* para a oxidação de água. Os filmes  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ ,  $\text{CuO}/\text{BiVO}_4$  e  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{BiVO}_4$  demonstraram uma atividade significativamente melhorada e estabilidade fotoeletroquímica em comparação com somente o filme de  $\text{BiVO}_4$ . Os autores constataram que a oxidação eletrocatalítica da água no óxido de cobre foi iniciada quando os fotoanodos de óxido de cobre/ $\text{BiVO}_4$

foram expostos à luz solar. Resultando em uma melhoria na cinética de oxidação da água do que somente  $\text{BiVO}_4$ .

ZHAO *et al.*<sup>156</sup> desenvolveram um fotocatalisador composto de  $\text{CuO-BiVO}_4$  suportado em carbono. A atividade fotocatalítica dos catalisadores foi avaliada pela degradação do azul de metileno em solução aquosa sob irradiação de luz visível. Os resultados mostraram que o  $\text{CuO-BiVO}_4\text{@C}$  exibiu a maior atividade de degradação fotocatalítica, devido ao efeito sinérgico da heterojunção  $\text{CuO-BiVO}_4$  e esferas de carbono. Neste caso, os autores as esferas de carbono desempenham dois papéis cruciais no aprimoramento da atividade fotocatalítica: atuam como um suporte dispersor para suprimir o crescimento do grão e como um fotossensibilizador para transferir elétrons para a heterojunção  $\text{CuO-BiVO}_4$ .

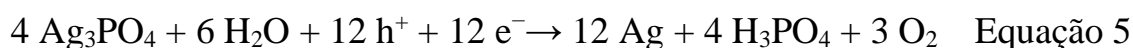
DURSUN *et al.*<sup>157</sup> desenvolveram um material bifuncional híbrido para remoção de corantes tóxicos comuns em efluentes industriais através de reações de adsorção/fotocatálise. Para isso, os pesquisadores sintetizaram nanofibras de  $\text{WO}_3$  e partículas de  $\text{CuO}$  pelos métodos de eletrofiação e síntese hidrotermal, respectivamente. As nanofibras de  $\text{WO}_3$  foram combinadas com diferentes quantidades de partículas de  $\text{CuO}$ . A capacidade de adsorção e o comportamento fotocatalítico dos híbridos foram comparados com as nanofibras puras de  $\text{WO}_3$  sob irradiações de luz visível. Os resultados experimentais indicaram que as amostras híbridas contendo 0,75% em peso de  $\text{CuO}$  apresentaram uma capacidade de adsorção 38,4% maior e uma degradação 25,7% mais rápida do corante azul de metileno em comparação com as nanofibras puras de  $\text{WO}_3$ .

## 1.8 - Fosfato de Prata

Desde que YE *et al.*<sup>158</sup> relataram pela primeira vez que  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  é um fotocatalisador que responde à luz visível, esse semicondutor tem sido reconhecido por suas capacidades foto-oxidativas, tanto para a evolução de

O<sub>2</sub>, a partir da quebra da molécula água, bem como para a decomposição de corantes orgânicos sob a irradiação de luz visível. No entanto, o Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em pó tende a sofrer o processo de fotocorrosão durante a reação fotocatalítica, o que pode dificultar sua aplicação prática<sup>159</sup>. Desta maneira, diversos estudos são voltados para o uso deste catalisador juntamente com outros semicondutores para a formação de heteroestruturas preparadas diretamente no eletrodo<sup>160,161</sup>.

O fosfato de prata possui um *band gap* de aproximadamente 2,36 eV o que permite a degradação induzida por luz visível. No entanto, o fotocatalisador enfrenta duas deficiências significativas. Primeiramente, os buracos fotogerados na banda de valência (h<sup>+</sup><sub>vb</sub>) e os elétrons fotogerados na banda de condução (e<sup>-</sup><sub>cb</sub>) têm uma tendência a recombinar rapidamente após a fotoexcitação. Em segundo lugar, o íon Ag<sup>+</sup> presente na rede cristalina do Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tem uma forte afinidade eletrônica e, portanto, é facilmente reduzido a Ag<sup>0</sup>, conforme a Equação 5:



Este processo pode danificar a estrutura do Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e afetar a estabilidade do catalisador. Nesse sentido, o uso de heterojunções é uma estratégia altamente eficaz<sup>162</sup>.

Vários métodos são utilizados para sintetizar Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, como por exemplo, precipitação, hidrotermal, estado sólido, deposição, dentre outros. O método de precipitação é o mais comum e simples, empregando geralmente o nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) e diversos precursores de fosfato como materiais de partida. O Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sintetizado pode apresentar diferentes propriedades químicas de acordo com o método de síntese empregado, o precursor utilizado e outros parâmetros, como temperatura de aquecimento e concentração do precursor. A morfologia do Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> também pode variar

conforme o método de síntese, o que pode afetar suas propriedades fotocatalíticas<sup>163,164</sup>. Na FIGURA 1.7 está representado a fotossensibilização do vanadato de bismuto com fosfato de prata.

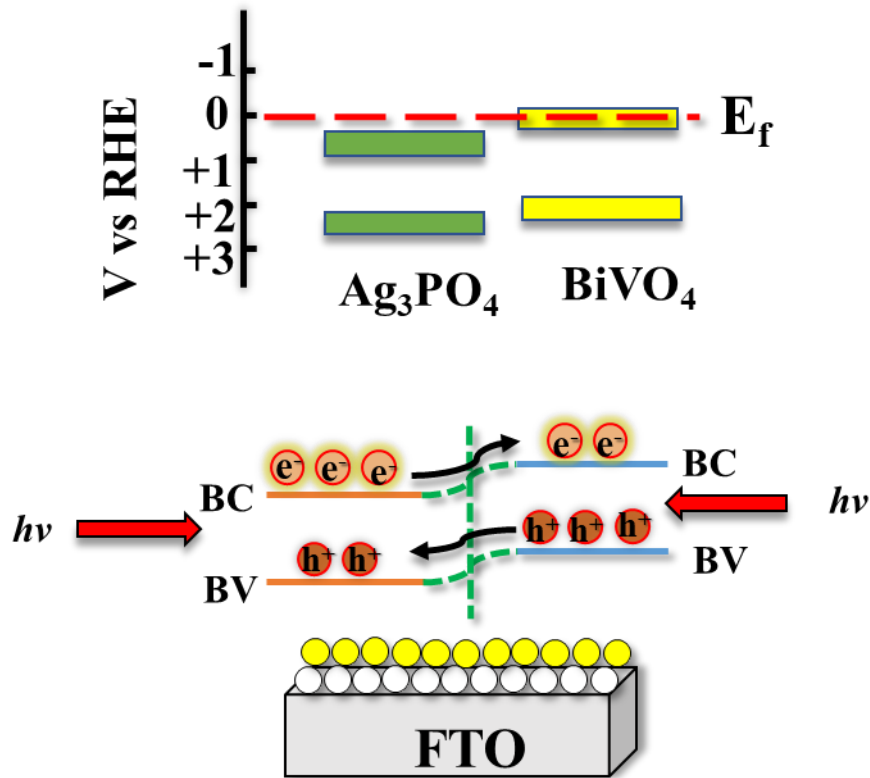


FIGURA 1.7 - Representação da fotossensibilização do vanadato de bismuto com fosfato de prata, juntamente com os níveis de energias envolvidas nas bandas (condução e valência) dos materiais considerando o potencial de Fermi e os mecanismos de transferências de cargas na interface solução/interface do material. Adaptado de CHEN *et al.*<sup>165</sup>.

LI *et al.*<sup>161</sup> realizaram um estudo empregando a heterojunção esquema S  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3$  sintetizada empregando-se um processo simples de deposição-precipitação e sua atividade fotocatalítica foi avaliada pela produção de oxigênio e degradação de poluentes sob luz visível. O resultado mostrou que a heterojunção otimizada apresentou maior atividade fotocatalítica na produção de oxigênio em comparação com o  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  puro.

Além disso, a heterojunção também apresentou uma rápida eficiência na eliminação da toxicidade de íons de cromo hexavalente e ciprofloxacina. Por meio de uma caracterização detalhada, foi possível demonstrar um possível mecanismo fotocatalítico para a heterojunção S - Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub>, que oferece habilidades redox para uma reação fotocatalítica mais eficiente.

SHADDAD *et al.*<sup>166</sup> desenvolveram uma heterojunção de BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> empregando a eletrodeposição de nanopartículas de fosfato de prata sobre o fotoanodo de BiVO<sub>4</sub> empregado para separação da molécula de água. Como resultados, os pesquisadores observaram um desempenho notável na oxidação da água com uma fotocorrente de 2,3 mA·cm<sup>-2</sup> a 1,23 V versus um eletrodo de hidrogênio reversível, com eficiência faradaica de cerca de 100%. Esse aumento significativo em relação ao fotoanodo BiVO<sub>4</sub> puro foi justificada como resultado da absorção óptica aumentada (absorbância acima do *band gap*) e das perdas de superfície reduzidas após a deposição otimizada de nanopartículas Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Além disso, a heteroestrutura mostrou-se ser promissora em termos de estabilidade, apresentando apenas uma diminuição de 25% na fotocorrente após 24 horas de operação contínua.

## 1.9 - Sensores Eletroquímicos

Sensores eletroquímicos são definidos como dispositivos que convertem informações sobre a concentração ou a atividade de espécies químicas em um sinal elétrico, por meio de processos eletroquímicos que ocorrem na superfície de um eletrodo. Geralmente são compostos por um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo, sendo que a resposta eletroquímica é medida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A concentração ou atividade da espécie química a ser analisada afeta a resposta eletroquímica do sistema, permitindo assim a quantificação do analito de interesse<sup>167,168</sup>.

O sucesso dos métodos eletroanalíticos depende do tipo de material usado como eletrodo de trabalho. Atualmente os materiais carbonáceos são particularmente relevantes na construção de eletrodos para fins analíticos. Estes materiais são altamente eficientes na transferência de elétrons para uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos, possuem boa resistência química e mecânica o que possibilita o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos seletivos, sensíveis e reprodutíveis<sup>167,168</sup>.

### **1.10 - Carbon Black**

Os materiais em escala nanométrica, principalmente os que contêm carbono, têm ganhado destaque devido às suas notáveis propriedades eletrônicas, tais como uma alta relação entre área superficial e volume, diminutas dimensões de partículas e a possibilidade de diversos tipos de síntese e facilidade de obtenção. Diversos tipos de materiais carbonáceos são de interesse para aplicação em eletroanalítica<sup>169,170</sup>, cujo interesse é o desenvolvimento de sensores. Dentre estes podemos citar: nanofibras de carbono<sup>171</sup>, nanotubos de carbono<sup>172,173</sup>, grafeno<sup>174</sup>, negro de fumo ou *carbon black* (CB)<sup>175,176</sup>, fulerenos<sup>177,178</sup> e nanopartículas de carbono<sup>179,180</sup>.

Dentre esses nanomateriais, o CB é encontrado na forma de carbono amorfo, pois é proveniente da combustão controlada ou decomposição térmica de diferentes tipos de materiais derivados do petróleo<sup>181</sup>. O CB possui uma estrutura formada por partículas sintéticas finas, com uma diversa variedade de nomes comerciais e propriedades físico-químicas distintas<sup>182</sup>. Este material, tem sido amplamente empregado para a construção de eletrodos de difusão gasosa para a degradação de compostos orgânicos<sup>183</sup> e desenvolvimento de baterias de íons lítio<sup>184</sup> e sódio<sup>185</sup>, composição de tintas, plásticos e também como aditivos para melhorar as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas de borracha e compósitos.

O *carbon black* é um material extremamente interessante do ponto de vista eletroanalítico, devido às suas propriedades físico-químicas notáveis, tais como uma elevada área superficial, condutividade, estabilidade química e capacidade de formar dispersões estáveis, dependendo do solvente utilizado, sem a necessidade de processos complexos<sup>186</sup>. Além disso, trata-se de um material de baixo custo (menos de 1,00 euro por kg)<sup>182</sup>.

Diversos são os relatos de sensores eletroquímicos preparados com *carbon black*. DEROCO *et al.*<sup>187</sup> avaliaram o desempenho de três diferentes tipos de *carbon black* (VULCAN XC72R, BLACK PEARLS 4750 e CB N220). Os autores descobriram que os eletrodos modificados com diferentes tipos de carbono apresentaram desempenho superior em comparação aos eletrodos não modificados. Utilizando CB BP4750, eles desenvolveram um sensor e um método analítico para detectar levofloxacina e paracetamol em amostras de água, e foram alcançados limites de detecção de 2,6  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para paracetamol e 0,42  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para levofloxacina.

SILVA *et al.*<sup>188</sup> propuseram um sensor utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com CB e nanopartículas de ouro dentro de um filme de quitosana reticulada. O desempenho desse sensor modificado, foi avaliado para a detecção voltamétrica do cetoconazol, um fármaco antifúngico amplamente utilizado. A curva analítica construída mostrou uma relação linear na faixa de concentração de cetoconazol testada, com um limite de detecção de 4,4  $\text{nmol L}^{-1}$  e uma sensibilidade de 3,6  $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ . Esse eletrodo modificado foi aplicado com sucesso na determinação de cetoconazol em formulações farmacêuticas e amostras de fluidos biológicos.

PITON *et al.*<sup>189</sup> desenvolveram um sensor eletroquímico utilizando *carbon black* em combinação com solventes eutéticos profundos, como glicelina, relina ou etalina, incorporados em um filme reticulado de quitosana. O objetivo foi realizar a determinação simultânea de acetaminofeno e diclofenaco por meio da técnica de voltametria diferencial

de pulso adsortivo. O sensor demonstrou limites de detecção de  $2,6 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> para o acetaminofeno e  $5,2 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> para o diclofenaco em amostras farmacêuticas e biológicas. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos por HPLC, com um nível de confiança de 95%.

## 1.11 - Trióxido de Tungstênio

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em nanomateriais híbridos, como materiais de carbono e nanopartículas de óxido de metal, tem sido de considerável importância devido às suas propriedades químicas e físicas e novas aplicações na indústria, áreas clínicas e no meio ambiente<sup>190,191</sup>. Um dos maiores desafios na ciência e tecnologia é o desenvolvimento de novas abordagens de síntese adequadas e modificadores de eletrodos com nanomateriais híbridos a fim de obter alta estabilidade química, biocompatibilidade, efeito sinérgico, comportamento catalítico superior, promovendo condições analíticas ideais para a determinação de compostos<sup>192-196</sup>.

Neste contexto, entre vários óxidos metálicos, o trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>) é um semicondutor do tipo *n* interessante (2,4 - 3,6 eV) que possui propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas atraentes<sup>191</sup> com uma ampla variedade de aplicações no campo de sensores de gás<sup>197,198</sup> e biossensores<sup>199,200</sup>, fotodegradação<sup>201</sup>, células solares<sup>202</sup>, baterias de lítio<sup>203</sup>, sensores voltamétricos<sup>204-207</sup>, entre outros.

O WO<sub>3</sub> é encontrado em diferentes formas polimórficas que exibem propriedades físicas e químicas distintas, dependendo das condições de preparação<sup>208</sup>. Diferentes estratégias de síntese como micro-ondas<sup>209</sup>, hidrotermal<sup>210</sup>, eletrodeposição<sup>211</sup>, precipitação<sup>212</sup>, método sol-gel<sup>213</sup> são descritos na literatura. O WO<sub>3</sub> sozinho apresenta uma janela de potencial limitada e baixa condutividade eletrônica, o que limita sua aplicação. No



entanto, a incorporação de materiais de carbono, como compostos, aumenta a condutividade e o comportamento capacitivo<sup>204,214</sup>.

O uso combinado de  $\text{WO}_3$  e CB como modificadores de eletrodo no cenário de eletroanálise foi relatado por Kubendhiran *et. al.*<sup>214</sup>, utilizando o método hidrotérmico e o material foi empregado para o desenvolvimento de um sensor aplicado para a detecção do flavonoide rutina em amostras farmacêuticas. Como resultado, os autores observaram que o sensor proposto apresentou menores limites de detecção de  $2.0 \text{ nmol L}^{-1}$ , juntamente com uma faixa linear aceitável de  $0,01$  a  $75,46 \mu \text{ mol L}^{-1}$  para identificação de rutina. Ademais, o sensor mostrou estável, repetível e reprodutível. Além disso, a validade prática do sensor foi avaliada em comprimidos contendo rutina, obtendo resultados de recuperação satisfatórios. Com base nesses resultados, sugere-se que o  $\text{CB/WO}_3$  pode ser um material promissor para o desenvolvimento de novos dispositivos e sensores eletroquímicos.

No presente trabalho, um novo sensor eletroquímico para determinação de PROP foi construído pela modificação do eletrodo de carbono vítreo (GCE) com o nanocompósito de  $\text{WO}_3$  obtido pelo método de precipitação ácida e nanopartículas de CB e empregado para a determinação do fármaco em amostras de água.

# **CAPÍTULO 2**

## 2 - OBJETIVOS

### 2.1 - Objetivo geral

O objetivo geral foi desenvolver sistemas eletroquímicos fotoassistidos para degradar o fármaco propranolol e monitorar o decaimento da concentração do anti-hipertensivo durante o processo de degradação.

### 2.2 - Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar estruturalmente, morfológicamente e eletroquimicamente os materiais semicondutores utilizados para o desenvolvimento do fotoanodo ( $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ).
- Identificar as melhores condições experimentais, como eletrólito suporte, pH, potencial, concentração do fármaco para degradação do propranolol.
- Desenvolver e validar o método para determinação do decaimento da concentração do interferente endócrino durante o processo de fotoeletrodegradação, comparando os resultados obtidos com os resultados dos métodos de espectroscopia UV-Vis, espectrometria de massas e análise do carbono orgânico total.
- Estimar o cálculo energético envolvido no processo global de fotoeletrodegradação do interferente endócrino.
- Síntese de novas arquiteturas de sensores empregando materiais carbonáceos e nanopartículas.
- Desenvolver método voltamétrico para a detecção e determinação do anti-hipertensivo em amostras ambientais.

# **CAPÍTULO 3**

## 3 - PARTE EXPERIMENTAL

Nesse capítulo serão descritos os procedimentos experimentais empregados para a realização deste trabalho, bem como instrumentações, reagentes, soluções, síntese de materiais para a construção do fotoanodo e sensor, e células eletroquímica.

### 3.1 - Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas empregando um potenciostato/galvanostato PGSTAT204 acoplado ao *kit LED driver* gerenciado por um programa computacional NOVA 2.1.

As dispersões foram realizadas utilizando um ultrassom Soni-Tech (modelo SONI-TOP-402A) com uma frequência de 40 kHz.

O pH das soluções foi mensurado utilizando um pHmetro (Orion EA 94) equipado com um eletrodo de vidro (Digimed) combinado com um eletrodo de referência externo Ag/AgCl (3,0 mol L<sup>-1</sup> KCl).

Para a deposição térmica do filme de vanadato de bismuto e vanadato de bismuto/óxido de cobre sobre o FTO (do inglês, *fluorine-doped tin oxide*), utilizou-se uma placa de alumínio como suporte, junto à uma chapa de aquecimento com controle de temperatura e nesse caso, empregou-se um agitador magnético com aquecimento IKA (AA-2050). Para os processos de calcinação foi utilizado a mufla EDG Equipamentos (EDGCON 3P).

A caracterização estrutural de difração de raios-X foi realizada utilizando um difractômetro de raios-X (SHIMADZU -XRD 6000) com radiação de tubo de cobre  $\lambda = 1.54056$  K $\alpha$ , faixa de  $2\theta$  entre 15 a 120°, voltagem de aceleração 30 kV a 1° s<sup>-1</sup>.

A técnica de espectroscopia na região do UV-Visível foi utilizada para calcular a diferença de energia de banda dos semicondutores, no qual foi utilizado espectrofotômetro VARIAN CARY (5G UV-vis-NIR) com modo de reflectância difusa.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura FEG XL 30 e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas empregando-se o microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI (G2 F20).

Para o acompanhamento da degradação do propranolol foram realizadas medidas de máxima absorção empregando-se a técnica de espectroscopia na região do UV-vis, utilizando o espectrofotômetro, (SHIMADZU UV-vis modelo 2550), interfaciado com o software UV PROBE (2.42) e utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm.

As medidas de espectrometria de massas foram realizadas empregando-se um cromatógrafo líquido de ultra performance acoplado a um analisador de massas triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS, Waters, modelo TQD).

Por fim, as análises de carbono orgânico total foram realizadas empregando-se um TOC-L SHIMADZU (SSM-5000A).

### **3.2 - Reagentes e Soluções**

Padrões de propranolol (PROP) foram adquiridos da Farmácia de manipulação Rosário (Grau de pureza > 99%). A solução-estoque de PROP com concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada diariamente em água ultra-pura obtida por meio de um sistema Millipore Milli-Q® (modelo Direct 8), com resistividade  $\geq 18,0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ .

Todos os demais reagentes utilizados foram de grau analítico com grau de pureza > 98 %. O CB utilizado foi o Vulcan VCX72R, cedido gentilmente pela Cabot Corporation®.

Soluções tampão fosfato de força iônica  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  com pH variando de 2,0 a 10,0 foram preparadas a partir da diluição do volume adequado de  $\text{H}_3\text{PO}_{4\text{conc}}$  e dissolução das respectivas massas de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{K}_3\text{PO}_4$ .

As vidrarias utilizadas para a degradação do fármaco propranolol foram pré-condicionadas em solução de ácido nítrico 10 % durante 24 horas a fim de evitar contaminações a base de carbono orgânico nas soluções.

### 3.3 - Célula Eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada em uma célula eletroquímica com capacidade volumétrica de 10 mL (FIGURA 3.1). Neste trabalho foram utilizados dois eletrodos de trabalho com tamanhos distintos de  $1,0 \text{ cm}^2$  e  $16 \text{ cm}^2$ , onde o menor eletrodo foi empregado para as caracterizações eletroquímicas do fotoanodo e o maior para a degradação do fármaco anti-hipertensivo.

A célula utilizada no estudo de caracterização é composta por uma janela de quartzo e uma janela em vidro de borossilicato e 3 orifícios para a inserção de um eletrodo de trabalho (WE) de  $1,0 \text{ cm}^2$ , um contra eletrodo (CE) de platina e um eletrodo de referência (RE) de Ag/AgCl ( $\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ ). Para iluminar a célula eletroquímica utilizou-se um sistema luminoso *kit LED driver* conectado a um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT204 gerenciado pelo programa computacional NOVA 2.1.2.

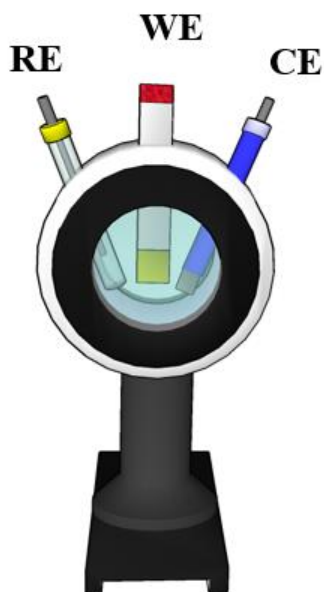


FIGURA 3.1 - Célula eletroquímica utilizada sob iluminação de LEDs com absorção em comprimentos de onda na região do visível, onde RE – eletrodo de referência, WE – eletrodo de trabalho e CE – contra eletrodo. Fonte: autoria própria.

Uma segunda célula eletroquímica, com capacidade volumétrica de 500 mL, foi empregada para degradação do fármaco, representada na FIGURA 3.2. A célula é composta por uma tampa de politetra-flúor-etileno (PTFE) com 6 orifícios, contendo uma entrada centralizada de tubo de quartzo para a introdução de uma lâmpada ultravioleta (UVC,  $\lambda = 280-100$  nm), 4 eletrodos posicionados simetricamente, dentre os quais foram empregados dois eletrodos de trabalho ligados em série, um contra eletrodo de placa de titânio anodizada com negro de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl ( $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e um último orifício usado para inserir um amostrador/seringa para a retirada de alíquotas. As medidas foram realizadas dentro de uma caixa preta para melhor controle da luminosidade e o sistema foi interfaciado a um potenciostato/galvanostato PGSTAT204 controlado pelo programa NOVA 2.1.2.



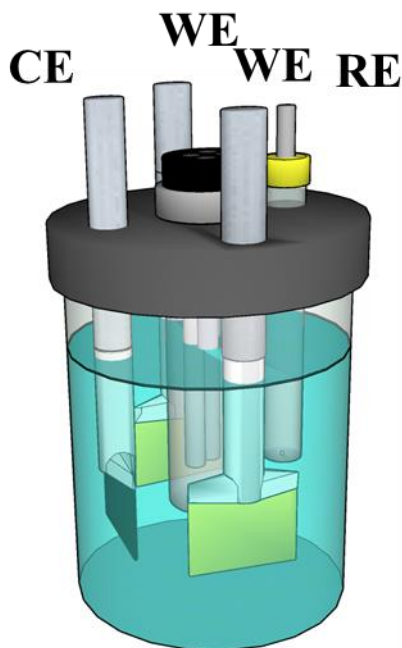


FIGURA 3.2 - Representação da célula eletroquímica de capacidade de 500 mL, onde RE – eletrodo de referência, WE – eletrodo de trabalho e CE – contra eletrodo. Fonte: autoria própria.

As medidas voltamétricas, para o sensor desenvolvido, foram realizadas empregando-se uma célula de vidro de compartimento único com capacidade de 20,0 mL, contendo com uma tampa de PTFE, com três orifícios nos quais foram acoplados os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo. O eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo de carbono vítreo com 3,0 mm de diâmetro (com e sem modificação), um eletrodo de referência (Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>)) e um contra eletrodo de placa de platina, conforme representado na FIGURA 3.3.

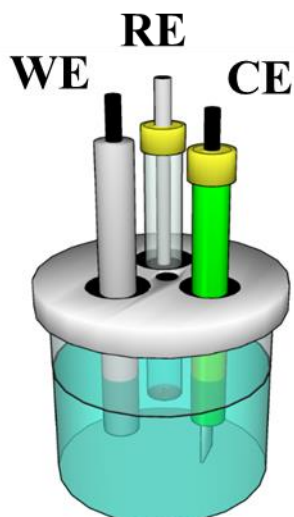


FIGURA 3.3 - Representação da célula eletroquímica de capacidade de 20,0 mL, onde RE – eletrodo de referência, WE – eletrodo de trabalho e CE – contra eletrodo. Fonte: autoria própria.

### 3.4 - Procedimento Experimental

#### 3.4.1 - Síntese do vanadato de bismuto

A síntese do vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) foi realizada utilizando como referência os estudos e otimizações relatados por MASCARO *et al.*<sup>120,215</sup>. A suspensão de  $\text{BiVO}_4$  foi sintetizada a partir da mistura de nitrato de bismuto pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) em etilenoglicol, utilizando uma razão equimolar dos reagentes. Primeiramente, foi pesado a massa de 1,940 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e adicionado 20,0 mL de etilenoglicol e a mistura foi levada ao ultrassom por 40 minutos para completa solubilização. Em um béquer foi adicionado 0,480 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e 20,0 mL de água ultrapura, em seguida colocou-se a mistura em banho maria e a temperatura foi elevada até 80 °C para completa dissolução. Após solubilização das massas e homogeneização, ambas soluções foram misturadas e levadas ao banho ultrassônico por 40 minutos para a síntese do  $\text{BiVO}_4$ .

### 3.4.2 - Síntese do vanadato de bismuto com óxido de cobre

A síntese do  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  foi realizada empregando-se a metodologia desenvolvida pelos autores PRADO *et al.*<sup>216</sup>. O óxido de cobre foi obtido via decomposição termal utilizando-se o sal de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Uma quantidade do sal foi levada à mufla por 30 min a 300 °C com rampa de aquecimento 20 °C/min para formação de CuO. A síntese do  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  foi realizada da mesma maneira que a síntese do  $\text{BiVO}_4$  descrita anteriormente, entretanto 0,600 g de CuO foi adicionado na síntese juntamente com  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e etilenoglicol e a mistura foi levada ao ultrassom por 40 minutos e o restante do procedimento foi realizado igualmente.

### 3.4.3 - Deposição térmica do $\text{BiVO}_4$ e $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ sobre FTO

Primeiramente realizou-se a limpeza das placas de FTO (áreas definidas em 1,0 cm<sup>2</sup> e 16,0 cm<sup>2</sup>) em banho ultrassônico utilizando água, álcool isopropílico e finalizando com água novamente, durante 3 minutos cada processo. A suspensão de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  sintetizadas foram aplicada pela técnica de *dip coating*, sobre o substrato de FTO previamente limpo. Em primeiro instante, o substrato de FTO foi disposto sobre uma chapa de alumínio e pré-aquecido a 100 °C, em seguida gotejou-se 40 µL da suspensão de  $\text{BiVO}_4$  ou  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  e esperou-se evaporar o solvente – para a formação de um filme plástico e aderente. Esse processo foi repetido 4 vezes e cada alíquota adicionada continha 40 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 o processo de plastificação, realizou-se um tratamento térmico programado a 500 °C com rampa de aquecimento 10 °C/min, em um forno tubular em ar, durante 1 hora, para a formação da fase cristalina monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ , como no esquema representado na FIGURA 3.4. Após a calcinação, deixou-se arrefecer a

autoclave e os fotoanodos ( $\text{BiVO}_4/\text{FTO}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{FTO}$ ) foram submersos em  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 30 minutos e em seguida lavados com água ultrapura e deixados secar à  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$  para a remoção de pentóxido de vanádio e outros subprodutos que podem inativar a superfície do eletrodo.

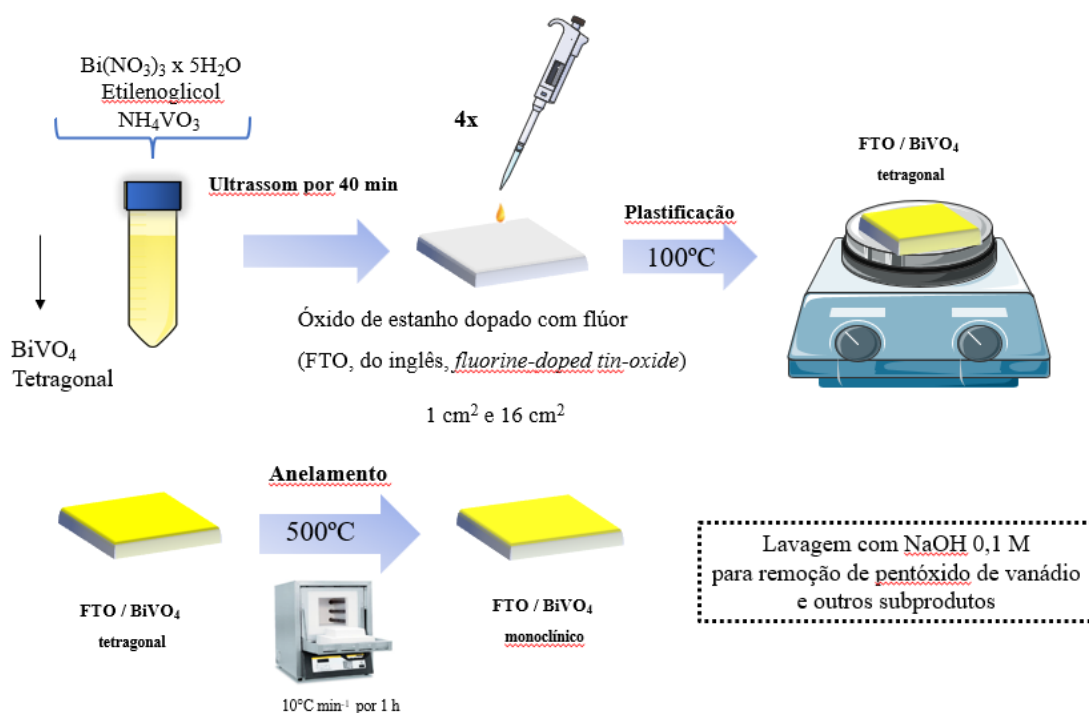


FIGURA 3.4 - Esquema da preparação do fotoanodo de  $\text{BiVO}_4/\text{FTO}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{FTO}$ . Fonte: autoria própria.

### 3.4.4 - Eletrodeposição do fosfato de prata e preparo dos fotoanodos $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ e $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

A eletrodeposição de prata foi realizada conforme reportada na literatura<sup>217</sup>. O eletrólito utilizado para a eletrodeposição foi uma solução de prata-amônia. Primeiramente, foi preparada uma solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e para a completa dissolução dos sais o pH da solução foi ajustado para 10 usando uma solução de hidróxido de amônio. Ao gotear a solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  na solução inicial, esta ficou turva e

conforme o pH foi aumentando, até pH = 10, a solução tornou-se incolor e sem corpo de fundo, formando-se o complexo  $[Ag(NH_3)_x]^+$  onde  $x = 1, 2, 3$ . Em seguida, o eletrólito foi usado para eletrodeposição de fosfato de prata, utilizando um contraeletrodo de placa de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl ( $KCl\ 3,0\ mol\ L^{-1}$ ) aplicando-se o potencial de 0,2 V utilizando a técnica de cronoamperometria por 60 segundos.

### 3.4.5 - Fabricação do contra eletrodo

A anodização da placa de titânio com negro de platina foi descrita por PRADO *et al.*<sup>11</sup> e este método foi empregado como referência. Em primeiro instante, duas placas de titânio metálicas foram polidas utilizando uma lixa d'água (granulometria 1200), para remoção de produtos decorrente do processo da oxidação metálica. Após isso, as duas placas de titânio foram conectadas a hastes de aço inoxidável e submersas em uma solução  $0,1\ mol\ L^{-1}$  de ácido cloroplátinico ( $H_2PtCl_6$ ). Para deposição foi utilizado o processo de galvanoplastia, empregando o método de cronopotenciometria, com a aplicação de densidade de corrente de + 250 mA durante 10 minutos para cada lado da placa a ser anodizada. Por fim, foram obtidas placas de titânio anodizadas com negro de platina, empregadas como contra-eletrodo neste trabalho.

### 3.4.6 - Síntese das nanopartículas de trióxido de tungstênio

A síntese das nanopartículas  $WO_3$  e do composto  $WO_3/CB$  foi baseada e adaptada do artigo publicado anteriormente por SELVI *et al.*<sup>7</sup>. Para a síntese foram misturados 1,0 g de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  e 200 mL de  $HNO_3$  concentrado ( $4,8\ mol\ L^{-1}$ ) e a suspensão foi agitada vigorosamente por 1 h à temperatura ambiente. O precipitado amarelo formado foi centrifugado e lavado com água ultrapura até pH 7,0, seguido por uma última lavagem com

etanol e seco a 80 °C em estufa *overnight*. Finalmente, o produto foi calcinado a 500 °C por 3 h, conforme o esquema da FIGURA 3.5.

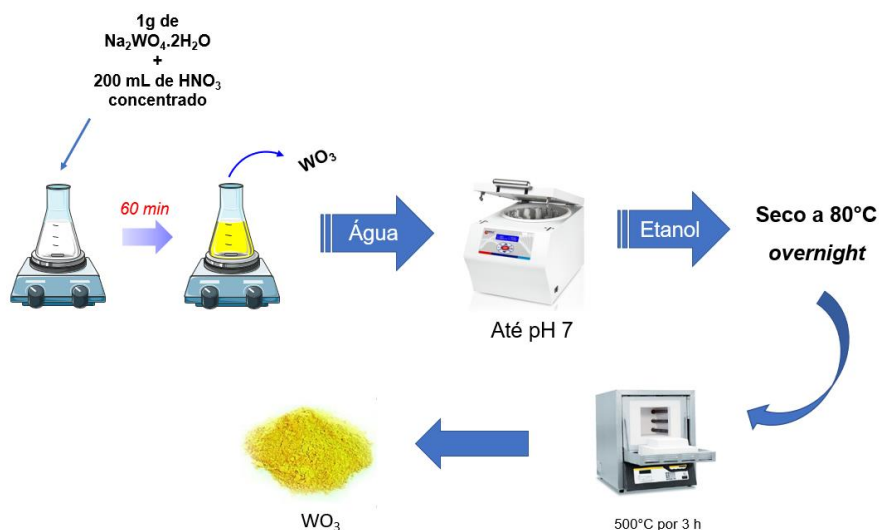


FIGURA 3.5 - Esquema da síntese do  $\text{WO}_3$ . Fonte: autoria própria.

### 3.4.7 - Preparação do compósito e sensor de $\text{WO}_3$ -CB

Para o compósito  $\text{WO}_3$ -CB e a preparação do sensor, 1,0 mg de CB e 1,0 mL de solvente DMF (dimetilformamida) foram misturados e levados ao ultrassom por 30 min. Depois disso, 2,0 mg de  $\text{WO}_3$  sintetizado foram adicionados à suspensão (CB-DMF) e levados novamente ao ultrassom por 30 min, a fim de se obter uma dispersão homogênea do compósito  $\text{WO}_3$ -CB. Previamente a superfície do GCE foi polida utilizando água, seguida de limpeza ultrassônica com álcool isopropílico e água ultrapura por 2 min, para remover as impurezas na superfície do eletrodo. Em seguida, uma alíquota de 8  $\mu\text{L}$  da dispersão foi gotejada sobre a superfície do GCE e seca à temperatura ambiente durante a noite, obtendo-se assim o sensor  $\text{WO}_3$ -CB/GCE (FIGURA 3.6).



FIGURA 3.6 - Esquema de fabricação do composto e sensor de WO<sub>3</sub>-CB/GCE. Fonte: autoria própria.

### 3.4.8 - Caracterizações eletroquímica dos fotoanodos

As caracterizações eletroquímicas dos eletrodos de estudos (FTO/BiVO<sub>4</sub>, FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) foram realizadas utilizando medidas de voltametria de varredura linear e cronoamperometria.

Primeiramente, as medidas de voltametria de varredura linear foram realizadas utilizando-se a velocidade de varredura de 50 mV/s em uma janela de potencial que variou de 0,0 a + 1,5 V. Os perfis voltamétricos dos materiais foram avaliados empregando-se um sistema de iluminação *on/off* com LED *white cool* ( $\lambda = 450$  nm) em diferentes condições, como detalhado em seguida.

O perfil voltamétrico do FTO/BiVO<sub>4</sub> foi avaliado frente a diferentes eletrólitos suporte: NaCl, NaClO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (pH 7,0) todos com concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, foi realizado o estudo de pH empregando-se o tampão fosfato com pH variando de 2,0 a 10,0 e selecionado o melhor eletrólito e pH a ser empregado nos próximos estudos.

O eletrodo FTO/BiVO<sub>4</sub> foi modificado com óxido de cobre e fosfato de prata, previamente detalhados neste trabalho, e em seguida, foram realizadas caracterizações eletroquímicas dos fotoanodos: FTO/BiVO<sub>4</sub>,

FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Analisou-se a composição do eletrólito suporte, pH, porcentagem de óxido de cobre na composição do fotoanodo (10, 20, 30 e 40%), a resposta eletroquímica na presença e ausência de luz em um sistema de iluminação *on-off*, irradiação com diferentes tipos de LEDs (*White neutral* ( $\lambda = 435$  nm), *White warm* ( $\lambda = 440$  nm), *White cool* ( $\lambda = 450$  nm), *Blue* ( $\lambda = 470$  nm), *cyan* ( $\lambda = 505$  nm), *Green* ( $\lambda = 530$  nm), *Amber* ( $\lambda = 590$  nm), *Red orange* ( $\lambda = 617$  nm), *Red* ( $\lambda = 627$  nm) e *Deep red* ( $\lambda = 655$  nm), em um sistema operados à 0,7 Watts/Ampère, onde a potência varia para cada LED. Além disso, foi estudado a distância entre a fonte de radiação (*LED driver*) e a janela de quartzo da célula de caracterização, variando-se em 1,5 a 9,0 cm, com intervalos de 1,5 cm. Outros parâmetros avaliados foram o tempo e potencial de eletrodeposição do Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

As medidas de cronoameprometria foram realizadas aplicando o potencial + 0,8 V durante 10 minutos, irradiado com o *LED white cool*, para os eletrólitos suporte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0).

### 3.4.9 - Degradação do Propranolol

Foram realizadas fotodegradação, eletrodegradação e fotoeletrodegradação do propranolol nas concentrações  $1,00 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,25 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> utilizando a luz ultravioleta, acompanhada pela técnica de espectroscopia UV-Visível.

O comprimento de onda de maior absorção para a molécula de propranolol é cerca de 210 nm para a concentração  $1,25 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Esse processo de absorção corresponde ao grupo cromóforo C=C do anel aromático do propranolol.

Na célula eletroquímica ilustrada na FIGURA 3.2, foram adicionadas 400,0 mL da solução diluída de propranolol para degradação.



Para a realização deste estudo, foi utilizado a técnica de cronoamperometria fotoassistida aplicando-se um valor de potencial + 1,4 V durante 4 horas. O decaimento da concentração da molécula orgânica foi acompanhado, em tempo real, pela espectroscopia UV-vis. Padronizou-se a retirada de alíquotas de 3,0 mL a cada 20 minutos e realizou-se uma varredura no espectro de UV-vis, no comprimento de onda que variou de 600 a 200 nm, com o objetivo de observar o decaimento do pico máximo de absorbância do PROP. Ao final, 13 pontos foram coletados para acompanhar o decaimento da concentração do propranolol ao longo do tempo.

Com a finalidade de comparar o melhor método para a degradação do propranolol, três tipos experimentos foram realizados. Cada experimento foi empregado para avaliar individualmente o efeito dos processos fotodegradação, eletrodegradação e fotoeletrodegradação.

Para o sistema fotoeletrodegradação, dois eletrodos de trabalho (conectados em série), contra eletrodo e eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl (3,0 mol L<sup>-1</sup>) foram colocados dentro da célula eletroquímica e foi aplicado + 1,4 V sob irradiação de luz ultravioleta, para avaliar o decaimento da concentração do fármaco em 13 pontos, seguindo o processo de análise descrito anteriormente.

No sistema de eletrodegradação, foi realizado o mesmo procedimento, descrito acima, entretanto sem o sistema de radiação ultravioleta. A célula eletroquímica foi colocada dentro de uma caixa preta, isenta de qualquer tipo de luz.

Por fim, para o sistema de fotodegradação, dois eletrodos de trabalho (conectados em série), contra eletrodo e eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl (3 mol L<sup>-1</sup>) foram colocados dentro da célula eletroquímica sob irradiação de luz ultravioleta e o sistema foi colocado dentro de uma caixa preta para coleta das amostras.

O Processo de fotoeletrodegradação foi repetido para todos os fotoanodos sintetizados (FTO/BiVO<sub>4</sub>, FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e o teor de carbono orgânico e a concentração final de cada amostra de propranolol degradada foi analisada. As análises de carbono total e espectrometria de massas foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental pelo técnico Guilherme Grosseli. As análises realizadas forneceram os dados de Carbono Total (TC) e carbono inorgânico (IC) e que por diferença, calculou-se o carbono orgânico total (TOC). O equipamento de carbono total TOC-L SHIMADZU (SSM-5000A) foi operado em temperatura de combustão a 680 °C para obtenção do sinal analítico. Inicialmente, o software TOC Sample Edition foi programado para fazer o fluxo de água ultrapura no sistema duas vezes antes de introduzir as amostras. Deste modo, as injeções das amostras de degradação foram programadas e intercaladas com a passagem de água para evitar a presença de carbono orgânico restante no injetor.

A análise de espectrometria de massas foi realizada empregando-se um cromatógrafo líquido de ultra performance acoplado a um analisador de massas triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS, Waters, modelo TQD) utilizando-se o método de análise gradiente, com tempo de retenção de 5.30 minutos. O solvente utilizado foi uma mistura de água/metanol e as amostras foram diluídas por um fator de 33,3%. Primeiramente, foi realizada uma curva de calibração com 8 pontos (2.5; 5; 10; 25; 50; 75 e 100 ppb) e em seguida foram realizadas as medidas de degradação analisando-se o pico base em 260 m/z.

#### **3.4.10 - Caracterizações do material do sensor eletroquímico WO<sub>3</sub>-CB/GCE**

A caracterização eletroquímica do eletrodo de trabalho modificado foi realizada utilizando uma solução de PROP  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> em tampão fosfato pH 7,0 (força iônica = 0,2 mol L<sup>-1</sup>) como eletrólito suporte, empregando-se a voltametria cíclica.

Primeiramente foi avaliado o perfil voltamétrico do analito frente aos diferentes eletrodos (GCE; CB/GCE e WO<sub>3</sub>-CB/GCE) empregando a voltametria cíclica em uma janela de potencial variando de +0,5 a +1,4V com velocidade de varredura de 50 mV/s em tampão fosfato pH 7,0 (0,2 mol L<sup>-1</sup>), fazendo-se somente 1 ciclo completo.

Em seguida, estudaram-se as diferentes proporções de material utilizado para construção do sensor, visto que esses podem interferir de maneiras distintas na resposta voltamétrica. A técnica eletroquímica de voltametria cíclica foi aplicada utilizando-se uma faixa de potencial que variou de +0,5 a +1,4V, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s. Essa medição foi realizada em um tampão fosfato com pH 7,0 (0,2 mol L<sup>-1</sup>), avaliando-se apenas o primeiro ciclo.

Uma vez definidas as quantidades de material empregadas no desenvolvimento do sensor, foram estudadas as composições e pHs para o eletrólito suporte para a obtenção do melhor sinal analítico (resposta voltamétrica) empregado para a determinação do anti-hipertensivo.

Os parâmetros que influenciam a técnica de DPV, tais como amplitude, tempo de modulação e velocidade foram avaliados e otimizados. Os intervalos estudados foram:  $10 \text{ mV} \leq a \leq 90 \text{ mV}$ ,  $5 \text{ s} \leq t \leq 20 \text{ s}$  e  $1,0 \text{ mV s}^{-1} \leq v \leq 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os valores foram selecionados ( $a = 30 \text{ mV}$ ,  $t = 15 \text{ mV}$  e  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) considerando-se a repetibilidade, a estabilidade e a magnitude do sinal analítico para o WO<sub>3</sub>-CB/GCE na determinação de PROP. As curvas analíticas foram construídas adicionando-se sucessivamente diferentes volumes da solução-estoque de PROP de forma a obter-se diferentes concentrações do analito na célula eletroquímica. O limite de detecção (LOD) foi calculado como sendo três vezes o desvio-padrão do branco ( $n =$

10), dividido pela inclinação da curva analítica (sensibilidade analítica) e o limite de quantificação (LOQ) foi calculado como sendo dez vezes o desvio-padrão do branco ( $n = 10$ ), dividido pela inclinação da curva analítica.

A precisão do procedimento voltamétrico foi verificada a partir de estudos de repetibilidade intra-dia ( $n = 10$ ) e inter-dias ( $n = 3$ ) para duas concentrações diferentes de propranolol.

Por fim, foram feitas análise da concentração de PROP em amostra ambiental de água tratada da torneira. Soluções com duas concentrações diferentes de PROP  $6,95 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , foram preparadas e analisadas empregando-se o método voltamétrico desenvolvido para avaliar a porcentagem de recuperação da concentração do fármaco.

# **CAPÍTULO 4**

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes a sínteses e otimizações dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Em seguida, serão descritos os resultados referentes a caracterização física e propriedades optoeletrônicas dos filmes obtidos nas melhores condições experimentais.

Posteriormente, será apresentado a degradação do analito propranolol empregando-se a fotólise, fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise. O fármaco foi analisado empregando-se a técnica de carbono orgânico total (TOC) e cromatografia líquida de ultra performance acoplado a um analisador de massas triplo quadrupolo. Por fim, os resultados do sensor desenvolvido para a detecção de propranolol serão reportados, bem como a análise de amostra ambiental.

### 4.1 - Caracterização Morfológica e Estrutural dos materiais sintetizados

Os filmes dos materiais sintetizados ( $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CuO}$ ) foram caracterizados empregando-se as técnicas de SEM, TEM e DRX.

A morfologia superficial dos materiais sintetizados e depositados sobre o substrato de FTO foram analisados a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura. A partir destes experimentos foram obtidos os mapeamentos e as intensidades relativas aos átomos presentes em cada amostra, a fim de verificar a homogeneidade e composição de cada material sintetizado. Esses resultados são apresentados na FIGURA 4.1. Pode-se observar na FIGURA 4.1a que para o filme de  $\text{BiVO}_4$  apresentou uma morfologia com aglomerados e partículas grandes e indefinidas. Já para

o filme de  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  (FIGURA 4.1b) foi observada uma morfologia porosa e com a forma de esferas ou bastões e mais homogênea, devido a presença do  $\text{CuO}$  que possui uma morfologia em forma de esferas, mas composta por cristais menores na forma de bastões.

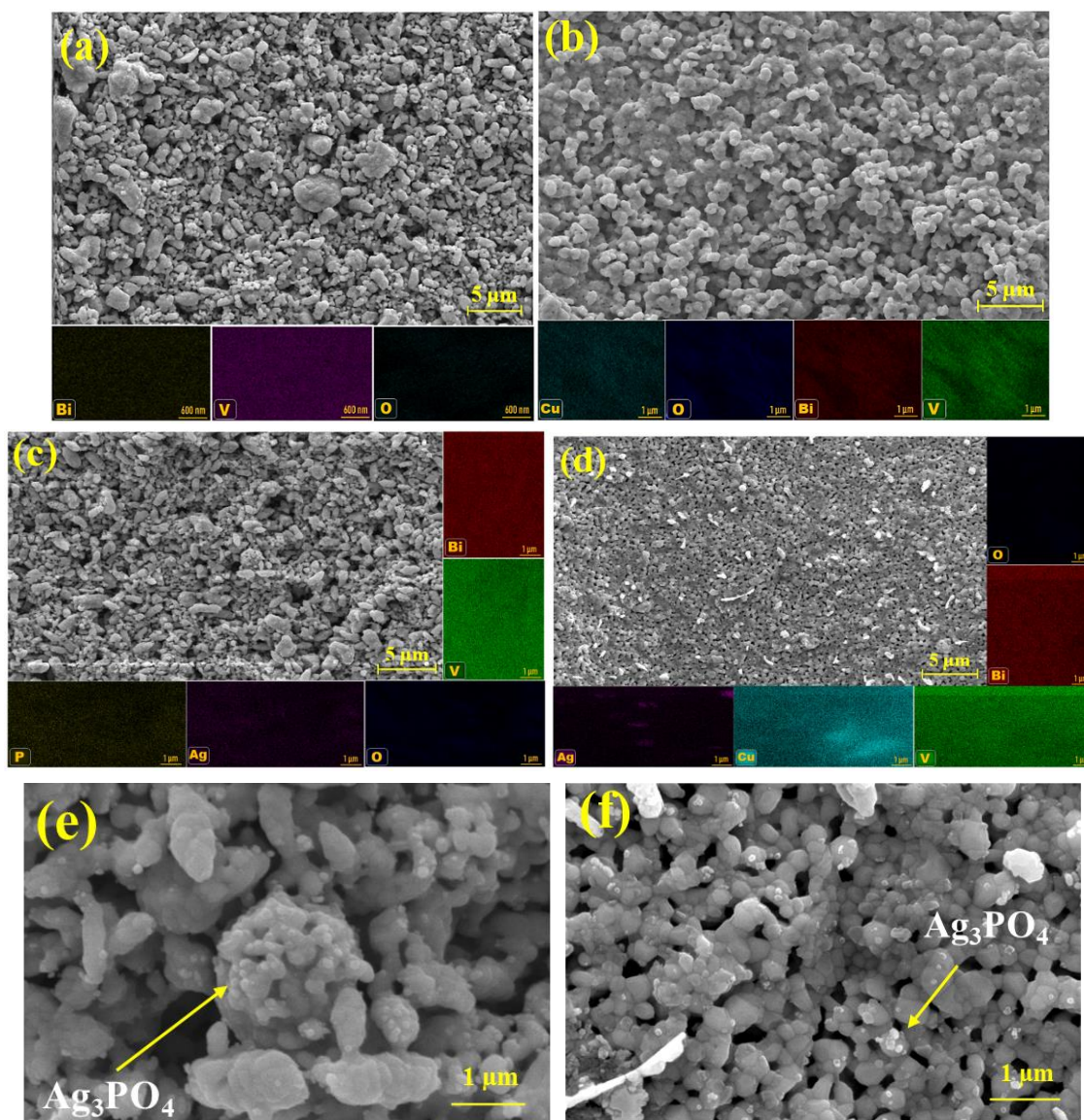


FIGURA 4.1 - Imagens de SEM (a)  $\text{BiVO}_4$ , (b)  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ , (c)  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e (d)  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  com os respectivos mapeamentos da composição do filme de cada material por Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia e (e)  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  aproximado e (f)  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  aproximado para verificar a presença de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

Já os filmes obtidos para  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (FIGURA 4.1c), observou-se uma diminuição no tamanho dos aglomerados formados quando comparada com a morfologia do filme de  $\text{BiVO}_4$ . Adicionalmente, observou-se a presença de pequenas partículas brilhantes que foram atribuídas a presença de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Esta atribuição foi baseada em literatura, onde os autores GAO *et al.*<sup>217</sup> observaram, por meio de imagens de SEM, a presença de pequenas partículas brilhantes eletrodepositadas no topo do  $\text{BiVO}_4$ . Essa observação indica que, dependendo do tipo de deposição, o  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  pode ser depositado em diferentes faces do vanadato de bismuto. Por fim, a análise morfológica do filme de  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  apresentou uma morfologia menos porosa, nas quais observou-se uma fusão das partículas e os contornos dos grãos não são bem definidos como para o filme de  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ . Este fato pode ocorrer devido a presença do fosfato de prata, que pode ser atribuído aos pequenos pontos claros que se destacam na morfologia do filme. Tais diferenças entre as morfologias podem estar relacionadas com o processo de calcinação do filme, eletrodeposição do fosfato de prata, ou até mesmo com a espessura do filme, uma vez que o controle foi realizado apenas pela quantidade de dispersão depositada sobre o FTO.

As quatro morfologias estudadas indicaram mudanças significativas na intensidade dos valores de densidades de fotocorrentes anódicas (resultados apresentados posteriormente) e que pode ser atribuído a mudança de cristalinidade dos filmes, espessura e ao tamanho das nanopartículas obtidas.

Além disso, foram obtidos espectros de energia dispersiva para a análise elementar para os filmes  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  a fim de verificar a composição qualitativa de cada filme sintetizado. Os resultados são apresentados na FIGURA 4.2. Pode-se observar que, para o composto  $\text{BiVO}_4$ , foram identificados apenas os elementos Bi, V e O. Já para a composição  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ , além dos elementos



Bi, V e O, também foi detectada a presença de Cu, o que está de acordo com a composição esperada para o composto  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ .

No caso das composições  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , foram identificados os elementos Bi, V, O, P e Ag, e Bi, V, O, P, Ag e Cu, respectivamente. Esses resultados confirmam a presença dos elementos esperados nas respectivas composições.

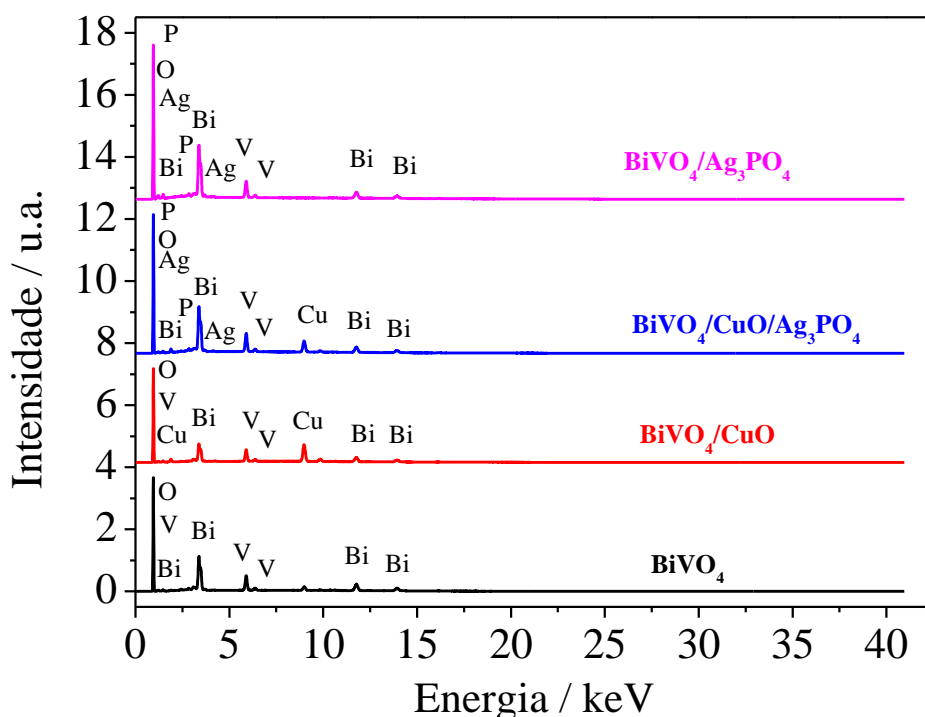


FIGURA 4.2 - Espectro de energia dispersiva para a análise elementar para os filmes  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ ,  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada utilizando a técnica de difração de raios-x para nas seguintes condições: filmes de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{CuO}$  separadamente e para os filmes híbridos de  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Os padrões de difração obtidos foram comparados com valores de referência cristalográfica da *Crystallography Open Database* (COD) a fim de confirmar a formação de material híbrido com as características de cada composto. A FIGURA 4.3 mostra os padrões

característicos de CuO e BiVO<sub>4</sub>, com ambos exibindo fase cristalina monoclinica, com base nas entradas da COD 1011148 e 909870, respectivamente<sup>216</sup>.

A formação do material híbrido BiVO<sub>4</sub>/CuO pode ser confirmada pela existência da orientação do plano nas direções 011 do *hkl*, 112, 004 e 110, 020, 022, que são tipicamente relacionados com BiVO<sub>4</sub> e CuO, respectivamente. A menor intensidade dos picos de difração do CuO presentes no híbrido quando comparado com o difratograma obtido para o CuO puro, é devido ao material estar em menor quantidade no BiVO<sub>4</sub>/CuO. Estes valores são confirmados com trabalhos reportados na literatura<sup>216,218</sup>.

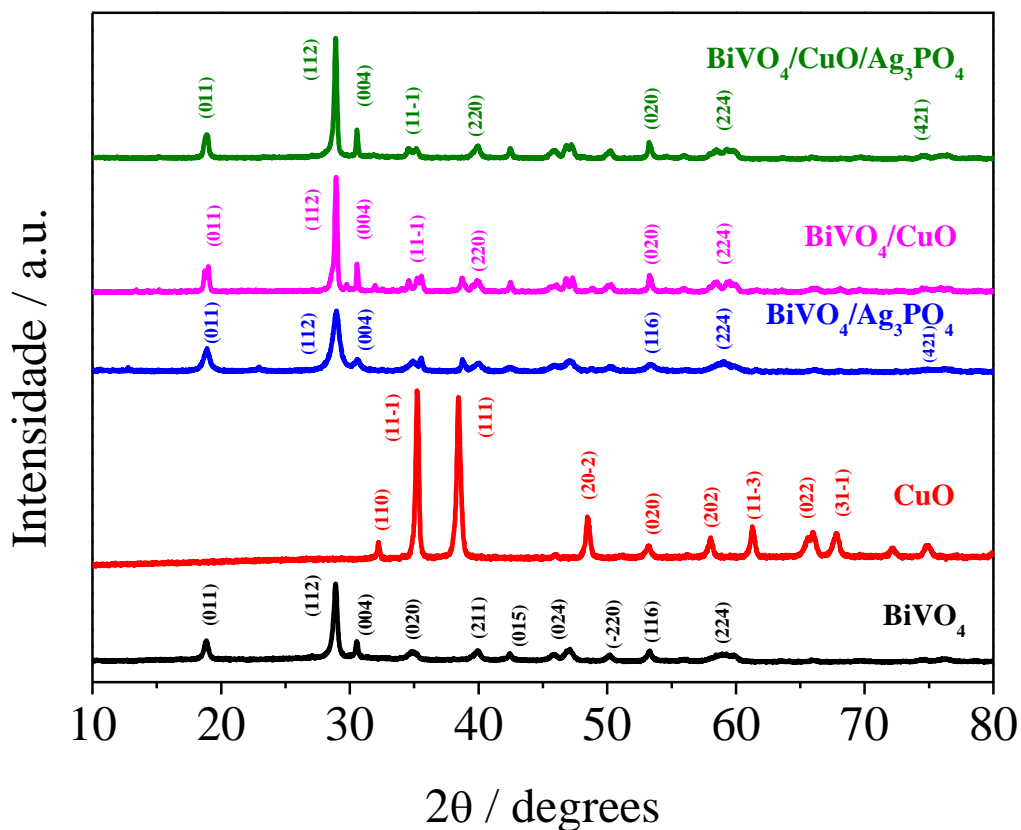


FIGURA 4.3 - Espectros de difração raio-X para as amostras de BiVO<sub>4</sub>; CuO, BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; BiVO<sub>4</sub>/CuO; BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Para os filmes híbridos sintetizados com fosfato de prata, os valores de intensidade e  $2\theta$ , no difratograma, foram comparados com os valores reportados em literatura, uma vez que não foi obtido o difratograma para o padrão de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Alguns autores relatam a não observação dos picos de difração para o fosfato de prata, provavelmente devido a pequena quantidade de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  no material híbrido. Outra explicação para a ausência de picos de difração pode ser pela observação de pequena intensidade de sinal coincidentes com a intensidade de sinal do  $\text{BiVO}_4$ <sup>166,217,219</sup>. Na TABELA 4.1 são apresentados alguns planos em diferentes direções para os diversos materiais sintetizados. São tabelados os planos 28 e 54, que são referentes ao  $\text{BiVO}_4$ , plano 54 e 35 referentes ao  $\text{CuO}$  e os planos 40 e 74 que podem ser atribuídos a presença de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

TABELA 4.1 – Orientações de diferentes planos para os materiais sintetizados.

Material	$2\theta = 28^\circ$	$2\theta = 54^\circ$	$2\theta = 54^\circ$	$2\theta = 35^\circ$	$2\theta = 40^\circ$	$2\theta = 74^\circ$
<b><math>\text{BiVO}_4</math></b>	112	116	-	-	-	-
<b><math>\text{CuO}</math></b>	-	-	020	11-1	-	-
<b><math>\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4</math></b>	112	116		-	220	421
<b><math>\text{BiVO}_4/\text{CuO}</math></b>	112	-	020	11-1	-	-
<b><math>\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4</math></b>	112	-	020	11-1	220	421

Uma análise morfológica complementar dos filmes de  $\text{BiVO}_4$ ;  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ ;  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) nos campos de iluminação claro, escuro, alta resolução e difração de área selecionada. As imagens para o  $\text{BiVO}_4$  são apresentadas na FIGURA 4.4. As imagens (a) e (b) são de baixa resolução no campo claro e campo escuro, respectivamente, (c) imagem de alta resolução e (d) difração de área selecionada para  $\text{BiVO}_4$ . Pode-se observar que o material possui uma geometria não definida e está organizada

em aglomerados com tamanho médio das partículas menores que 100 nm. Ao verificar a imagem de alta resolução (FIGURA 4.4c), observa-se a presença de linhas treliças que podem ser atribuídas ao material formado por diferentes planos que pode ser observado na FIGURA 4.4d, que apresenta um padrão de anéis que é típico de uma estrutura formada por diferentes planos e os pontos claros em volta dos anéis indica a cristalinidade do filme. Isto pode indicar que, o material apresenta uma estrutura cristalina composta por principalmente por um material monocristalino.

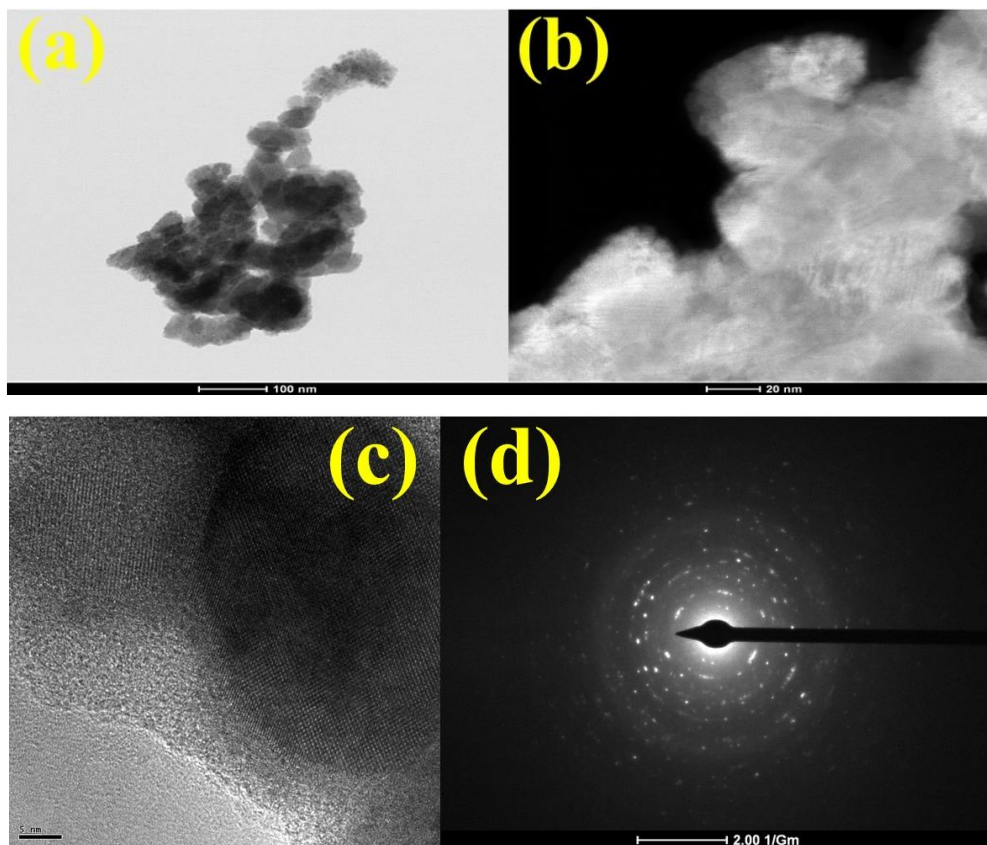


FIGURA 4.4 - Espectros de difração raio-X para as amostras de  $\text{BiVO}_4$  para imagens de baixa resolução no campo claro (a) e campo escuro (b) e imagem de alta resolução (c) e difração de área selecionada (d).

Na FIGURA 4.5 (a - d), são exibidas as imagens de TEM para o filme de  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ , onde é possível notar a existência de partículas com

formas irregulares e um tamanho médio de 100 nm. O material  $\text{BiVO}_4$  está revestido por  $\text{CuO}$ , o que pode ser posteriormente confirmado pela análise de espectroscopia de energia dispersiva, conforme mostrado na FIGURA 4.8 (a e b).

Além disso, são observados padrões de anéis característicos de estruturas com diferentes planos, o que sugere uma cristalinidade do filme. Essa indicação de cristalinidade é reforçada pela presença de pontos brilhantes na FIGURA 4.5d.

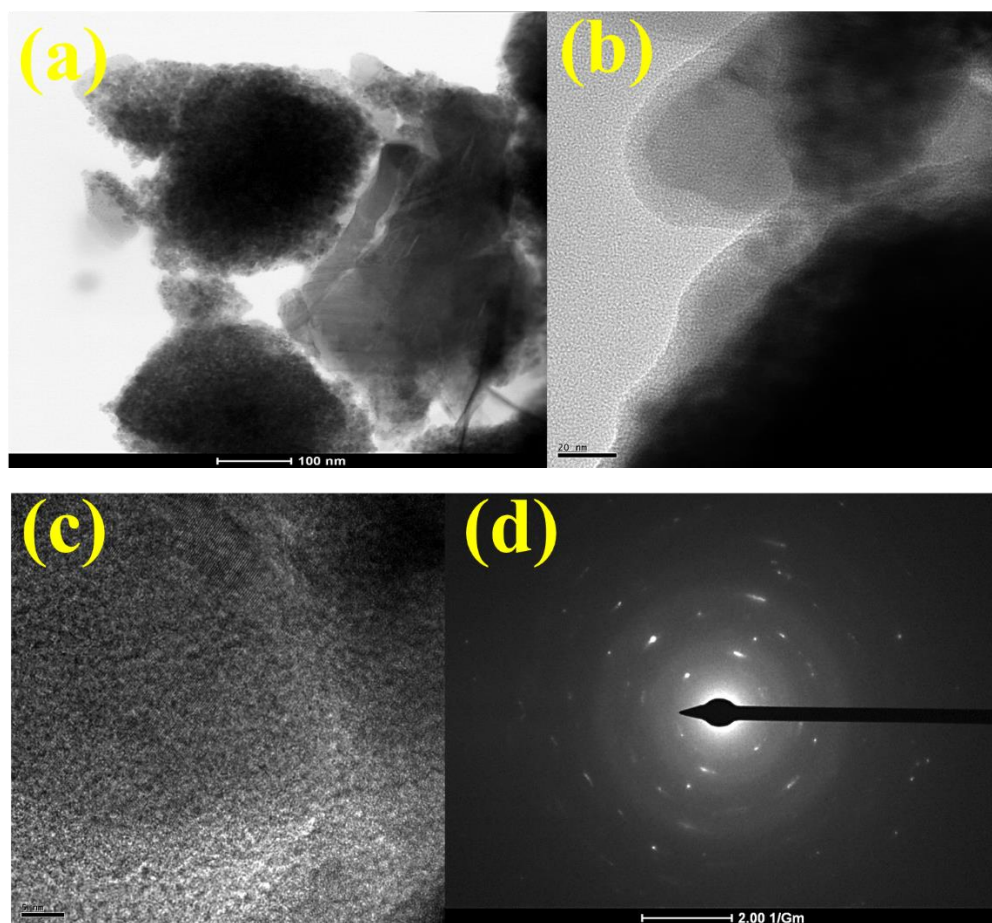


FIGURA 4.5 - Espectros de difração raio-X para as amostras de  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  para imagens de baixa resolução no campo claro (a) e campo escuro (b) e imagem de alta resolução (c) e difração de área selecionada (d).

A FIGURA 4.6 (a - d) mostra as imagens de TEM do filme de  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , nas quais é possível identificar partículas com uma forma não definida. Observa-se que o material  $\text{BiVO}_4$  está recoberto por  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , o que pode ser constatado posteriormente.

Adicionalmente, podem ser observados padrões de anéis característicos de uma estrutura com diferentes planos, sugerindo a presença de uma estrutura cristalina no filme. Essa cristalinidade é corroborada pela existência de pontos claros na FIGURA 4.6 (d).

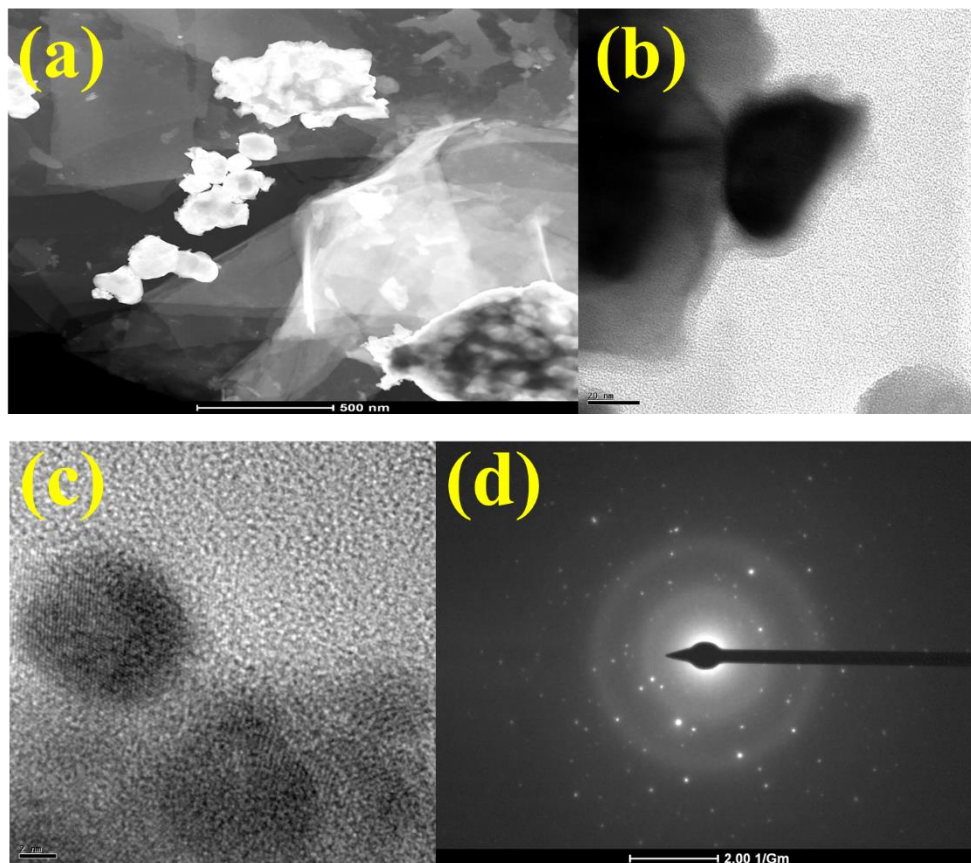


FIGURA 4.6 - Espectros de difração raio-X para as amostras de  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  para imagens de baixa resolução no campo claro (a) e campo escuro (b) e imagem de alta resolução (c) e difração de área selecionada (d).

Na FIGURA 4.7 (a - d), são exibidas as imagens de TEM para o filme de  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , onde é possível observar uma estrutura com



formas irregulares e tamanho indefinido. É importante notar que o material  $\text{BiVO}_4$  foi recoberto por  $\text{CuO}$  e  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Além disso, são evidenciados padrões de anéis característicos de estruturas com diferentes planos, sugerindo a presença de uma organização cristalina no filme. Essa indicação de cristalinidade é confirmada pela existência de pontos brilhantes na FIGURA 4.7 (d).

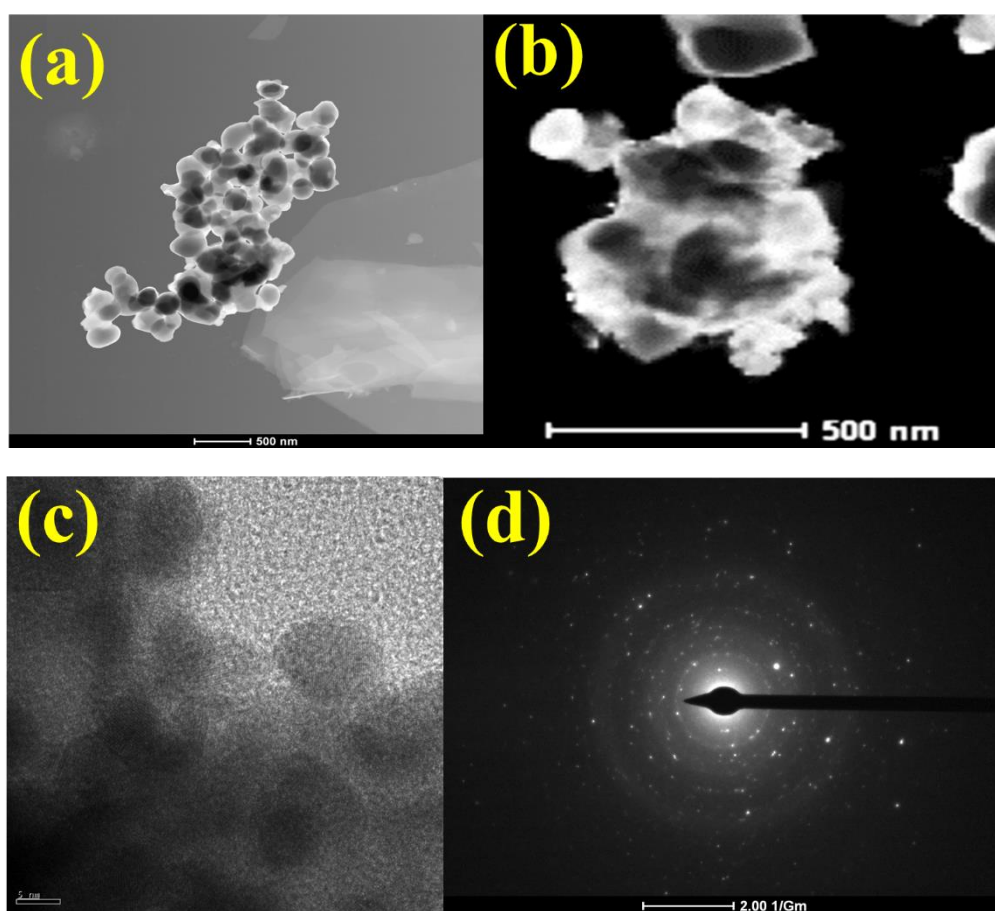


FIGURA 4.7 - Espectros de difração raio-X para as amostras de  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  para imagens de baixa resolução no campo claro (a) e campo escuro (b) e imagem de alta resolução (c) e difração de área selecionada (d).

Medidas de espectroscopia de energia dispersiva elementar foram realizadas para os filmes  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  e  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , a fim de verificar a composição do filme e estão

apresentadas na FIGURA 4.8. Na FIGURA 4.8<sup>a</sup>, pode-se observar a composição atômica do filme, consistente com a heteroestrutura de  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ , contendo Bi, V, O e Cu. A presença de sílica nos dois espectros pode ser atribuída ao FTO, uma vez que a análise foi realizada sobre o filme de FTO. Na FIGURA 4.8b, é apresentada a área analisada, onde foi constatado que a região interna corresponde ao  $\text{BiVO}_4$ , enquanto a região externa, que circunda o vanadato de bismuto, é referente ao  $\text{CuO}$ . Portanto, pode-se verificar que o óxido de cobre reveste o vanadato de bismuto. A FIGURA 4.8c mostra a composição de  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , na qual pode-se observar a presença dos elementos Bi, V, O, P, Cu e Ag, condizendo com a composição esperada. Já a FIGURA 4.8d representa a área analisada, na qual é possível inferir que a região interna corresponde ao  $\text{BiVO}_4$ , enquanto a região externa, que envolve o vanadato de bismuto, refere-se ao  $\text{CuO}$ . Além disso, os pontos mais claros na imagem podem ser atribuídos à presença de fosfato de prata.

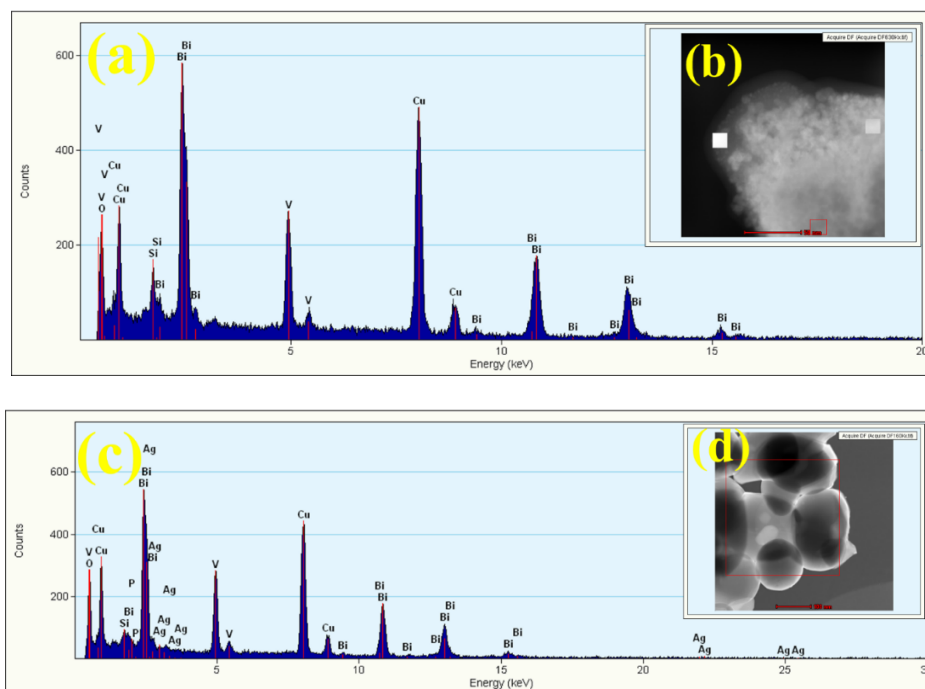


FIGURA 4.8 - Espectro de energia dispersiva para a análise elementar para os filmes de FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  (a e b) e FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (c e d).



## 4.2– Caracterização eletroquímica do fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>

Inicialmente, foram realizados experimentos utilizando a voltametria linear a fim de avaliar o comportamento eletroquímico dos fotoanodos.

### 4.2.1 - Estudo do eletrólito suporte para o FTO/BiVO<sub>4</sub>

Para avaliar a influência do ânion na fotoativação do material e a resposta fotoeletroquímica, foram realizados estudos da variação do eletrólito suporte utilizando NaClO<sub>4</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tampão fosfato pH 7,0. As concentrações molares de todos os eletrólitos foram 0,1 mol L<sup>-1</sup>, obtendo-se assim os voltamogramas apresentados na FIGURA 4.9.

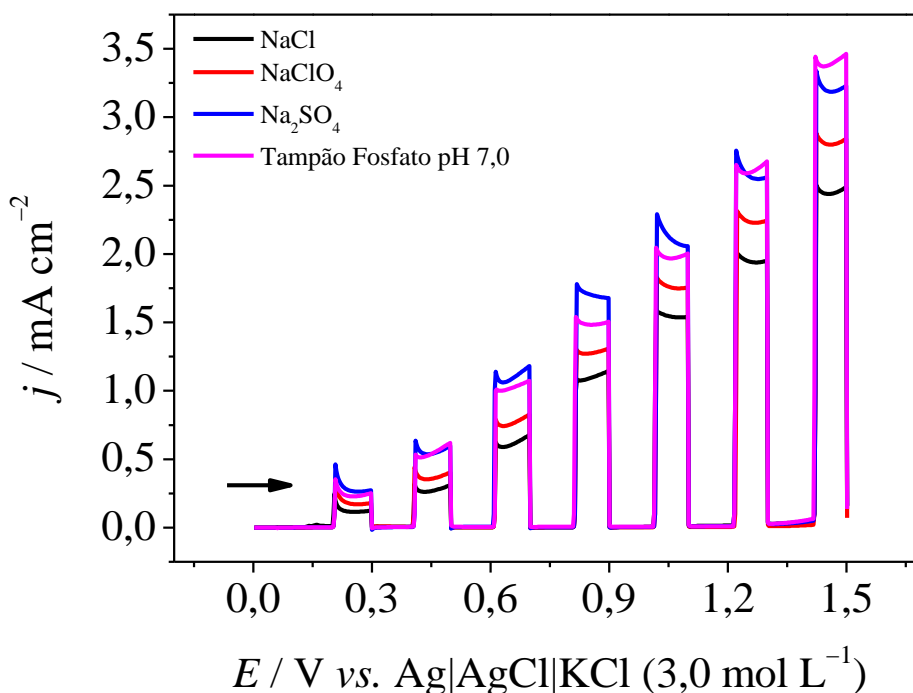


FIGURA 4.9 - Voltamogramas lineares obtidos para o FTO/BiVO<sub>4</sub> irradiado com o *LED white cool* em NaCl (-), NaClO<sub>4</sub> (-), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (-) e tampão fosfato pH 7,0 (-) todos com concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>.

Analisando os voltamogramas obtidos, pode-se verificar que os eletrólitos NaCl e NaClO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O apresentaram menores respostas fotoeletroquímica quando comparadas com os outros eletrólitos suporte. Já as fotocorrentes obtidas para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tampão fosfato pH 7,0 foram próximas, 2,04 mA cm<sup>-2</sup> e 1,98 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Além disso, observa-se que há um aumento gradativo da fotocorrente ao aumentar o potencial até + 1,5 V. Isto indica que é um meio promissor para a degradação. Esta afirmação se dá pelo fato desse aumento na corrente anódica ser atribuído a reação de quebra da molécula de água (*water splitting*), resultando na geração de espécies radicalares de interesse para o processo de fotodegradação. Estes resultados obtidos são dependentes da carga formal do semicondutor que pode impedir ou não a adsorção e/ou inativação de sítios catalíticos por diferentes espécies. Como os resultados de fotocorrentes foram próximas para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tampão fosfato pH 7,0, foi realizado uma cronoamperometria, a fim de obter informações sobre a estabilidade eletroquímica do material sob os diferentes eletrólitos.

O estudo foi realizado empregando-se o fotoanodo de FTO/BiVO<sub>4</sub> e aplicado um potencial de + 0,8 V, durante 10 minutos. O sistema foi assistido com fonte de radiação do *LED White cool* (ver potência e comprimento de onda em procedimento experimental na seção 3.4.6) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tampão fosfato pH 7, como pode ser observado na FIGURA 4.10.

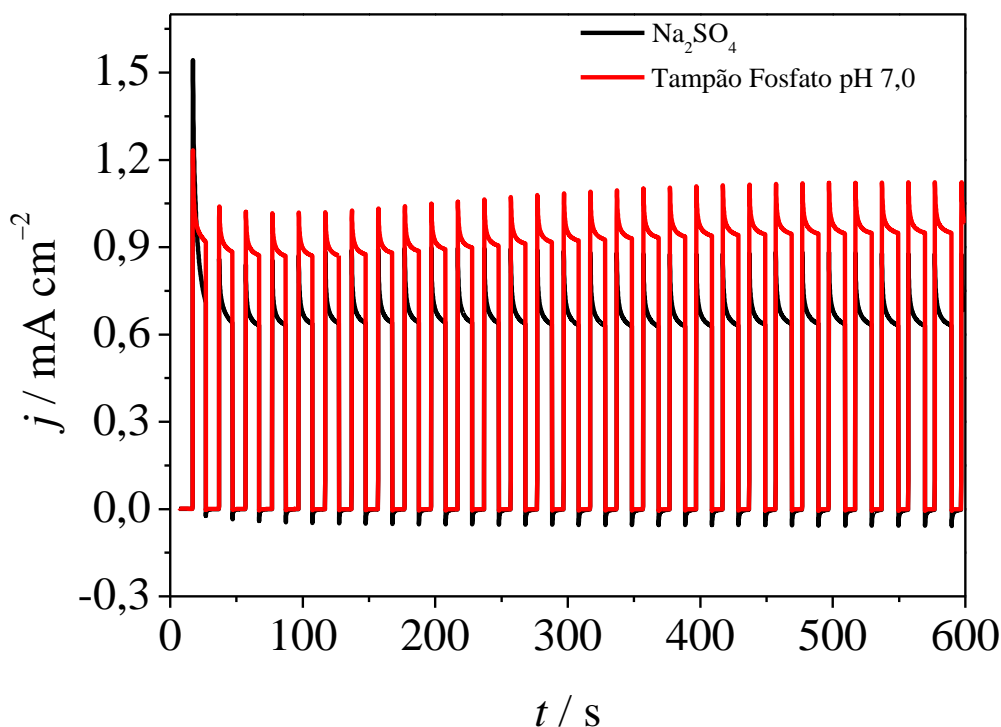


FIGURA 4.10 - Cronoamperograma do fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub> aplicando o potencial + 0,8 V por 10 minutos, irradiado com o *LED white cool*, para os eletrólitos suporte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (-) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) (-).

Para a resposta do eletrodo no eletrólito suporte de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pode ser observado na FIGURA 4.10, que o primeiro sinal de corrente apresenta a maior intensidade em no tempo próximo à 16 s. Este é momento em que o *LED* está aceso (momento *on*). A faixa de corrente amostrada apresenta um valor máximo de 1,54 mA. Após 10 segundos de irradiação ( $t = 26$  s), ou seja, ao final dos 10 segundos da primeira iluminação o sistema apresentou uma queda de aproximadamente 53,6 % do sinal, isto é, a corrente foi amostrada em 0,714 mA. Passado este tempo o sistema de irradiação é desligado automaticamente (momento *off*) e a corrente do sistema decai até zero. O sistema de *LED* é novamente aceso e a corrente volta a subir rapidamente, até atingir o máximo. Estes processos de aumento da corrente observados no cronoamperograma, é caracterizado como a

excitação eletrônica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, no material semicondutor do fotoanodo.

Analisando-se os resultados obtidos para o tampão fosfato pH 7,0, a maior intensidade de corrente (momento *on*) foi de 1,23 mA para  $t = 16$  s e o mínimo de 0,919 mA em  $t = 26$  s, ou seja, o sistema apresentou uma queda de aproximadamente 25,3 % ao final dos primeiros 10 segundos de iluminação, correspondendo a uma queda menor quando comparado com a queda para o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Além disso, a fotocorrente obtida para o tampão fosfato pH 7,0 foi maior do que a fotocorrente para o eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  quando os sinais ficaram constantes e distintos do primeiro, sendo assim o tampão fosfato pH 7,0 foi selecionado para estudos posteriores. Vale a pena ressaltar que, com o decorrer do tempo de medida, a queda de corrente tende a ser menor, essa queda é atribuída à possível recombinação dos pares elétron/buraco, ou seja, no primeiro sinal obtido há uma menor taxa de recombinação enquanto nos sinais posteriores há uma menor perda que pode ser devido ao equilíbrio adquirido pelo sistema ao decorrer do tempo.

#### 4.2.2 - Estudo de pH para o fotoanodo de FTO/ $\text{BiVO}_4$

Após avaliar a resposta fotoeletroquímica do fotoanodo FTO/ $\text{BiVO}_4$  sob diferentes eletrólitos suporte, foi estudado a resposta do eletrodo frente a variação da concentração hidrogeniônica (pH), utilizando solução tampão fosfato de concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , e o pH foi variado de pH = 2,0 até pH = 10,0. Este estudo foi realizado para verificar a influência do pH na fotoativação do material, como pode ser observado na FIGURA 4.11.

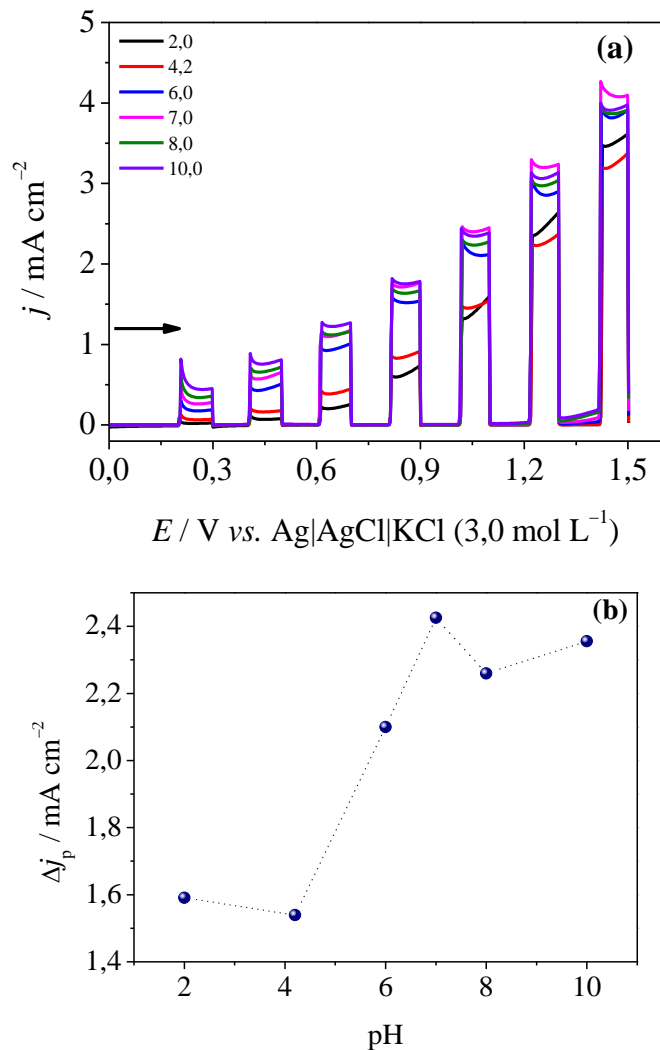


FIGURA 4.11 - Voltamogramas lineares para FTO/BiVO<sub>4</sub> nos diferentes pHs (2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0) irradiado com o *LED white cool* (a) e  $\Delta I_p$  vs. pH (b).  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Observando-se os resultados obtidos na FIGURA 4.11a, é possível verificar que as soluções ácidas apresentaram menores respostas fotoeletroquímica quando comparadas com as outras soluções, uma possível explicação para esta observação é a alta concentração de íons H<sup>+</sup> presentes no meio, que podem competir com os íons fotogerados ou espécies intermediárias na superfície do fotoanodo, reduzindo assim a resposta fotoeletroquímica. Para valores de pH acima de 4,0 foi observado um aumento da fotocorrente e o maior valor de fotocorrente obtido foi para o

tampão fosfato pH 7,0. Já para soluções básicas, ou seja, para valores de pH maiores que 7,0 houve uma queda da fotocorrente, como pode ser observado no gráfico plotado da  $\Delta I_p$  vs. pH da FIGURA 4.11b. Isso pode ser explicado pela formação de camadas passivas na superfície do fotoanodo e a competição desses íons com os íons fotogerados reduzem a eficiência da resposta fotoeletroquímica. Essas camadas passivas bloqueiam a transferência de elétrons e os íons  $\text{OH}^-$  (meio alcalino), reagem com as espécies fotogeradas, diminuindo a disponibilidade de íons para participar dos processos fotoeletroquímicos, resultando na diminuição na geração de corrente fotoeletroquímica. No entanto, é importante lembrar que esses efeitos podem depender da composição específica do fotoanodo, das espécies envolvidas e das condições experimentais.

O eletrólito suporte, tampão fosfato pH 7,0, apresentou um aumento gradativo da intensidade de fotocorrente à medida que potencial é elevado, indicando assim que no meio químico promissor para degradação está ocorrendo um processo diferente em potencial acima de + 0,8 V, que pode ser atribuído a reação de quebra da molécula de água. Assim, o pH selecionado para estudos posteriores foi tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0, pois este apresentou a melhor condição para a fotoeletrocatalise. Uma possível explicação seria a formação de defeitos na superfície material que causa um aumento da energia de ativação para fotoindução dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. A escolha do eletrólito suporte e pH é importante para não eliminar os possíveis sítios ativos na superfície do material, que são determinantes para catalisar ou gerar mais espécies oxidativas aumentando assim a quantidade de espécies que podem ser oxidadas.

### 4.3- Estudo eletroquímico da modificação do FTO/BiVO<sub>4</sub>

Após o preparo dos filmes de vanadato de bismuto e do composto de vanadato de bismuto com óxido de cobre, seguido de tratamento térmico e eletrodeposição de fosfato de prata, foram obtidos os fotoanodos nas configurações FTO/BiVO<sub>4</sub>, FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO, FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Em seguida, foi avaliado o perfil eletroquímico das diferentes modificações empregando o método de voltametria de varredura linear variando-se o potencial de 0,0 a +1,5 V, com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> no eletrólito suporte tampão fosfato pH 7,0, como pode-se observado na FIGURA 4.12.

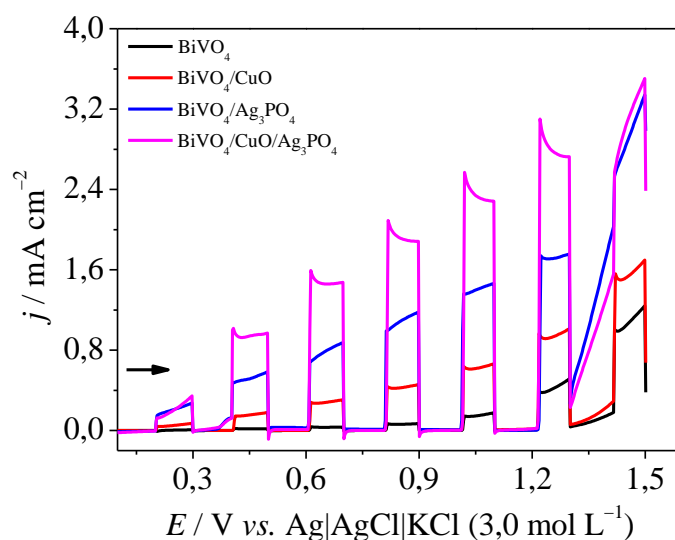


FIGURA 4.12 - Voltamogramas lineares para as configurações FTO/BiVO<sub>4</sub> (—), FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO (—), FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (—) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (—) em tampão fosfato pH 7,0. Iluminação do sistema *on/off* com LED *white cool* e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

A FIGURA 4.13, apresenta um *zoom* da FIGURA 4.12, em que se pode verificar a ocorrência de um processo reacional que pode ser atribuído a evolução de oxigênio no meio, proveniente da quebra homolítica da água. Além disso, para os fotoanodos de FTO/BiVO<sub>4</sub> modificados com

CuO, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> houve uma melhora significativa na resposta da densidade de fotocorrente gerada. No valor de potencial de aproximadamente +0,8 V a variação de densidade de corrente coletada ( $\Delta j$ ) para FTO/BiVO<sub>4</sub>, FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi de 0,0604; 0,428; 0,981 e 2,08 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. O fotoanodo com configuração FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentou um aumento de aproximadamente 34 vezes os valores de intensidade da densidade de fotocorrente gerada quando comparado com o fotoanodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>.

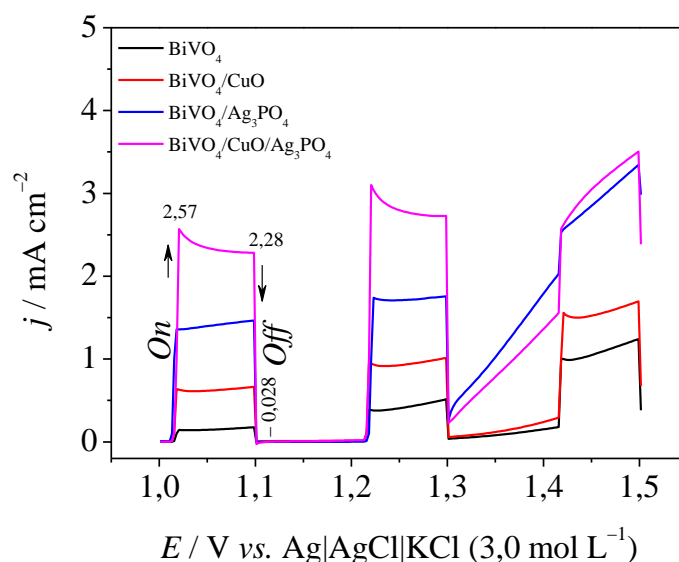


FIGURA 4.13 - Voltamogramas lineares para as configurações FTO/BiVO<sub>4</sub> (—), FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO (—), FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (—) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (—) em tampão fosfato pH 7,0 com destaque para os potenciais acima de + 1,0 V. Iluminação do sistema *on/off* com LED *white cool* e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

A atividade fotocatalítica dos eletrodos foi avaliada por medidas eletroquímicas na presença e ausência de luz. Os voltamogramas foram obtidos em tampão fosfato pH 7,0 empregando a voltametria linear com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  no intervalo de potencial de 0,0 a 1,5



V, e como fonte de irradiação foi utilizado o *LED white cool*. O comportamento de cada filme pode ser observado na FIGURA 4.14.

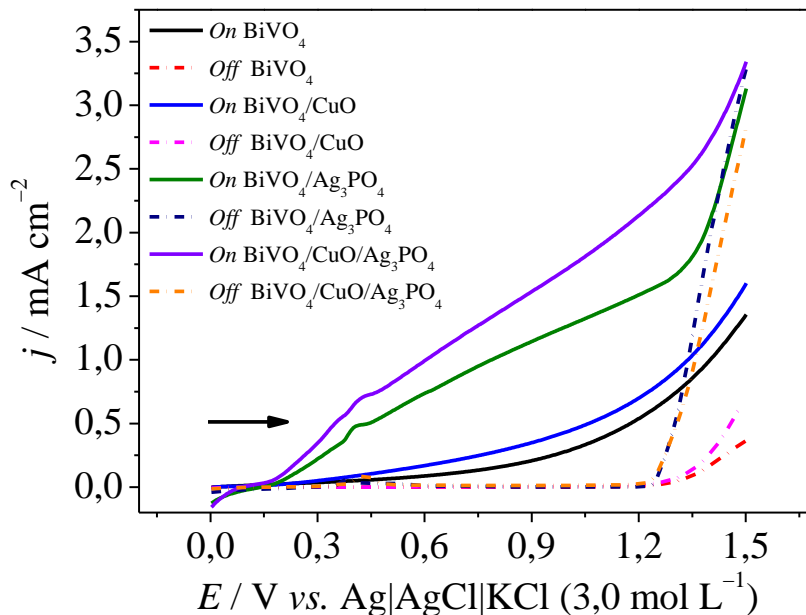
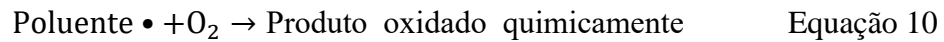
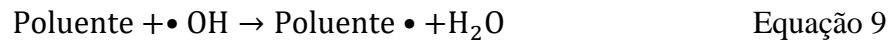
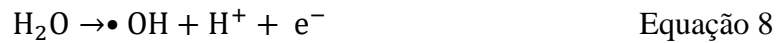
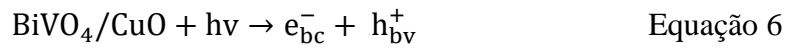


FIGURA 4.14 - Voltamogramas lineares para as configurações FTO/BiVO<sub>4</sub> (—), FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO (—), FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (—) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (—) em tampão fosfato pH 7,0 com destaque para os potenciais acima de + 1,0 V. Iluminação do sistema *on/off* com *LED White cool* e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Maiores valores de fotocorrente foram observados para os filmes com a presença de fosfato de prata quando comparado ao filme de BiVO<sub>4</sub> puro. O fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi o que apresentou a maior resposta de fotocorrente. Além disso, vale a pena ressaltar que a atividade fotocatalítica para os fotoanodos com Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tiveram o potencial *onset* deslocados para potenciais menores, iniciando em aproximadamente +0,15 V e variando até + 1,25 V, indicando assim uma redução no sobrepotencial para início do processo de oxidação da água e requisitando menor energia.

Um fenômeno observado foi que a densidade de corrente aumentou em potenciais acima de +1,2 V quando o sistema estava no modo escuro (*off*). Esse aumento pode ser atribuído à presença de gás oxigênio proveniente da quebra da molécula de água.

Deste modo, o material pode ser considerado um bom candidato para a produção de radicais hidroxilas, como discutido previamente por PRADO *et al.*<sup>216</sup>. As reações de interesse que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, podem ser descritas da seguinte maneira:



Em uma heterojunção do tipo *p-n* os elétrons semicondutores do tipo *n* têm tendência a se difundir através da interface *p-n* para o semicondutor do tipo *p* antes que a luz seja irradiada, deixando uma espécie de carga positiva. Entretanto, os buracos do semicondutor do tipo *p* ( $h^+$ ) têm a tendência de se difundir no semicondutor do tipo *n*, deixando uma espécie de carga negativa para trás. Deste modo,  $e^-$  e  $h^+$  continuarão a se difundir até que o equilíbrio do nível Fermi do sistema seja alcançado. Como resultado, nas proximidades do contato *p-n*, um campo elétrico interno é produzido. Sob a influência do campo elétrico interno, os  $e^-$  fotogerados migrarão para a BC do semicondutor do tipo *n* e  $h^+$  fotogerados no semicondutor do tipo *n* migrarão para a BV do semicondutor tipo *p*, resultando em uma separação

espacial e em uma vida útil prolongada para as cargas. A equação representa os elétrons fotogerados na BC,  $e_{bc}^-$ , e buracos na BV,  $h_{bv}^+$  (Equação 6). Os radicais hidroxila e cátion de hidrogênio são produzidos como resultado da oxidação direta das moléculas de água que são adsorvidas na superfície do semiconductor, o que é facilitado pelos buracos na BC do CuO (Equação 7). A geração de radicais hidroxila, prótons ( $H^+$ ) e elétrons ocorrem concomitantemente com o processo quebra da molécula de água quando o fotoanodo opera com potencial regulado (Equação 8).

Quando o eletrodo é polarizado em um determinado valor de potencial, os radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) podem atuar de duas formas diferentes para oxidar a molécula do poluente, conforme apresentado nas equações 9 e 5, respectivamente. Na primeira, uma espécie radicalar (molécula $\bullet$ ) é formada após a reação do  $\bullet OH$  com a molécula alvo. Na outra forma, o radical formado, reage com o  $O_2$ , para a formação do produto oxidado. Sendo assim, vale ressaltar que as reações destacadas são para  $BiVO_4/CuO$  que são promovidas com maior eficiência quando são modificadas com  $Ag_3PO_4$ . Portanto, pode-se dizer que o  $Ag_3PO_4$  atua como fotocatalisador no sistema. Deste modo, foram estudados diversos parâmetros que podem influenciar na resposta da magnitude corrente para o fotoanodo de  $FTO/BiVO_4/CuO/Ag_3PO_4$ , uma vez que devido as observações dos processos descritos o material pode ser bom um bom candidato para a produção de radicais hidroxilas e conseqüentemente poderá ser empregado para utilização na degradação de compostos orgânicos.

A intensidade da fotocorrente pode ser alterada por diversos fatores, como por exemplo, intensidade da luz, eletrólito suporte, pH da solução, concentração dos aditivos, dentre outros. Neste contexto, foi estudado a porcentagem de CuO adicionado na síntese do fotoanodo  $FTO/BiVO_4/CuO$  e  $FTO/BiVO_4/CuO/Ag_3PO_4$  a fim de avaliar a magnitude da densidade de fotocorrente.

Na FIGURA 4.15 a) e b) são apresentados os voltamogramas lineares obtidos para as diferentes porcentagens em massa de CuO (10, 20, 30 e 40%) para FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a fim de verificar a influência da quantidade de CuO na construção do fotoanodo. A FIGURA 4.15 c) mostra um gráfico de comparação dos valores das variações das densidades de fotocorrentes obtidas em função da porcentagem de óxido de cobre para os diferentes fotoanodos. Como pode ser observado a intensidade da fotocorrente diminui ao aumentar a porcentagem de CuO na composição da dispersão de BiVO<sub>4</sub>/CuO. Entretanto, ao avaliar a porcentagem em massa de CuO juntamente com a eletrodeposição de Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, há uma maior intensidade de corrente para as porcentagens de 20 e 30% de CuO. Indicando assim, que o fotocatalisador pode interagir com o CuO. Sendo assim, optou-se por utilizar 20% de CuO para a configuração do fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

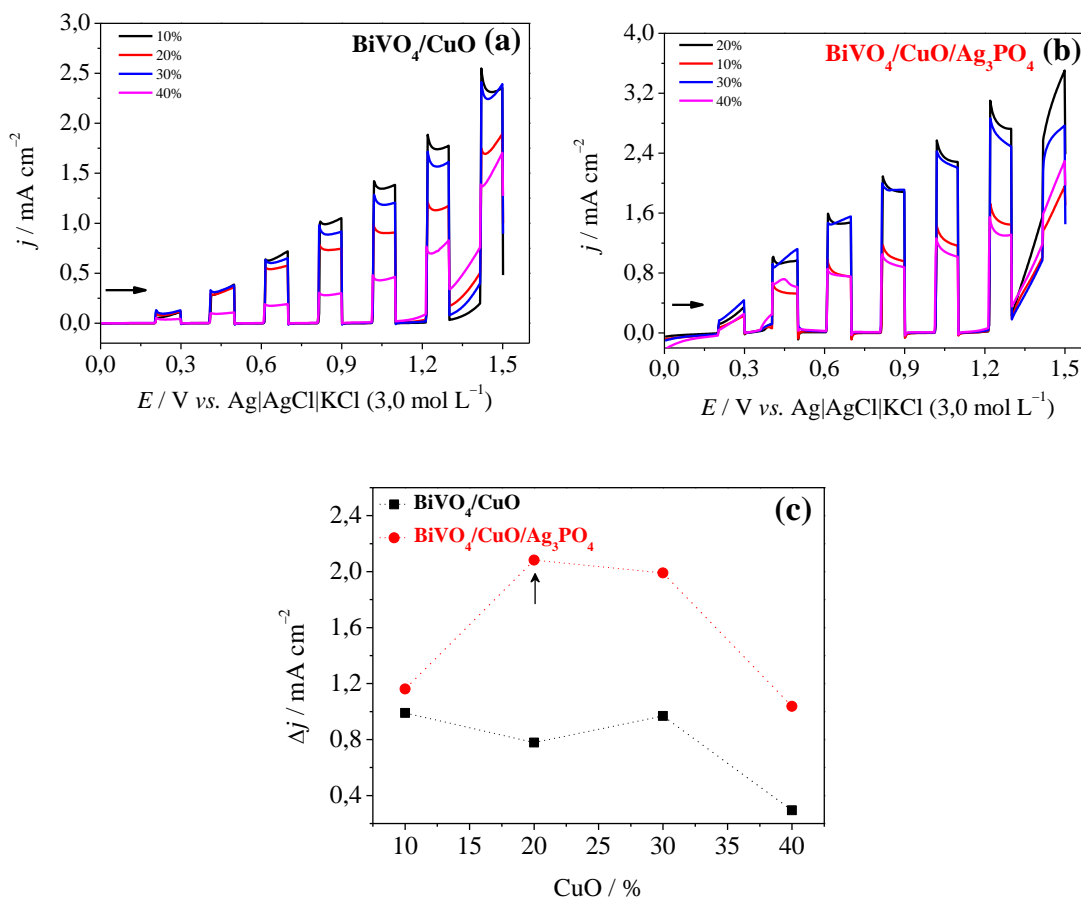


FIGURA 4.15 - Voltamogramas lineares para os filmes de FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO (a) e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b) em tampão fosfato pH 7,0 variando-se a porcentagem de CuO. Comparação da  $\Delta j$  (mA cm<sup>-2</sup>) vs. CuO (%) para ambos os materiais. Iluminação do sistema *on/off* com *LED White cool* e  $v = 50$  mV s<sup>-1</sup>.

#### 4.3.1 - Estudo de iluminação dos fotoanodos na região do visível

Para verificar qual melhor a banda de absorção na região do visível, ou seja, qual o melhor comprimento de onda de absorção e distância entre o LED e a célula eletroquímica para o FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foram realizados estudos de absorção de fótons em dez comprimentos de onda diferentes. As medidas foram realizadas em tampão fosfato pH 7,0 utilizando-se a voltametria linear. Os voltamogramas lineares para distância

de 1,5 cm entre o LED e a célula eletroquímica são apresentados na FIGURA 4.16.

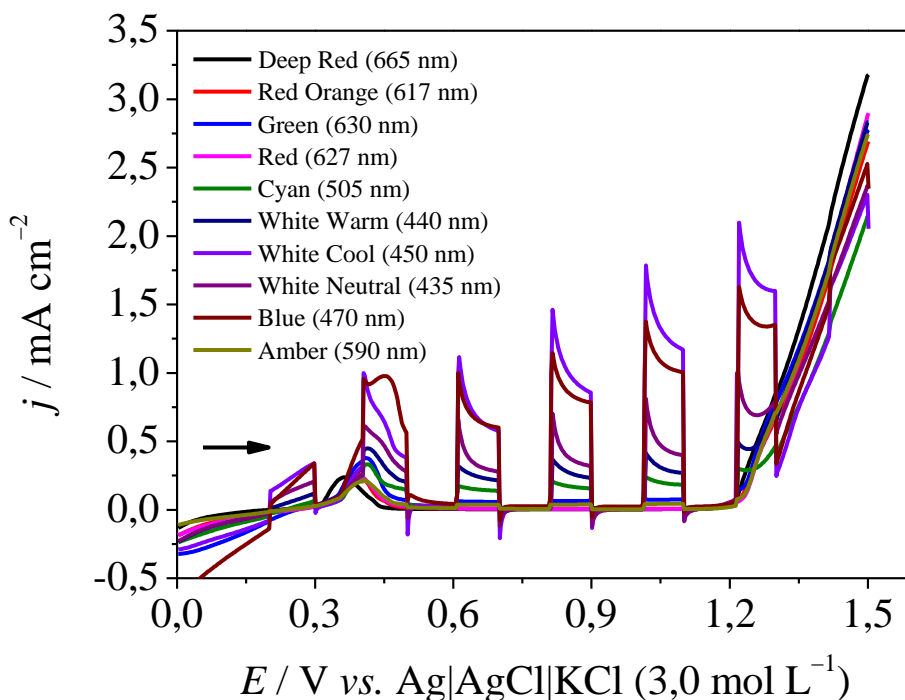


FIGURA 4.16 - Voltamogramas lineares para o filme de  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  em tampão fosfato pH 7,0 variando-se os LEDs. Iluminação do sistema *on/off* e  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

A potência de cada LED varia de acordo com a intensidade luminosa 0,7 Watts/Ampère. Este valor de potência pode ser variado alterando a tensão aplicada entre 100 mV a 700 mV, mas nesse caso aplicou-se 700 mV para todos que correspondem aos valores máximos de potência de cada diodo. Os LEDs: *dark red* (156,6 lm, 1,7 W), *red* (306 lm, 3,4 W), *red orange* (366 lm, 4,1 W), *green* (369 lm, 4,1 W) e *amber* (396 lm, 4,4 W) não apresentaram sinal de magnitude de corrente, somente um sinal em aproximadamente +0,4 V que pode ser referente a oxidação da prata<sup>220</sup>. Dentro deste contexto, o estudo revela que quando a luz é incidida no fotoanodo  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  a energia não é suficiente para superar

o *band gap* ( $h\nu < E_g$ ), ou seja, não há excitação eletrônica, onde os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução. Já para os LEDs *White warm* (435 lm, 4,8 W), *White neutral* (690 lm, 7,6 W), *White cool* (540 lm, 6,0 W), *blue* (174 lm, 1,9 W) e *cyan* (360 lm, 4,0 W), estes apresentaram as maiores magnitudes de densidade de correntes na menor distância estudada (1,5 cm), apresentadas na Tabela 4.2. O vanadato de bismuto absorve no comprimento de onda de 516 nm<sup>126</sup>. Após a modificação do material é possível pré-definir à faixa de comprimento de onda ampliada que o material absorve luz.  $\lambda$

TABELA 4.2 - Variação da magnitude de fotocorrente para diferentes comprimentos de onda dos LEDs com distância de 1,5 centímetros.

LED	Potência (W)	Comprimento de Onda (nm)	Variação da densidade de fotocorrente ( $j/\text{mA cm}^{-2}$ )
<i>White warm</i>	4,8	440	0,358
<i>White neutral</i>	7,6	435	0,693
<i>White cool</i>	6,0	450	1,45
<i>Blue</i>	1,9	470	1,12
<i>Cyan</i>	4,0	505	0,198

A FIGURA 4.17, apresentam resposta de fotocorrente no sistema e a densidade de fotocorrente *vs.* comprimento de onda dos LEDs. Nesta curva de tendência dos LEDs observa-se claramente a faixa de 435 nm – 505 nm apresentaram o melhor desempenho optoeletrônico, sendo que o LED *White cool* apresentou uma maior magnitude na intensidade de fotocorrente. Este fator indica que o material teve uma diminuição da absorção de 516 nm para 450 nm, mas que ainda pode absorver energia da radiação solar e/ou artificial na região do visível, deste modo o LED *White cool* foi selecionado para os estudos posteriores.

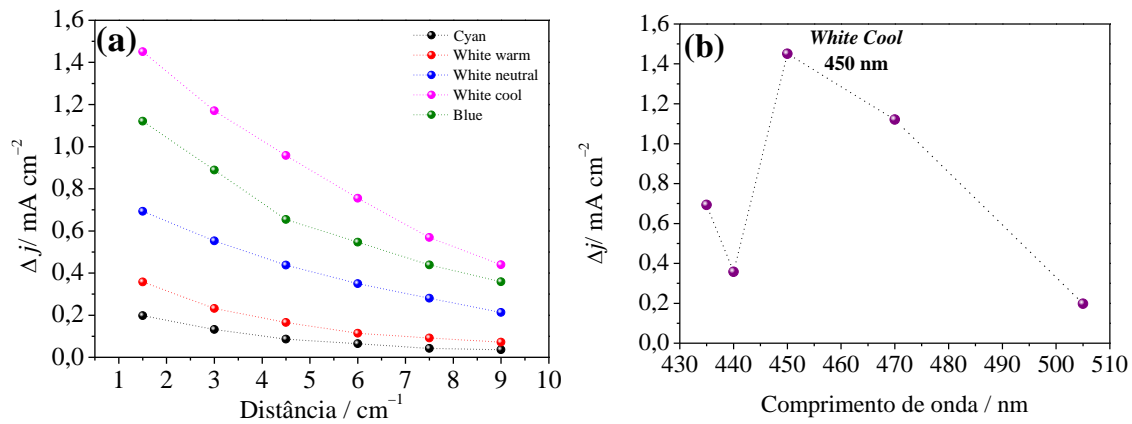


FIGURA 4.17 - Linhas de tendência das densidades de fotocorrentes obtidas por voltametria linear para a variação da densidade de magnitude de fotocorrentes vs. distância (a) variação da densidade de magnitude de fotocorrentes vs. comprimento de onda com distância fixa em 1,5 cm.

### 4.3.2 - Estimativa do band gap por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa foi empregada para caracterização óptica dos filmes FTO/BiVO<sub>4</sub>, FTO/CuO, FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a fim de estimar as faixas energéticas de *band gap* ( $E_g$ ) e identificar as principais bandas de absorção. A partir dos espectros obtidos apresentados na FIGURA 4.18, foi possível calcular os valores de  $E_g$  para cada material aplicando-se o método de Tauc empregando-se a equação 11<sup>221</sup>:

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A (h\nu - E_g) \quad \text{Equação 11}$$

Onde,  $h\nu$  = energia de um fóton,  $\alpha$  = coeficiente de absorção,  $A$  = constante de proporcionalidade,  $E_g$  = *band gap* óptico e  $n$  está relacionado ao tipo de transição eletrônica do material, do qual pode assumir os 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.

Em seguida, empregando-se a equação de KUBELKA-MUNK foi possível obter o espectro de reflectância difusa<sup>221</sup>.

$$(hvF(R_{\infty}))^{1/n} = A (hv - Eg) \quad \text{Equação 12}$$

Onde,  $F(R_{\infty})$  é equivalente ao  $\alpha$  da Equação 11. Na literatura são reportados que para os materiais de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  pode-se assumir uma transição direta permitida  $n = 1/2$ . O termo da função de Kubelka-Munk,  $F(R_{\infty})$  equivalente a  $\alpha$ , foi obtido plotado o gráfico, que possui no eixo y a escala de valores que corresponde a função do coeficiente de absorção e no eixo x a variação dos valores de energia, calculados através da correlação de  $hv$ , como descrito:

$$hv \text{ (eV)} = hc/\lambda = 4,135 \times 10^{-15} \text{ eV s} \times 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}/\lambda \quad \text{Equação 13}$$

onde  $\lambda$  variou de 800 a 350 nm.

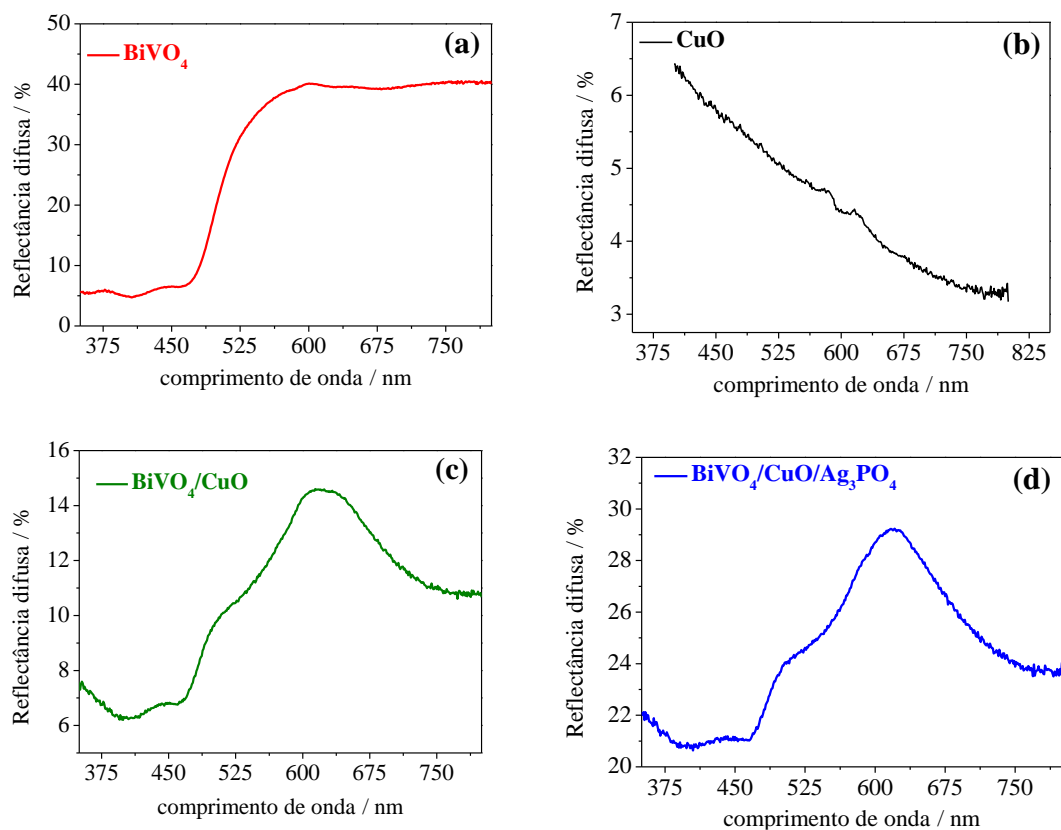


FIGURA 4.18 - Espectro de reflectância difusa para o filme de  $\text{BiVO}_4$  (a),  $\text{CuO}$  (b),  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  (c) e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (d) na região do UV-vis de 350 a 800 nm.

Deste modo, a estimativa dos valores de *band gap* para a banda de condução de cada material na região do visível é apresentada na FIGURA 4.19. Onde, foram traçadas retas de extrapolação paralelas aos eixos de *xy* no ponto de intersecção.

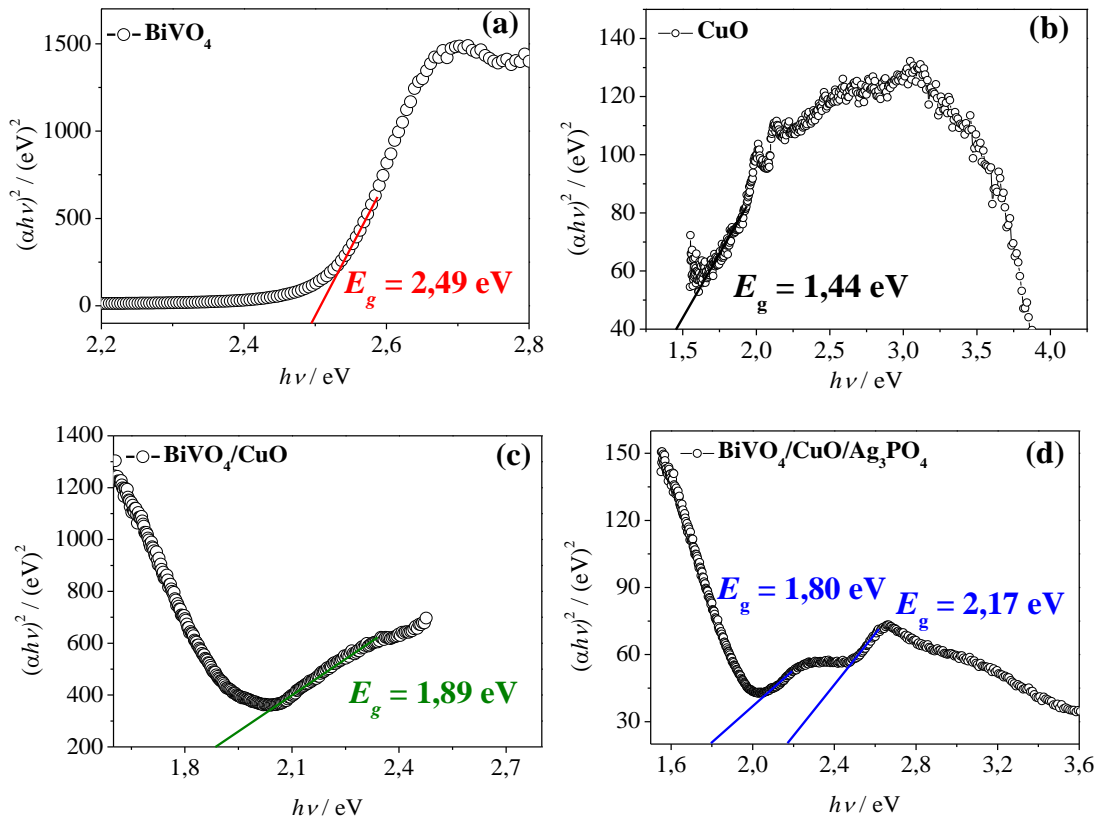


FIGURA 4.19 - Gráfico de Tauc obtidos a partir do espectro de reflectância difusa e aplicação da função de Kubelka-Munk, onde a extrapolação para o eixo  $x$  é o valor do *band gap* indireto para  $\text{BiVO}_4$  (a),  $\text{CuO}$  (b),  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  (c) e  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (d).

Para o  $\text{BiVO}_4$  empregado neste trabalho, o valor estimado foi de  $E_g = 2,49$  eV. Este valor confirma o  $\text{BiVO}_4$  de estrutura monoclinica com absorção em torno de 516 nm, que favorece absorção de energia solar na região do visível. O valor estimado do *band gap* para o material  $\text{CuO}$  foi de  $E_g = 1,44$  eV, um valor menor quando comparado ao *band gap* do  $\text{BiVO}_4$ , ou seja, antes do contato do semiconductor  $\text{CuO}$  tipo  $p$  com o semiconductor do tipo  $n$   $\text{BiVO}_4$ , a banda de condução do  $\text{CuO}$  é menor que do  $\text{BiVO}_4$  e o nível de Fermi do  $\text{CuO}$  (quase-nível de Fermi relatado na literatura +0,60 V<sup>222,223</sup>) também é menor que do  $\text{BiVO}_4$ .

Após o processo de heterojunção dos semicondutores  $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$ , ou seja do tipo  $p-n$ , ocasiona um aumento do nível de Fermi do

CuO e uma diminuição do nível de Fermi do BiVO<sub>4</sub> (valores relatados na literatura em aproximadamente -0,30 V<sup>223,224</sup>) até que um equilíbrio seja alcançado<sup>216</sup>. Isto pode ser observado pelo valor estimado do *band gap* do BiVO<sub>4</sub>/CuO que foi de  $E_g = 1,89$  eV. Tal resultado é proveniente da subida ou descida dos níveis de Fermi, onde a faixa de energia do CuO é levantada enquanto a faixa de energia do BiVO<sub>4</sub> é abaixada, como resultado, a banda de condução do CuO é superior do BiVO<sub>4</sub>, colaborando para a formação da heretojunção *p-n* na interface dos materiais. Deste modo, um campo elétrico interno e equilíbrio termodinâmico é estabelecido e tanto o semiconductor do tipo *n* quanto o semiconductor do tipo *p* que podem ser excitados para a geração de pares elétron/buraco sob a irradiação de luz visível. O resultado obtido para este estudo é condizente com alguns trabalhos relatados na literatura<sup>216,218</sup>. Um esquema da posição da energia de banda é proposto na FIGURA 4.20.

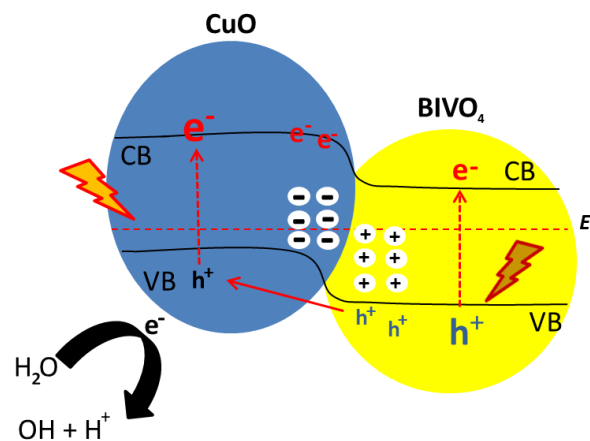


FIGURA 4.20 - Esquema da posição de energia de bandas. Adaptado de PRADO *et al.*<sup>216</sup>.

Por fim, na FIGURA 4.19d foi estimado o *band gap* para o material BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, onde pode-se observar pelo gráfico de Tauc obtido a presença de dois *band gaps*,  $E_g = 1,80$  eV e  $E_g = 2,17$  eV, onde os dois valores estimados podem ser atribuídos ao *band gap* do BiVO<sub>4</sub>/CuO e

$\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , respectivamente. Esses valores estão em concordância com os valores encontrados na literatura para as heteroestruturas dos materiais descritos<sup>166,216-219</sup>. Nenhum trabalho até o presente momento foi descrito para a configuração do fotoanodo  $\text{FTO}/\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , sendo assim, uma possível explicação para a observação de dois *band gaps* para este material híbrido é presença de duas possíveis heteroestruturas como mencionado anteriormente. Como o *band gap* para o  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  é em torno de 2,4 a 2,7 eV e para o  $\text{BiVO}_4$  estimado neste trabalho é de 2,49 eV. Ao formar a junção entre os materiais um campo elétrico pode ser formado entre as interfaces dos materiais acelerando os elétrons e buracos se moverem em direções reversas até que um equilíbrio termodinâmico seja estabelecido. O elétron foto-gerado no  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  é transferido para o  $\text{BiVO}_4$  e depois para o cátodo através do circuito externo; os buracos fotogerados no  $\text{BiVO}_4$  são transferidos para a banda de valência do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , reduzindo assim a recombinação dos pares de elétron-buraco fotogerados. Os buracos fotogerados podem gerar radicais  $\text{OH}^\cdot$  que possuem forte capacidade de oxidação. Os próprios buracos fotogerados também podem degradar compostos orgânicos de forma eficiente. Um esquema da heterojunção de  $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  é ilustrado na FIGURA 4.21.

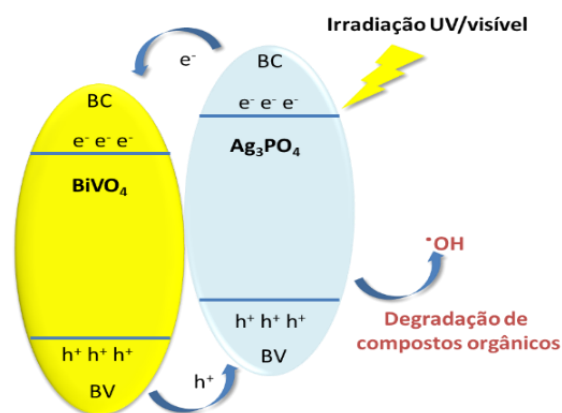


FIGURA 4.21 - Esquema da posição de energia de bandas. Adaptado de CAO *et al.*<sup>219</sup>.

### 4.3.3 - Efeito do eletrólito suporte e pH sobre FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

O efeito do eletrólito suporte e pH na resposta fotoeletroquímica do FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foram avaliados, uma vez que foi realizada a modificação do vanadato de bismuto. Primeiramente, foi realizado o estudo de eletrólito suporte para avaliar a influência de diferentes ânions na fotoativação do material BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> utilizando um sistema *on/off* (com *LED White cool*) empregando a técnica de voltametria linear e variando-se os eletrólitos suporte: sulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, perclorato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, tampão boráx 0,05 mol L<sup>-1</sup>, e cloreto de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Na FIGURA 4.22 são apresentados os voltamogramas obtidos.

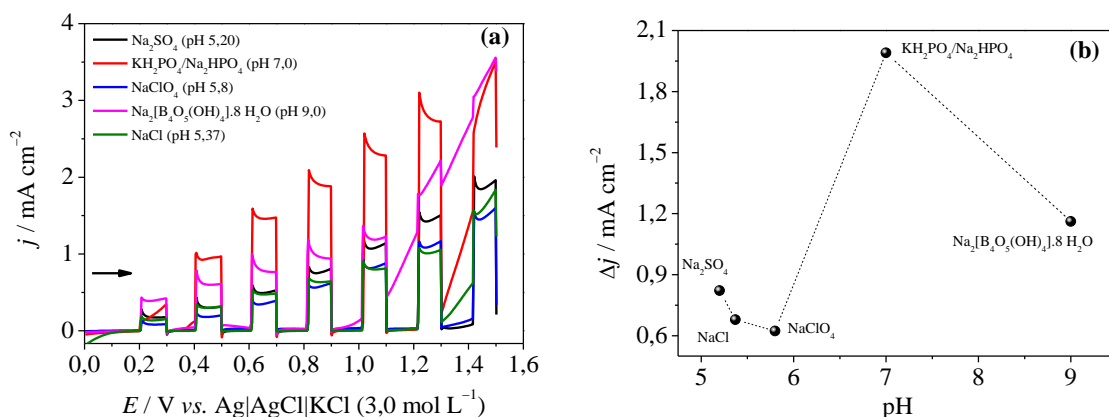


FIGURA 4.22 - Voltamogramas lineares para o fotoanodo BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em diferentes eletrólitos suporte: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (—), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (—), NaClO<sub>4</sub> (—), Na<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>].8H<sub>2</sub>O (—) e NaCl (—) (a) e variação da densidade de fotocorrente dos eletrólitos suporte *versus* pH (b). Iluminação do sistema *on/off* com *LED White cool* e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Observando-se os voltamogramas apresentados FIGURA 4.22 verifica-se que a solução de tampão fosfato pH 7,0 (0,1 mol L<sup>-1</sup>) apresentou maiores magnitudes de densidade de fotocorrente quando comparadas as

outras soluções. A fotocorrente apresenta um aumento gradativo à medida que a varredura de potencial aumenta, indicando ser o meio químico mais promissor para a degradação, pois quando o sinal aumenta como mostrado no voltamograma (linha vermelha na FIGURA 4.22), indica que está ocorrendo um processo distinto após + 0,8 V, que é atribuído a reação da quebra da molécula de água resultando na formação de radicais hidroxilas, elétrons e prótons. Vale a pena ressaltar o resultado obtido para o tampão borato pH 9,0 apresentou um perfil instável quando submetido a um campo elétrico no sistema e menor região fotocatalítica. Esta instabilidade pode estar diretamente relacionada com a má formação de buracos, ou seja, se não houver uma boa separação de cargas, os buracos podem se recombinar rapidamente com elétrons, reduzindo a eficiência do processo de oxidação da água. Além disso, a adsorção da molécula na superfície do material do fotoanodo pode criar obstáculos para a oxidação da molécula de água. Se as moléculas adsorvidas ocuparem sítios ativos da superfície, elas podem bloquear o acesso da água a esses sítios, impedindo a oxidação eficiente da molécula de água. Além disso, as moléculas adsorvidas podem interagir com os buracos gerados durante o processo fotoeletroquímico, dificultando a reação com a água e diminuindo a taxa de oxidação<sup>106,225</sup>.

O estudo do eletrólito é de extrema importância, uma vez que a resposta depende da carga formal do semicondutor para impedir adsorção ou inativação de sítios catalíticos por estas moléculas.

Além disso, a fim de avaliar influência da concentração hidrogeniônica na resposta fotoeletroquímica do fotoanodo, estudou-se o efeito do pH sobre o fotoanodo de FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, onde os voltamogramas são apresentados na FIGURA 4.23. Pode-se verificar que houve um aumento da densidade de corrente conforme os valores de pH aumentaram até pH 7,09, entretanto para pH igual e maiores que pH 8,0 as densidades de correntes decresceram. Deste modo, o pH 7,09 foi selecionado

para estudos posteriores, uma vez que apresentou maiores densidades de correntes.

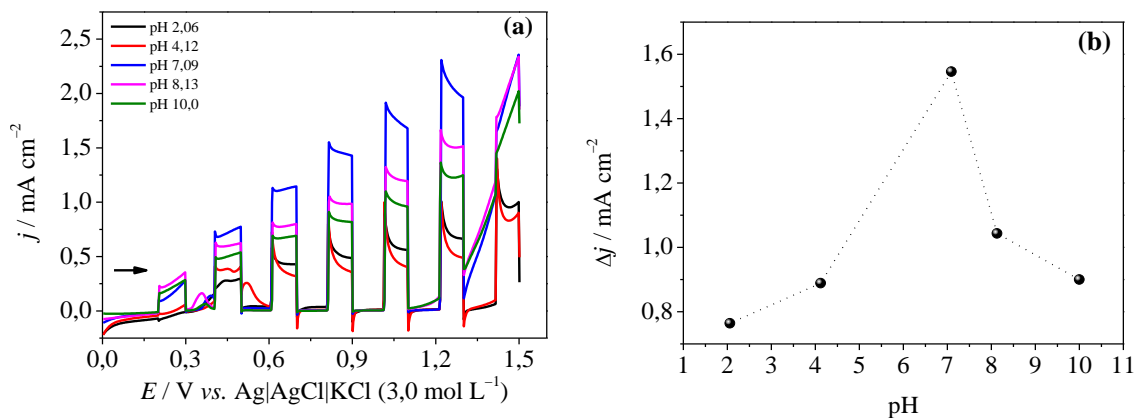


FIGURA 4.23 - Voltamogramas lineares obtidos para FTO/ $BiVO_4$ / $CuO$ / $Ag_3PO_4$  em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,09) com diferentes valores de pH (a) e relação da variação da densidade de fotocorrente vs. pH (b). Iluminação do sistema *on/off* com LED branca fria e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.3.4 - Efeito do tempo e potencial de eletrodeposição do $Ag_3PO_4$

Uma vez que o tempo de eletrodeposição e o potencial de eletrodeposição do  $Ag_3PO_4$  podem interferir diretamente na resposta voltamétrica do fotoanodo, realizou-se o estudo de otimização do tempo e potencial de eletrodeposição do  $Ag_3PO_4$  (FIGURA 4.24 e 4.25).

Nos voltamogramas da FIGURA 4.24 pode-se verificar que as maiores intensidades dos valores de densidade de corrente foram observadas para o tempo de eletrodeposição de 60 s. Em um trabalho reportado por GAO *et al.*<sup>217</sup>, os autores aplicaram um tempo de eletrodeposição menor que centenas de segundos. Neste trabalho as melhores respostas de densidade de fotocorrente foram observadas para menores tempo de eletrodeposição do  $Ag_3PO_4$ . Além disso, pode-se verificar que após o tempo de 60 s a densidade



de corrente decai e tem um aumento em 150 s, entretanto o valor da densidade de corrente ainda é inferior ao tempo de 60 s. Sendo assim, o tempo de eletrodeposição de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  empregado foi de 60 s, pois este apresentou maiores densidades de fotocorrente.

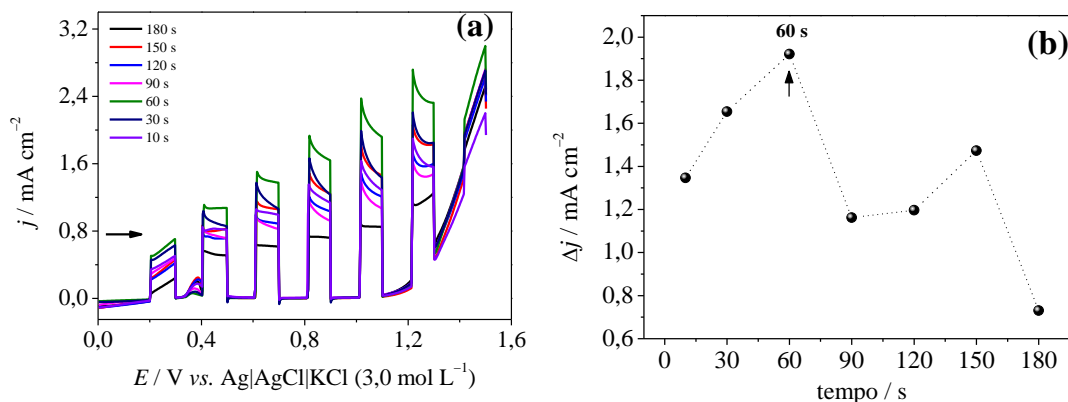


FIGURA 4.24 - Voltamogramas lineares obtidos para diferentes tempos de eletrodeposição do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sobre FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO em solução tampão fosfato 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 7,0) (a) e relação da  $\Delta j$  vs. tempo (b). Iluminação do sistema *on/off* com LED *White cool* e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Após a otimização do tempo de eletrodeposição, estudou-se a influência do potencial de eletrodeposição para o  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Na FIGURA 4.25 são apresentados os voltamogramas obtidos para o potencial aplicado sobre o FTO/ $\text{BiVO}_4$ /CuO. Pode-se observar que para potenciais até +0,2 V houve um aumento da densidade de corrente para o fotoanodo obtido e que para potenciais maiores aplicados, a intensidade da densidade de fotocorrente diminuiu. Desta maneira, o potencial +0,2 V foi selecionado para ser empregado na eletrodeposição de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  e está em concordância com o resultado apresentado por GAO *et al.*<sup>217</sup>.

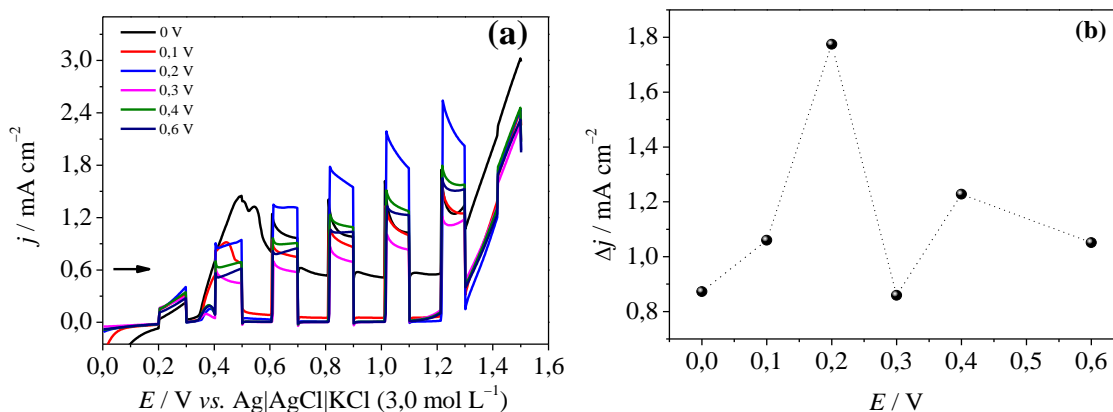


FIGURA 4.25 - Voltamogramas lineares obtidos para diferentes valores de potenciais para eletrodeposição do  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sobre FTO/ $\text{BiVO}_4$ / $\text{CuO}$  em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) (a) e relação da  $\Delta j$  vs. potencial (b). Iluminação do sistema *on/off* com LED branca fria e  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 4.4 - Estudos da degradação do propranolol

### 4.4.1 - Fotólise

A fotólise consiste no processo de degradação da molécula, em meio aquoso, empregando-se somente a incidência de luz. A degradação do propranolol de concentração  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  foi realizada em uma célula fotoeletroquímica em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0). O decaimento foi acompanhado pela técnica de espectroscopia UV-vis monitorando o comprimento de onda 216 nm. Durante 1 hora, foram retiradas alíquotas de 3,0 mL a cada 10 minutos de intervalo.

O processo de oxidação (volume total de 400 mL no reator eletroquímico), da molécula de propranolol teve um decaimento gradativo, conforme apresentado na FIGURA 4.26. Considerando que o sinal inicial ( $t = 0 \text{ min}$ ) foi igual ao sinal obtido para os 10 primeiros minutos de fotólise, pode-se verificar que a reação de oxidação demora um tempo para ser iniciada. Entretanto, a partir de 10 min a reação de oxidação, sob influência de luz UV, segue um perfil de decaimento. No início da reação a absorvância

foi igual a 3,302 e para o tempo de 60 min foi obtido um resultado de 3,001, representando assim uma taxa de aproximadamente 9,0 % no decaimento da concentração.

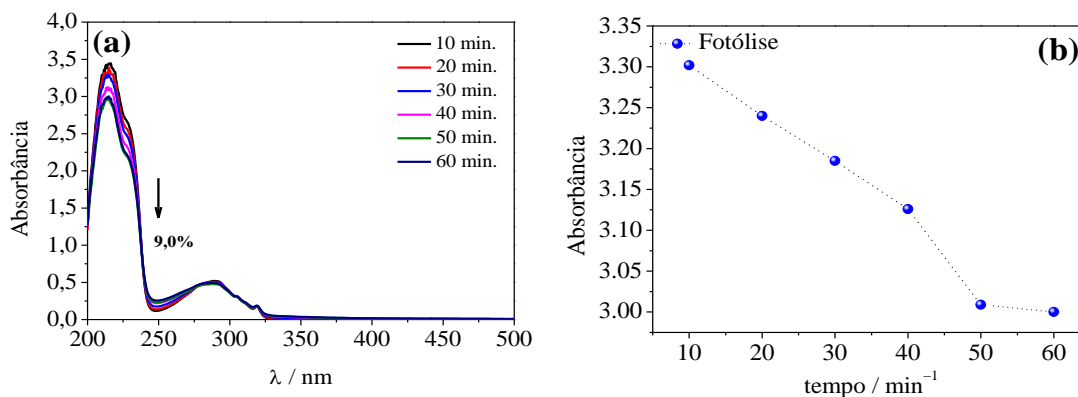


FIGURA 4.26 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol ( $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) durante 60 min sob radiação ultravioleta.

O processo de degradação do propranolol, utilizando somente a luz ultravioleta, foi realizado por um período total de 4 horas, onde na FIGURA 4.27 pode-se observar que houve um decaimento 33,1% da concentração em um total de 4 horas. A radiação absorvida pela molécula promove a excitação dos elétrons e assim é iniciado o processo de degradação e/ou a formação de subprodutos a serem utilizados para degradar a molécula. A fotólise, quando comparada com outros processos de oxidação, como, por exemplo, envolvendo radicais hidroxilas, possui uma baixa eficiência. Sendo assim, buscam-se novas contribuições para atuação de forma conjunta no processo de oxidação, como a utilização de materiais semicondutores para catalisar a reação.

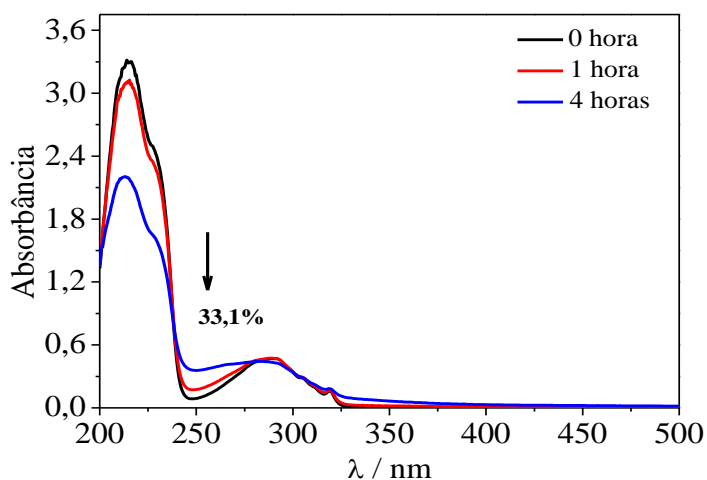


FIGURA 4.27 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) durante 4 horas sob radiação ultravioleta.

#### 4.4.2 - Fotodegradação, Eletrodegradação e Fotoeletrodegradação

A degradação do propranolol foi realizada em uma célula eletroquímica contendo uma solução  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão fosfato (pH 7,0), vale a pena ressaltar que a fotólise foi realizada utilizando uma concentração maior apenas para verificar se o composto degradava na presença de luz, posteriormente, foram realizadas degradações em menores concentrações. A degradação foi estudada empregando-se o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em três tipos de aplicação distintas. Inicialmente, foi estudado somente a influência da luz sobre o sistema (fotocatálise), em seguida, a influência do potencial aplicado (eletrocatalise) e por fim, a ação simultânea desses processos (fotoeletrocatalise) durante quatro horas. O decaimento foi acompanhado pela técnica de espectroscopia UV-vis.

Primeiramente, o fotoanodo BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi submetido à solução contendo  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e exposto à radiação ultravioleta (UVC 280 -100 nm). Durante as quatro horas de degradação, foram coletadas treze alíquotas de 3,0 mL (intercaladas a cada 20 minutos), correspondendo a uma diminuição de 9,75 % do volume inicial. Esse procedimento foi repetido sem

a presença de luz para avaliar a influência do potencial de + 1,4 V e por último na presença de irradiação ultravioleta com aplicação simultânea de potencial, como apresentado na FIGURA 4.28.

Os espectros de decaimento da concentração do propranolol são apresentados na FIGURA 4.28. O processo de oxidação segue um perfil de decaimento basicamente constante a partir de 150 min, sendo que a taxa de degradação maior ocorre nos primeiros 60 min. Ao final de cada degradação do fármaco a absorbância final foi igual a 1,251; 0,928 e 0,835 para fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise, respectivamente, os valores de absorbância inicial e final para cada aplicação estão apresentados na TABELA 4.3. A taxa de degradação empregando os diferentes métodos foram de 37,4; 53,6 e 58,3% para fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise, respectivamente.

TABELA 4.3 - Dados de absorbâncias inicial e final do propranolol usando o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

	<b>Fotocatalise</b>	<b>Eletrocatalise</b>	<b>Fotoeletrocatalise</b>
<b>Inicial</b>	2,000	2,000	2,000
<b>Final</b>	1,251	0,928	0,835

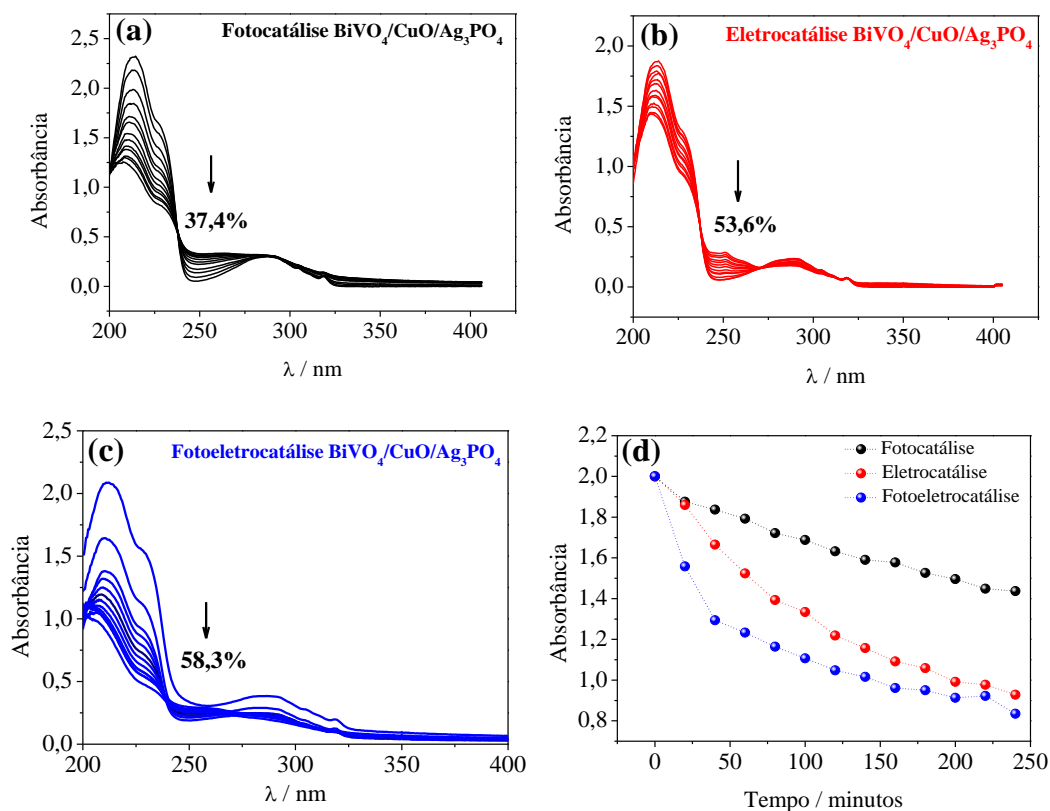


FIGURA 4.28 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  durante quatro horas sob radiação ultravioleta (a), decaimento da concentração do propranolol sob aplicação de + 1,4 V (b), decaimento da concentração de propranolol sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V (c) e comparação das curvas de absorvância para fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise (d) empregando-se o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

A partir dos valores obtidos, pode-se verificar que a remoção do propranolol é baixa, uma vez que se trata um fármaco recalcitrante, ou seja persistente, no meio aquoso. Ao empregar o método de fotoeletrocatalise foi possível degradar aproximadamente 60% do fármaco em relação ao valor inicial em 4 horas de degradação. Deste modo, foi realizado a degradação do fármaco em menores concentrações a fim de avaliar a taxa de decaimento para concentrações menores, uma vez que a concentração média de propranolol em ambientes aquáticos é na ordem de  $5 - 15 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>226</sup>.

O estudo foi realizado da mesma maneira como descrito anteriormente, entretanto utilizando a concentração de propranolol de  $1,25 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Os resultados são apresentados na FIGURA 4.29.

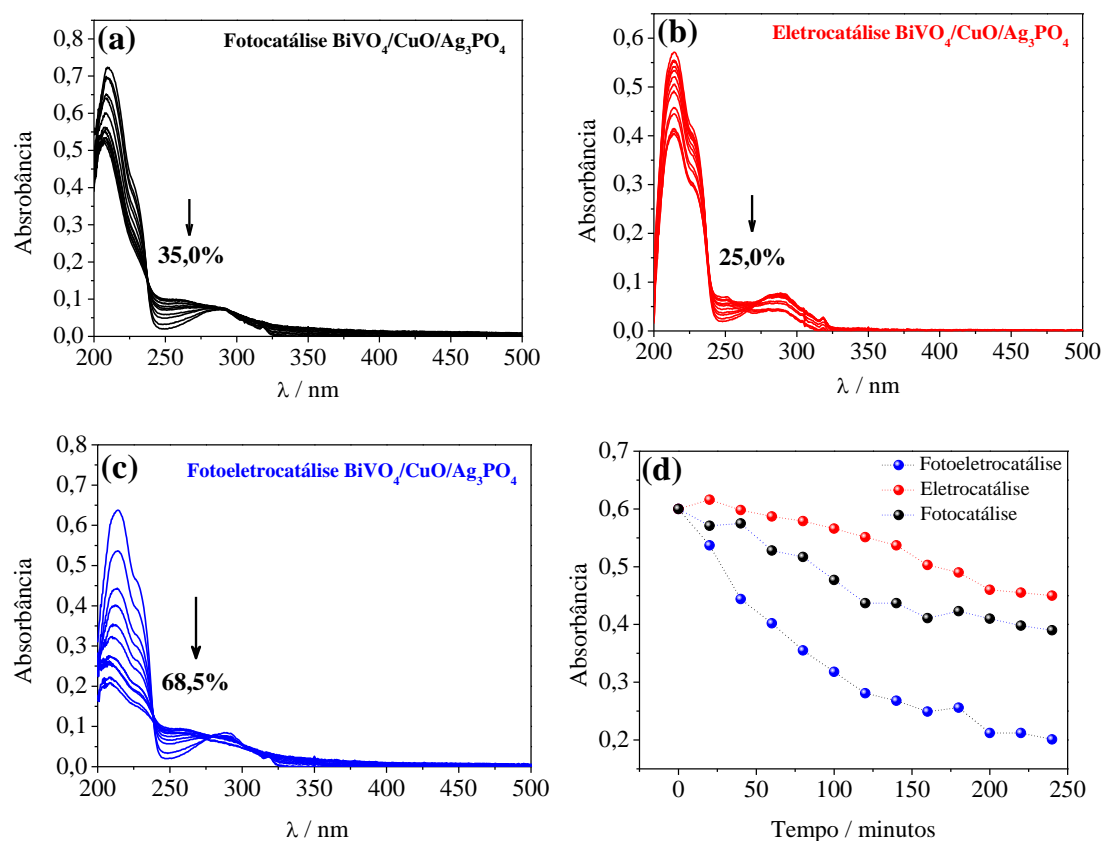


FIGURA 4.29 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol  $1,25 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> durante quatro horas sob radiação ultravioleta (a), decaimento da concentração do propranolol sob aplicação de + 1,4 V (b), decaimento da concentração de propranolol sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V (c) e comparação das curvas de absorbância para fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise (d).

A partir de 150 min o processo é menor, sendo a taxa de degradação maior nos primeiros 60 min. Ao final de cada degradação do fármaco a absorbância final foi igual a 0,390; 0,450 e 0,201 para fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise, respectivamente. Na TABELA 4.4 são apresentados os valores de absorbância inicial e final para cada experimento

realizado. A taxa de degradação empregando os diferentes métodos foram de 35,0; 25,0 e 68,5% para fotocátalise, eletrocátalise e fotoeletrocátalise, respectivamente.

TABELA 4.4 - Análise de máximos e mínimos de absorbância para propranolol inicial e final após cada processo empregando o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

	<b>Fotocatálise</b>	<b>Eletrocátalise</b>	<b>Fotoeletrocátalise</b>
<b>Inicial</b>	0,600	0,600	0,600
<b>Final</b>	0,390	0,450	0,201

Posteriormente, após verificar que o processo fotoeletroquímico foi o mais efetivo para a degradação do propranolol quando comparado com os processos de fotodegradação e eletrodegradação. Desta maneira, foram realizados experimentos empregando somente o processo de fotoeletrodegradação do propranolol para concentração de  $1,25 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> empregando-se diferentes fotoanodos, FTO/BiVO<sub>4</sub>, FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. As curvas de absorbância e decaimento da concentração são apresentadas na FIGURA 4.30. Pode-se verificar que para a FIGURA 4.30a) e c) referente aos fotoanodos FTO/BiVO<sub>4</sub> e FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a taxa de degradação foi menor, 25,5% e 13,7%, respectivamente, quando comparada com a FIGURA 4.30b) e d) referente aos fotoanodos FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, onde a porcentagem de degradação foi de 33,5% e 68,5%, respectivamente.



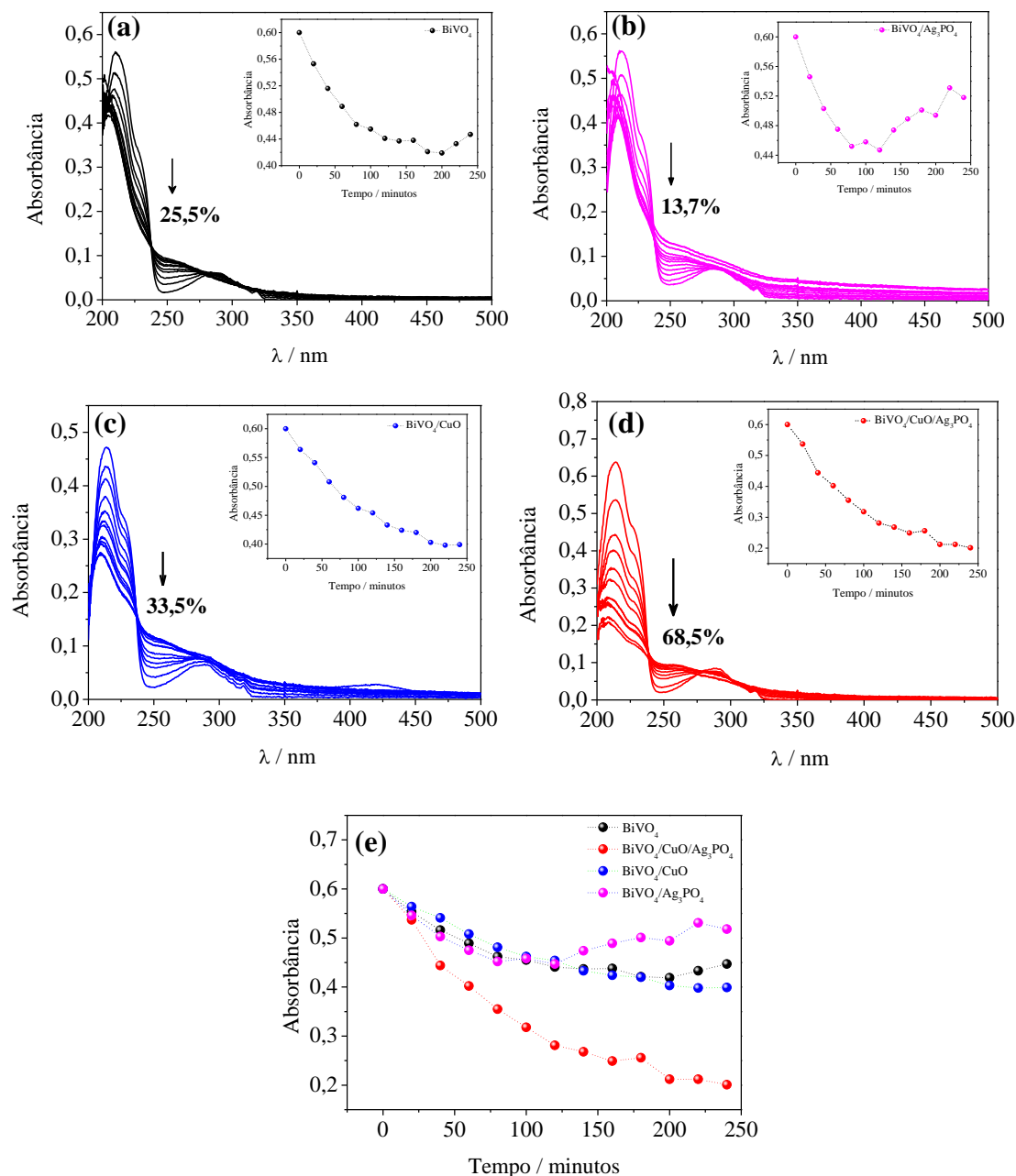


FIGURA 4.30 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol  $1,25 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> durante quatro horas sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V para os fotoanodos (a) FTO/BiVO<sub>4</sub>, (b) FTO/BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (c) FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO, (d) FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e (e) comparação das curvas de fotoeletrodegradação dos fotoanodos.

As porcentagens de degradação foram calculadas empregando-se os dados de absorbância inicial e final, reunidas na TABELA 4.5, para cada processo de fotoeletrodegradação.

TABELA 4.5 - Dados de absorvâncias inicial e final do propranolol  $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para fotoeletrodegradação empregando diferentes fotoanodos.

	$\text{BiVO}_4$	$\text{BiVO}_4/\text{CuO}$	$\text{BiVO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$
<b>Inicial</b>	0,600	0,600	0,600	0,600
<b>Final</b>	0,447	0,399	0,518	0,201

Uma possível explicação para a maior taxa de degradação da molécula de PROP empregando os fotoanodos de FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  e FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  é a modificação do  $\text{BiVO}_4$  com  $\text{CuO}$ , uma vez que ocorre a formação da heterojunção do tipo *p-n*, como descrito anteriormente, e ao eletrodepositar o fosfato de prata sobre a superfície do fotoanodo FTO/ $\text{BiVO}_4/\text{CuO}$  ocorre a diminuição da taxa de recombinação dos pares elétrons e buracos da heteroestrutura, devido a possível formação de um circuito externo, onde os buracos foto-gerados no  $\text{BiVO}_4$  são transferidos para a banda de valência do  $\text{CuO}$  e  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , reduzindo assim a recombinação dos pares de elétron-buraco foto-gerados *in situ*. Na FIGURA 4.31 é apresentado uma comparação dos diferentes fotoanodos utilizando-se um gráfico em barras para melhor visualização.

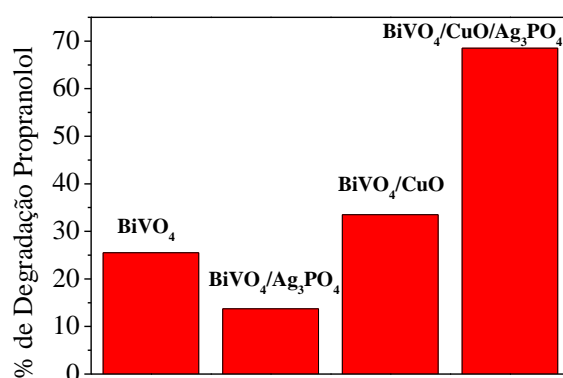


FIGURA 4.31 - Comparação em gráfico de barras para decaimento da concentração do propranolol  $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  durante quatro horas sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V para os diferentes fotoanodos.

### 4.4.3 - Cinética de degradação do fármaco propranolol

Após a otimização do sistema foi realizado uma curva de calibração empregando a espectroscopia UV-vis, onde a resposta segue foi linear com  $R^2 = 0,997$ , conforme a Equação 14:

$$\text{Absorbância} = 0,0139 + 3,95 \times 10^4 [\text{PROP}] \quad \text{Equação 14}$$

Esta curva de calibração foi empregada para calcular a concentração de propranolol a fim de determinar a ordem de reação usando o fotoanodo modificado. Vale a pena ressaltar que a ordem de reação 1 foi selecionada e empregados os resultados com maior linearidade nos valores logarítmicos para um valor de correlação superior ou igual a 0,997. Entretanto, ao escolher apenas alguns valores e não todos, este não altera ou influencia na diminuição ou aumento do valor da inclinação da reta. Os resultados são apresentados na FIGURA 4.32.

O coeficiente angular para a curva cinética usando o FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO foi de aproximadamente  $- 3,02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e para o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foi igual a  $- 5,52 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . A constante cinética é e equivalente ao negativo do valor do coeficiente angular, ou seja,  $k = 3,02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $5,52 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , para os fotoanodos FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, respectivamente. O eletrodo modificado com fosfato de prata apresentou um aumento de 1,83 vezes quando comparado ao eletrodo sem modificação. Desta maneira, foi empregado a expressão de tempo de meia-vida para reações de primeira ordem, apresentado na Equação 15.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Equação 15}$$

Onde,  $t$  é o tempo de meia-vida e  $k$  é a constante cinética calculada. Sendo assim, o tempo de meia-vida para o FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO foi de 229,5 minutos e 125,6 minutos para o eletrodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Dessa forma, o tempo que a concentração de propranolol leva para cair à metade do valor inicial é menor para o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

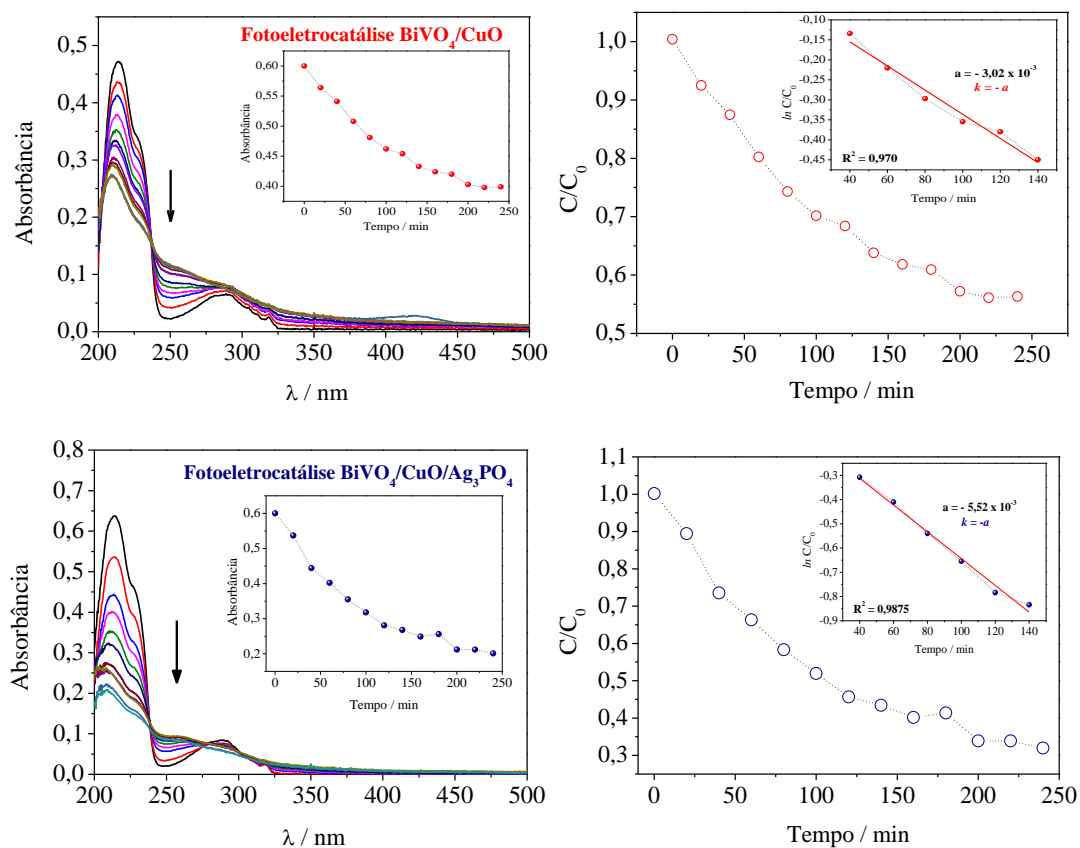


FIGURA 4.32 - Espectro UV-vis do decaimento da concentração do propranolol  $1,25 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> durante quatro horas sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V para os fotoanodos FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO e FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e os respectivos dados de ordem reacional usando o fotoanodo modificado.

#### 4.4.4 - Análise de Carbono Orgânico Total e Cálculo do Gasto Energético

A fim de verificar a porcentagem de decaimento da matéria orgânica, foram realizadas análises de carbono total e carbono orgânico e por diferença calculou-se o carbono inorgânico. Na FIGURA 4.33 pode-se verificar as porcentagens de variações de carbono para o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em 4 horas de degradação.

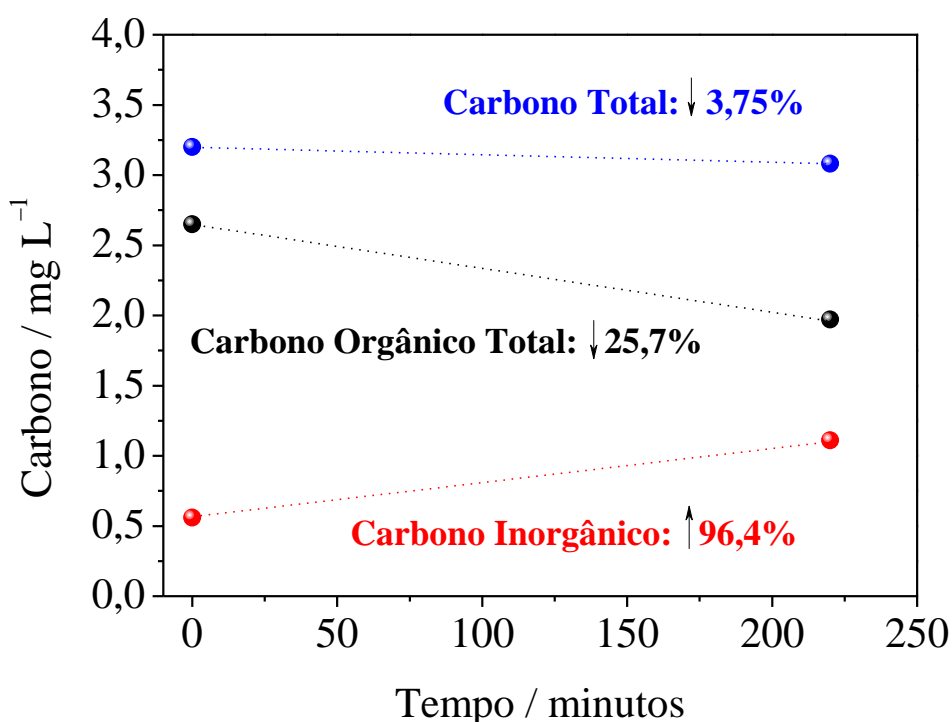


FIGURA 4.33 - Variação da taxa de carbono na amostra de propranolol degradada com o método fotoeletroquímico com o FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Na FIGURA 4.33 são observados os dados referentes diferentes tipos de carbono obtidos antes e após o processo de fotoeletrodegradação da amostra de propranolol empregando-se o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. No tempo inicial, a quantidade de carbono total,

carbono orgânico total e carbono inorgânico apresentaram valores de 3,20 mg L<sup>-1</sup>, 2,65 mg L<sup>-1</sup> e 0,56 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Após 4 horas de degradação, a quantidade de carbono orgânico total diminuiu para 1,97 mg L<sup>-1</sup> o equivalente a uma diminuição de 25,7 % da concentração inicial, indicando a degradação do propranolol, enquanto a quantidade de carbono inorgânico aumentou para 1,1 mg L<sup>-1</sup> representando um aumento de 96,4 % do valor inicial. A variação de carbono total no sistema resultou na diminuição total de 3,75 %. Com esses resultados, é possível verificar que o sistema configurado foi promissor para degradar uma porcentagem razoável da molécula, indicada 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. Entretanto, a redução do carbono orgânico total foi consideravelmente menor em comparação com a taxa de degradação obtida por meio do processo de fotoeletrodegradação. Alguns estudos relatam porcentagens de redução de carbono total menores para a degradação de fármacos, mas que resultam na mineralização do fármaco com a formação de intermediários<sup>227-229</sup>. No entanto, esses estudos também apontam que um tempo de degradação mais longo seria necessário para alcançar a completa mineralização do fármaco.

Além disso, foram realizadas análises TOC empregando-se diferentes fotoanodos e somente para a fotólise, ou seja, somente com a influência da luz, obtendo-se valores de carbono orgânico total inferiores a 25,7 %, resultado empregando o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Tais resultados são apresentados na TABELA 4.6.

TABELA 4.6 - Variação da taxa de carbono na amostra de propranolol degradada com o método fotoeletroquímico para diferentes eletrodos.

	TOC	IC	TC	TOC %
<b>Inicial</b>	2,65	0,56	3,20	0
<b>Fotólise</b>	2,26	0,88	3,14	14,7
<b>BiVO<sub>4</sub></b>	2,23	0,92	3,15	15,6
<b>BiVO<sub>4</sub>/CuO</b>	2,12	1,01	3,13	20,0
<b>BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	2,03	0,99	3,02	23,2
<b>BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	1,97	1,11	3,08	25,7

Pode-se verificar que dentre os diferentes eletrodos empregados para a fotoeletrodegradação do propranolol, a maior porcentagem de degradação, ou seja, maior diminuição de carbono orgânico total foi de 25,7 % para o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e desta maneira, a partir do resultado de TOC foi calculado o consumo energético (CE) envolvido na degradação do propranolol utilizando-se os valores de CE (kWh kg<sup>-1</sup>) empregando-se a Equação 16<sup>229</sup>.

$$CE = \frac{(i \cdot E_{cel} \cdot t)}{\Delta TOC \cdot 1000} \quad \text{Equação 16}$$

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

$$CE = \frac{(0,00123 \text{ A} \cdot 1,4 \text{ V} \cdot 4 \text{ h})}{6,8 \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot 1000} = 10,1 \text{ kWh kg}^{-1} \quad \text{Equação 17}$$

Sendo assim, pode-se verificar que o consumo de energia envolvido no processo é de aproximadamente 10,1 kWh kg<sup>-1</sup>. Desconsiderando os custos para a montagem do sistema de fotoeletrodegradação, valor para o transporte de massa (bombeamento do material até a célula), custo da queda ôhmica, custo operacional, manutenção, energia da lâmpada, dentre outros, o valor é referente ao gasto energético para remover 25,7 % do carbono orgânico do propranolol. Desta maneira, levando-se em consideração que no Estado de São Paulo, em 2023, as tarifas de energia elétrica possuem valores de aproximadamente 1,00 real por 1 kWh, o gasto equivalente seria de aproximadamente R\$ 10 reais para remover 1 kg de propranolol em amostras ambientais, que são encontradas na faixa de 5 – 15 mg L<sup>-1</sup><sup>31</sup>. Por fim, a água poderia ser reutilizada e comercializada novamente.

#### **4.4.5 - Método de detecção da molécula degradada**

Sabe-se que existem diferentes técnicas que podem ser empregadas para a quantificação de diversos compostos, entretanto nem sempre no cenário atual da pesquisa brasileira, têm-se a disposição tais técnicas. Neste trabalho foi empregado a técnica de espectroscopia UV-vis para acompanhamento do fármaco propranolol, por se tratar de uma técnica robusta, com instrumentação de baixo custo e simples e por possuir muitas aplicações desenvolvidas. Apesar da técnica de espectroscopia UV-vis ser aceita como método oficial para a determinação de diferentes compostos e muitas vezes ser empregado como método comparativo no desenvolvimento de métodos analíticos, a técnica possui algumas limitações, como sensibilidade de técnica, limite de detecção, amostras fotossensíveis, solubilidade de solvente empregado, concentração do analito, dentre outros.

Desta maneira, neste trabalho a degradação foi acompanhada pela técnica espectrometria de massas, a fim de comparação com a técnica



de espectroscopia UV-vis. A análise foi realizada pelo técnico do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental Guilherme Grosseli, empregando-se um cromatógrafo líquido de ultra performance acoplado a um analisador de massas triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS/TQD), onde o método de análise empregado foi o gradiente com tempo de retenção de 5.30 minutos, utilizando os solventes água/metanol. As amostras foram diluídas por um fator de 33,3%. Primeiramente foi realizada uma curva de calibração com 8 pontos (2.5; 5; 10; 25; 50; 75 e 100 ppb) e o pico base do íon molecular acompanhado foi em 260 m/z.

Vale a pena ressaltar que a determinação da concentração é feita por meio da relação entre o analito e o correspondente deuterado, sendo assim a intensidade do sinal não representará de fato a concentração final. Ao introduzir o deuterado no processo analítico, ele é utilizado como um padrão interno ou marcador para quantificar a quantidade do analito presente em uma amostra. Geralmente, o deuterado é adicionado em uma proporção conhecida à amostra antes da análise. O deuterado e o analito possuem propriedades químicas e físicas semelhantes, o que permite que sejam tratados de forma semelhante durante a análise.

Na espectrometria de massas acoplada a cromatografia ocorre a combinação das vantagens da cromatografia e da espectrometria de massas. Uma vez que os componentes são separados pela cromatografia, eles são direcionados para a espectrometria de massas, que é o segundo componente do sistema acoplado. A espectrometria de massas permite a identificação e quantificação dos diferentes componentes presentes na amostra com base na massa e carga dos íons produzidos. Nesse processo, os componentes separados da amostra são ionizados, resultando na formação de íons. A detecção e quantificação dos íons é registrada ao longo do tempo, o que resulta no cromatograma. Cada pico no cromatograma representa um

componente separado pela cromatografia e identificado pela espectrometria de massas. Os resultados são apresentados na FIGURA 4.34.

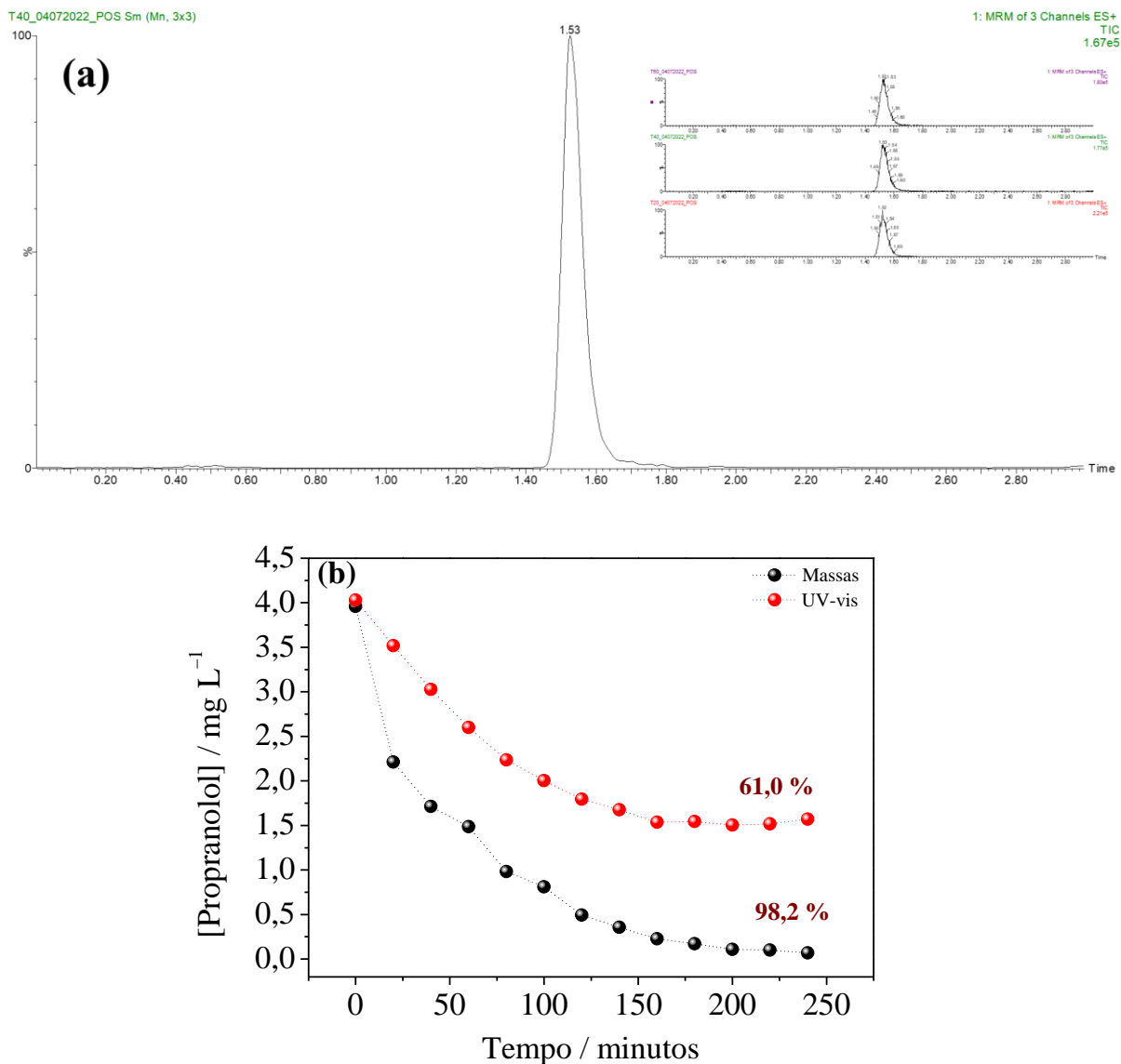


FIGURA 4.34 – Cromatograma obtidos para o para o propranolol, inserido alguns cromatogramas obtidos para diferentes concentrações (a) e o gráfico de comparação empregando métodos de detecção diferentes; a espectrometria de massas e espectroscopia UV-vis para o decaimento da concentração do propranolol  $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  durante quatro horas sob radiação ultravioleta e aplicação de + 1,4 V para o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b).

A análise da mesma amostra de degradação utilizando dois métodos de detecção diferentes, espectrometria de massas e espectroscopia UV-vis, revelou resultados distintos. Pode-se observar pelos gráficos apresentados na FIGURA 4.34 b) que a taxa de degradação do propranolol determinada pela espectroscopia UV-vis foi de 61,0%, enquanto a espectrometria de massas apresentou uma taxa de degradação de 98,2%.

Com base nesses resultados, podemos concluir que a técnica de espectrometria de massas é mais adequada para monitorar a porcentagem de decaimento da concentração do propranolol. Isso se deve ao fato de que a espectrometria de massas é um método mais sensível para a quantificação, e que a porcentagem de remoção do propranolol foi quase de 100%.

Portanto, a espectrometria de massas é preferível nesse caso, pois permite uma detecção mais precisa e sensível das mudanças na concentração do propranolol durante a degradação da amostra.

A utilização de sensores eletroquímicos tem apresentado uma eficiência significativa na detecção e quantificação de diversas moléculas orgânicas em soluções eletrolíticas, mesmo em concentrações muito baixas. Portanto, a aplicação de sensores eletroquímicos parece ser uma opção viável para detecção e determinação de fármacos, resultando em análises mais rápidas e econômicas. Desta maneira optou-se por desenvolver um método voltamétrico empregando-se um eletrodo modificado com *carbon black* e trióxido de tungstênio para determinação do fármaco propranolol em amostras ambientais.

## 4.5 - Sensor eletroquímico fabricado com *carbon black* e trióxido de tungstênio

### 4.5.1 - Caracterização Morfológica

Primeiramente foi realizado o estudo de difração de raios-X apresentado na FIGURA 4.35, para caracterização do material sintetizado ( $\text{WO}_3$ ) a fim de verificar se houve a formação do trióxido de tungstênio. As medidas cristalográficas foram comparadas com os valores de referência padrão cristalográficos (9008463) calculados utilizando o banco de dados do *Crystallography Open Database*. Segundos os valores atribuídos e mostrados na FIGURA 4.35, o  $\text{WO}_3$  foi sintetizado e caracterizado como uma mistura de estruturas cúbica e monoclínica.

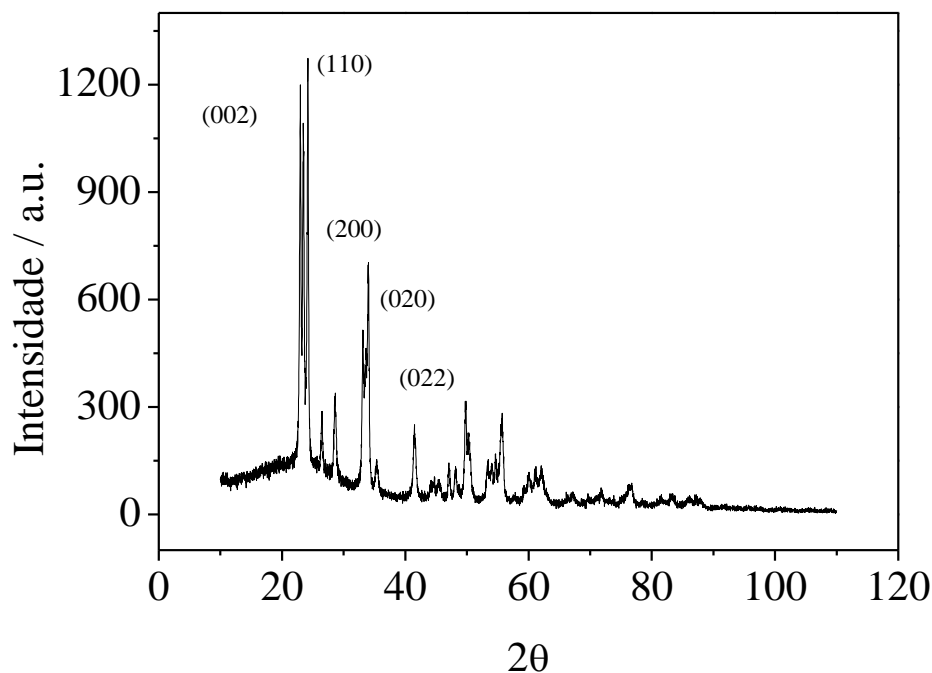


FIGURA 4.35 - Espectro de difração de raios-X para a amostra de  $\text{WO}_3$ .

Adicionalmente, foi realizado a microscopia de varredura para caracterizar morfológicamente o material sintetizado. Na FIGURA 4.36 pode-se observar em (a) a imagem referente ao material de carbono vítreo e

em (b) WO<sub>3</sub>-CB. O material sintetizado apresentou uma estrutura porosa, com a presença de partículas esféricas, que geralmente são observadas para sensores desenvolvidos principalmente com *carbon black*, formando aglomerados e com diâmetro de partícula variável<sup>230-232</sup>.

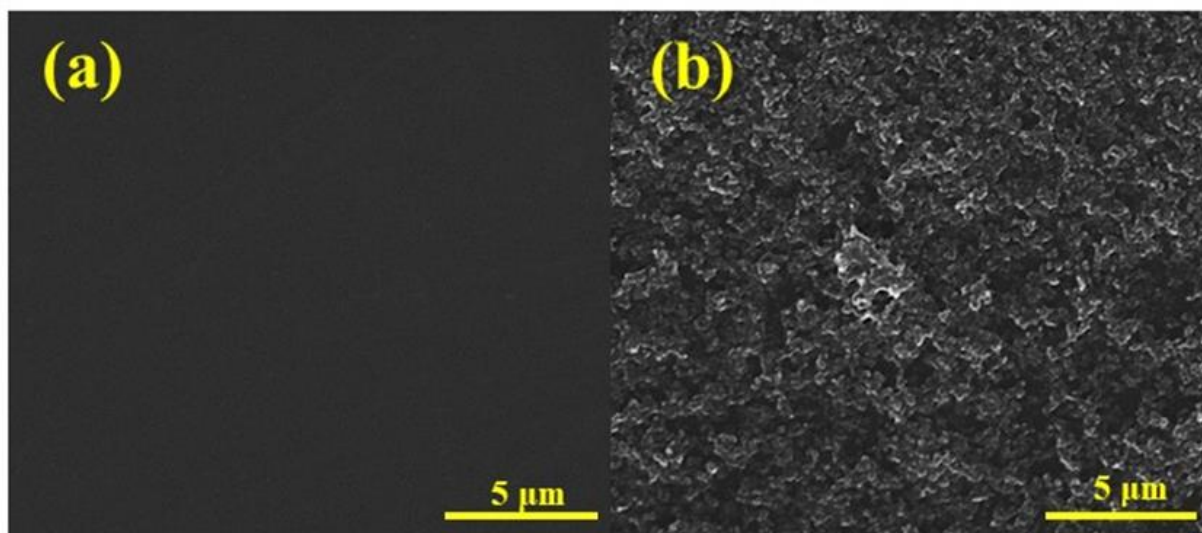


FIGURA 4.36 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para (a) carbono vítreo e (b) WO<sub>3</sub>/CB.

#### 4.5.2 - Estudo do comportamento eletroquímico do propranolol sobre WO<sub>3</sub>-CB/GCE

Para avaliar o comportamento eletroquímico do analito de interesse foi realizado um estudo do perfil voltamétrico na presença de solução de PROP  $1,96 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> sobre a superfície do eletrodo modificado WO<sub>3</sub>-CB/GCE em tampão fosfato pH 7,0, conforme apresentado na FIGURA 4.37. Como pode ser observado, houve a ocorrência de um pico anódico em aproximadamente + 1,01 V, e após a inversão da direção de varredura de potenciais não houve nenhum pico catódico. Desta forma, a oxidação da molécula de propranolol pode ser caracterizada como um processo redox irreversível sobre WO<sub>3</sub>-CB/GCE.

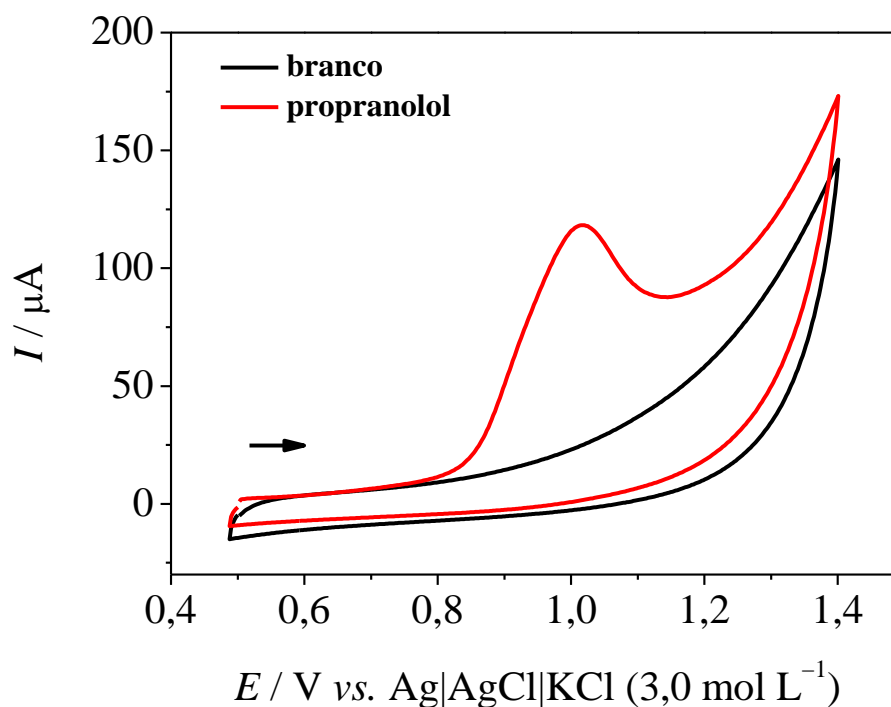


FIGURA 4.37 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na ausência (—) e na presença de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (—) empregando-se o  $\text{WO}_3\text{-CB/GCE}$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Em seguida, foram avaliados e comparados os perfis voltamétricos empregando-se GCE sem modificação, CB/GCE e  $\text{WO}_3\text{-CB/GCE}$ . Na FIGURA 4.38, são apresentados os voltamogramas cíclicos registrados em solução de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão fosfato pH 7,0. Comparando-se os resultados obtidos, é possível notar que houve um aumento na intensidade de corrente de  $2,47 \mu\text{A}$ ,  $24,3 \mu\text{A}$  para  $63,4 \mu\text{A}$  quando os eletrodos GCE, CB/GCE e  $\text{WO}_3\text{-CB/GCE}$  foram empregados, respectivamente. Essa melhora na intensidade do sinal analítico pode contribuir de forma significativa em relação aos parâmetros analíticos, tais como, limite de detecção e sensibilidade.

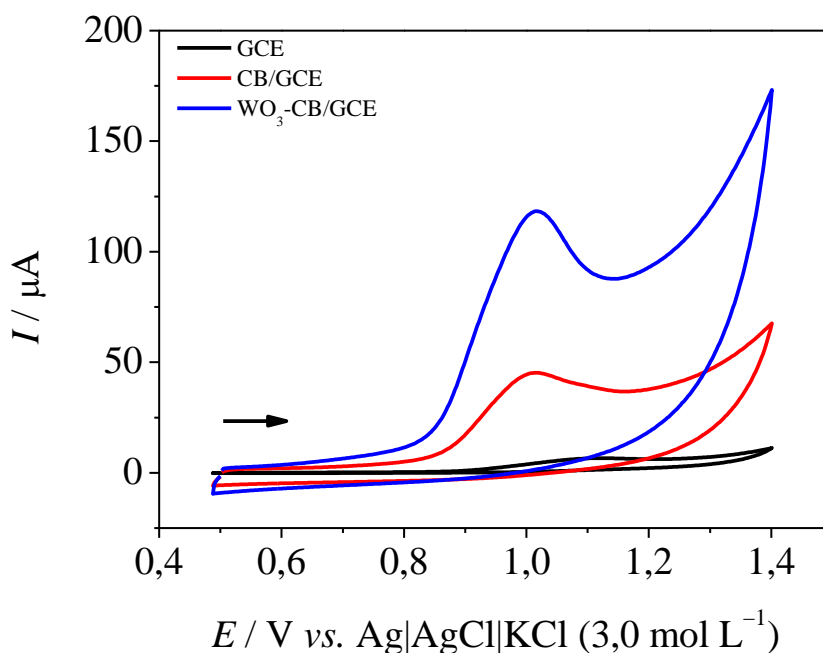


FIGURA 4.38 - Voltamogramas cíclicos para solução de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), empregando-se o GCE (—), CB/CGE (—) e  $\text{WO}_3\text{-CB/GCE}$  (—).  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pretendendo-se otimizar a quantidade de material modificador utilizado para a construção do sensor, foi realizado um estudo da quantidade de  $\text{WO}_3$  empregado para a preparação da dispersão. Assim, foram avaliadas as quantidades de  $\text{WO}_3$  variando entre 1, 2 e 3 mg do material, deixando fixo a quantidade de CB em 1 mg, as análises foram realizadas em triplicata. Utilizando-se a voltametria cíclica foram obtidos os resultados mostrados na FIGURA 4.39a, na presença de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0). Pode-se observar que houve um aumento da intensidade de corrente quando foi utilizado uma maior quantidade de material modificador, entretanto ao utilizar 3 mg de  $\text{WO}_3$ , houve um pequeno caimento da intensidade de corrente (FIGURA 4.39b) e um maior desvio padrão foi obtido. Sendo assim, foi selecionado a quantidade de 2 mg do modificador de  $\text{WO}_3$  para a preparação da dispersão e posteriormente a construção do sensor eletroquímico.

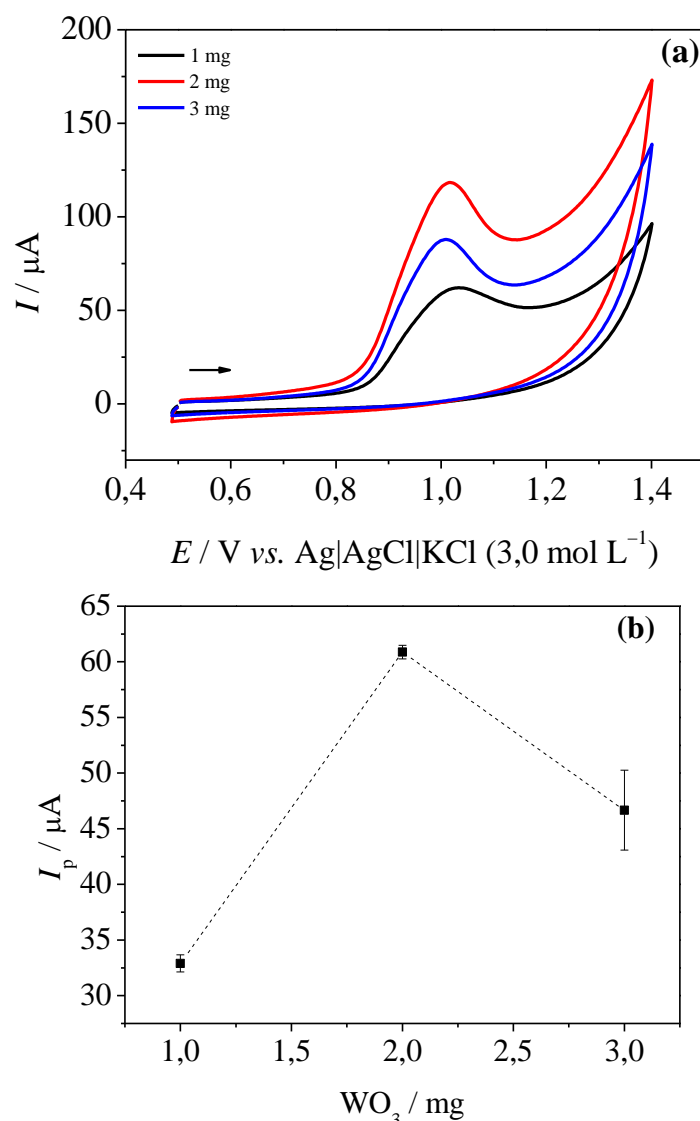


FIGURA 4.39 - Voltamogramas cíclicos para solução de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), com 1 mg (—), 2 mg (—) e 3 mg (—) de  $\text{WO}_3$ .  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 4.5.3 - Efeito do pH e eletrólito suporte

Foi realizado o estudo de pH para avaliar o comportamento do propranolol em diferentes valores de concentração hidrogeniônica, deste modo, foram obtidos voltamogramas cíclicos apresentados na FIGURA 4.40a para a oxidação de propranolol em tampão BR nos pHs (5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0). A partir dos voltamogramas obtidos, é possível observar que houve um deslocamento do potencial de pico ao variar a concentração



hidrogeniônica. Além disso, é possível observar que para valores de pH maiores que 7,0, a intensidade de sinal analítico começou a diminuir. Em seguida, foram plotados os gráficos de corrente de pico ( $I_p$ ) vs. pH (FIGURA 4.40b) e potencial de pico ( $E_p$ ) vs. pH (FIGURA 4.40c). Levando-se em consideração a maior intensidade de corrente e definição de pico, o pH 7,0 foi selecionado para estudos posteriores.

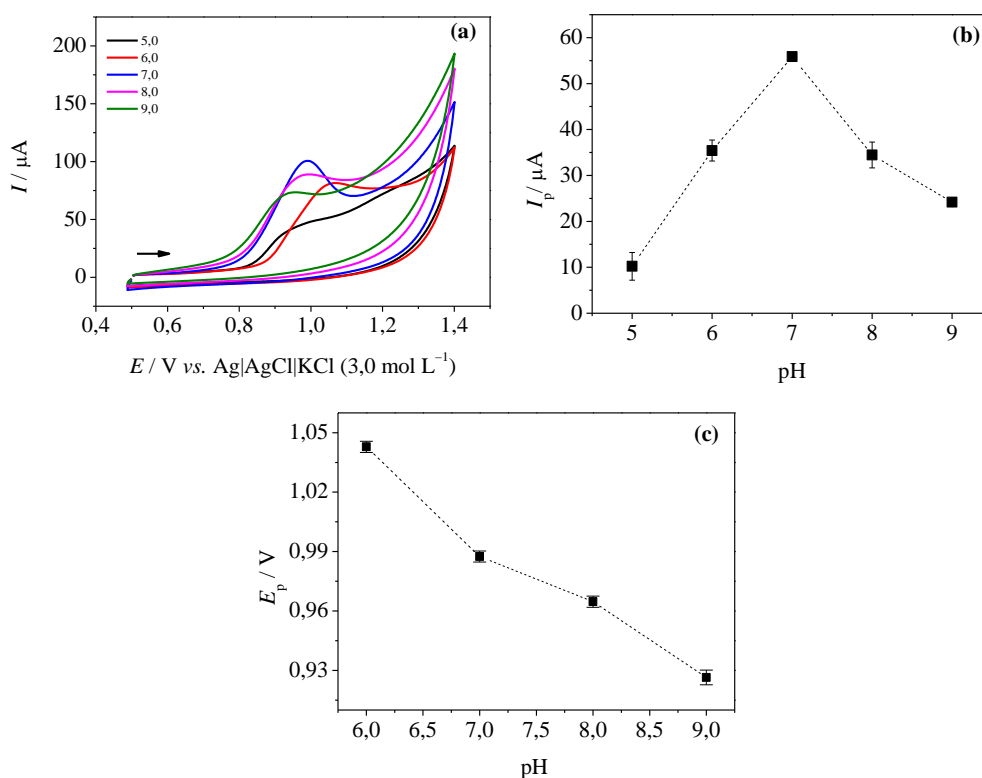


FIGURA 4.40 - Voltamogramas cíclicos para solução de propranolol  $1,96 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> nos diferentes pHs (5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0) em tampão BR, empregando-se o WO<sub>3</sub>-CB/GCE.  $\nu = 50$  mV s<sup>-1</sup> (a),  $I_p$  vs. pH (b) e  $E_p$  vs. pH (c).

Após a seleção do melhor valor de pH, o estudo da composição do eletrólito suporte foi investigado (FIGURA 4.41) empregando-se diferentes soluções com pH próximos ao escolhido anteriormente: tampão fosfato 0,2 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) e tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0). O potencial

de oxidação da propranolol com maior intensidade de corrente foi obtido para o tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0), sendo esta solução empregada nos experimentos posteriores.

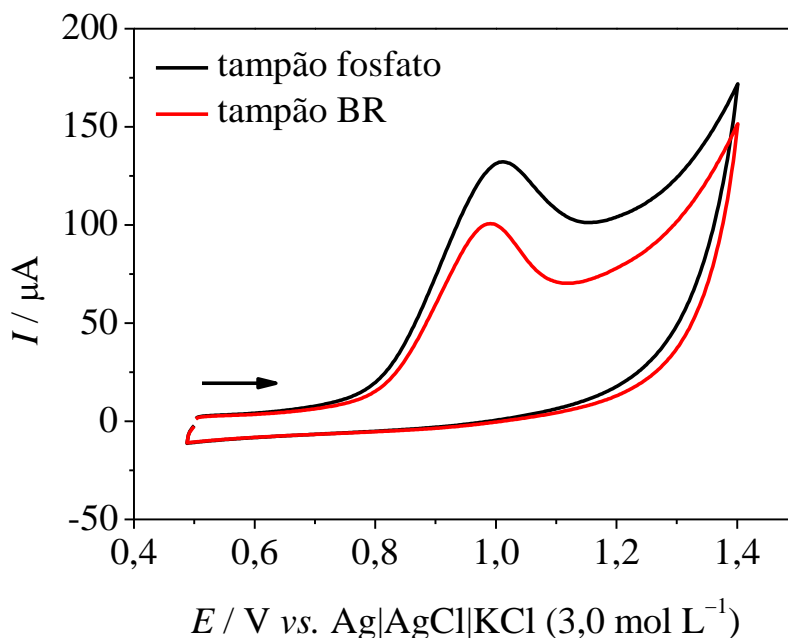


FIGURA 4.41 - Voltamogramas cíclicos para solução de propranolol  $1,96 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 (—) e tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 (—).  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 4.5.4 - Otimização dos parâmetros e curva analítica

Os parâmetros da DPV, amplitude de pulso ( $a$ ), tempo de modulação ( $t$ ), e velocidade ( $\nu$ ) foram otimizados para solução de propranolol  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0). Os intervalos estudados foram:  $10 \text{ mV} \leq a \leq 90 \text{ mV}$ ,  $5 \text{ s} \leq t \leq 20 \text{ s}$  e  $1,0 \text{ mV s}^{-1} \leq \nu \leq 10 \text{ mV s}^{-1}$ . Os valores foram selecionados ( $a = 30 \text{ mV}$ ,  $t = 15 \text{ mV}$  e  $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ) considerando-se a repetibilidade, a estabilidade e a magnitude do sinal analítico para o  $\text{WO}_3\text{-CB/GCE}$  na determinação de propranolol.

Em seguida, foi levantada a curva analítica, adicionando-se alíquotas sucessivas da solução estoque de propranolol na célula

eletroquímica, de forma a obter concentrações de propranolol variando de  $1,0 \times 10^{-7}$  a  $2,53 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Os voltamogramas de DPV obtidos para as diferentes concentrações de PROP são apresentados na FIGURA 4.42. A curva analítica (FIGURA 4.42) foi linear na faixa de concentração mencionada, e obedeceu a seguinte equação de regressão linear  $r^2 = 0,998$ , conforme a Equação 18:

$$I_p (\mu\text{A}) = 1,88 \times 10^{-2} + 0,122 [\text{PROP}] (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad \text{Equação 18}$$

O limite de detecção obtido, como descrito na seção experimental, foi igual a  $4,04 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> e o limite de quantificação igual a  $1,34 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>.

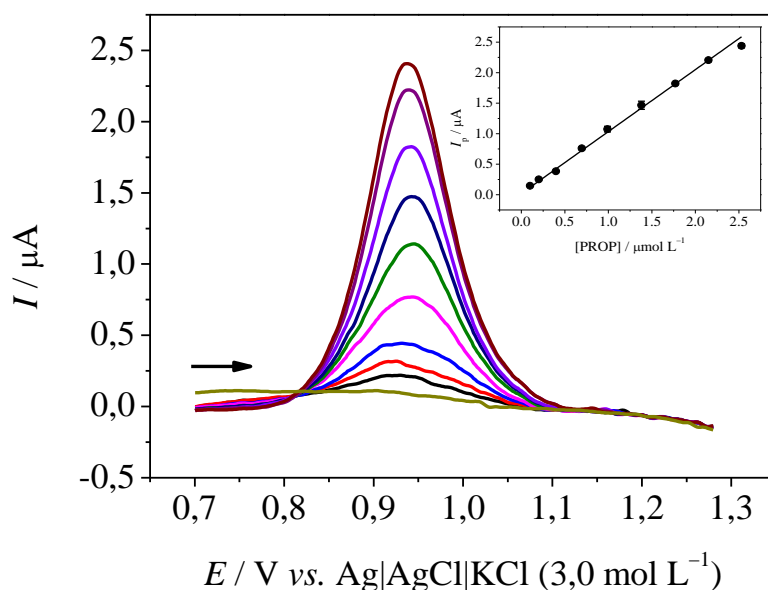


FIGURA 4.42 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos usando o WO<sub>3</sub>-CB/GCE para diferentes concentrações de propranolol em tampão fosfato 0,2 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0): (0) 0,0 (branco); (1) 0,100; (2) 0,200; (3) 0,400; (4) 0,695; (5) 0,990; (6) 1,38; (7) 1,77; (8) 2,15 (9) 2,53 μmol L<sup>-1</sup>. Parâmetros da DPV:  $a = 30$  mV,  $t = 15$  s e  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>. Inserido: Curva analítica ( $I_p$  vs. [PROP]).

### 4.5.5 - Estudo de repetibilidade

Para avaliar a repetibilidade do método proposto foram realizados estudos de repetibilidade intra-dia e inter-dias. Inicialmente, foram feitas dez medidas de DPV seguidas no mesmo dia ( $n = 10$ ), utilizando-se duas concentrações distintas de propranolol e calculado o desvio padrão da corrente de pico de potencial. Já para a repetibilidade inter-dias ( $n = 3$ ), foi utilizado os desvios da corrente de pico obtida da medida de três dias diferentes, para duas concentrações distintas de propranolol. Na TABELA 4.7 estão apresentados os valores de RSD calculados referente a cada concentração avaliada. Os resultados obtidos foram satisfatórios, uma vez que apresentaram RSD abaixo de 5,39%, indicando assim, que o método apresenta boa repetibilidade.

TABELA 4.7 - Estudo de repetibilidade intra e inter-dias para diferentes concentrações de propranolol

[propranolol] ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	RSD* (%)	
	Repetibilidade intra-dia ( $n = 10$ )	Repetibilidade inter-dias ( $n = 3$ )
<b>0,695</b>	4,52	5,39
<b>2,15</b>	1,59	1,84

\*RSD = (desvio padrão / média)\*100

### 4.5.6 - Determinação de propranolol em amostra ambiental

Por fim, foi realizada a determinação de PROP em amostra ambiental em água tratada da torneira. Foram preparadas soluções de duas concentrações de PROP  $0,695 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e estas foram analisadas em termos da porcentagem de recuperação da concentração da dopagem. Os resultados obtidos estão apresentados na TABELA 4.8.

Como pode ser observado, obteve-se porcentagens de recuperação satisfatórias na faixa de 88,4% a 103%, indicando assim, a potencialidade do procedimento proposto para a determinação de PROP em amostra ambiental.

TABELA 4.8 - Determinação de PROP em amostras de água.

Amostra	PROP (mol L <sup>-1</sup> )		Recuperação*
	Adicionado (μmol L <sup>-1</sup> )	Encontrado (μmol L <sup>-1</sup> )	
Água	0,695	0,686 ± 0,28	98,7
	2,15	2,20 ± 0,02	102

\*Recuperação (%) =  $[\text{PROP}]_{\text{encontrado}}/[\text{PROP}]_{\text{adicionado}} \times 100$ .

## 5 - CONCLUSÕES

Diversos trabalhos estão sendo reportados na literatura sobre essa temática, entretanto o fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, cuja finalidade é a degradação da molécula propranolol, ainda não foi relatado na literatura e se mostrou um material promissor, considerando-se que a síntese dos materiais e construção do fotoanodo trata-se de um método simples.

As morfologias dos materiais sintetizados foram condizentes com as morfologias relatadas na literatura. Como observado nos resultados de caracterização morfológica e estrutural, foi comprovado a composição almejada durante a síntese e diminuição de banda de energia óptica para o material modificado que pode estar relacionado a formação de uma heterojunção e fatores que favorecem a estabilidade química da estrutura sintetizada.

Ao verificar a contribuição individual de irradiação ultravioleta e polarização do eletrodo avaliando-se os processos de fotodegradação, eletrodegradação e fotoeletrodegradação, pode-se confirmar que a contribuição da irradiação e aplicação do potencial foram essenciais para uma maior taxa de oxidação do fármaco em menor tempo.

Além disso, o sistema de fotoeletrodegradação foi favorável para a remoção de altas concentrações de propranolol em um sistema fechado e padronizado, onde o tempo de meia-vida para a remoção deste fármaco foi significativamente menor. Isso, pode ser avaliado pela comparação dos valores das constantes cinéticas obtidas a partir das curvas de degradação do fármaco empregando-se fotoanodos com a presença e ausência de fosfato de prata.

Não foi possível conhecer o mecanismo que originou o fim da reação, pois não foram realizados experimentos de elucidação de mecanismo empregando-se as técnicas de ressonância magnética nuclear e/ou espectrometria de massas.

O fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>/CuO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> demonstrou eficácia na degradação de fármacos, evidenciado pela redução tanto do carbono orgânico quanto do carbono orgânico total, além do aumento do carbono inorgânico. Essa mudança pode ser atribuída à formação de dióxido de carbono na célula eletroquímica utilizada, indicando a efetividade do sistema na degradação do fármaco.

O sensor eletroquímico WO<sub>3</sub>-CB/GCE desenvolvido para a quantificação do fármaco propranolol demonstrou ser uma ferramenta promissora para análises quantitativas. Os resultados obtidos revelaram uma resposta linear à concentração de propranolol, com uma ampla faixa de detecção.

A utilização do sensor eletroquímico proporcionou vantagens significativas, como uma resposta rápida e uma baixa necessidade de amostra. Além disso, a técnica eletroquímica empregada, voltametria de pulso diferencial, mostrou-se robusta e de fácil operação, permitindo sua aplicação em diferentes ambientes e condições.

Com base nesses resultados, conclui-se que o sensor proposto tem aplicabilidade na determinação do propranolol, podendo ser utilizado na análise de água residuais, análise de formulações farmacêuticas, controle de qualidade de medicamentos contendo propranolol e na análise de amostras biológicas.

## 6 - REFERÊNCIAS

1. Nações Unidas do Brasil. 2018: <https://nacoesunidas.org/pos2015/>.
2. FARIAS, L.A. & FAVARO, D.I.T. "Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. ". *Química Nova* **34** (1089-1093) 2011.
3. JARDIM, G.G.W.F. "Interferentes endócrinos no ambiente". *Química Nova* **30** (3): 695, 2007.
4. SYAFRUDIN, M.; KRISTANTI, R.A.; YUNIARTO, A.; HADIBARATA, T.; RHEE, J.; AL-ONAZI, W.A.; ALGARNI, T.S.; ALMARRI, A.H. & AL-MOHAIMEED, A.M. "Pesticides in Drinking Water—A Review". **18** (2): 468, 2021.
5. CORDNER, A.; DE LA ROSA, V.Y.; SCHAIDER, L.A.; RUDEL, R.A.; RICHTER, L. & BROWN, P. "Guideline levels for PFOA and PFOS in drinking water: the role of scientific uncertainty, risk assessment decisions, and social factors". *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, **29** (2): 157, 2019.
6. KRISHNAN RAJESHWAR, J.G.I., *Environmental electrochemistry : fundamentals and applications in pollution abatement*1997, San Diego (Calif.): Academic press. p.
7. DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C. & HARTEMANN, P. "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature". *Int. J. Hyg. Environ. Health.*, **214** (6): 442, 2011.
8. DEZOTT, D.M.B.E.M. "Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências". *Química Nova* **30** (3 651-666) 2007.
9. JOHNSON, A.C. & SUMPTER, J.P. "Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works". *Environmental Science & Technology*, **35** (24): 4697, 2001.
10. YUAN, S.; CHEN, W. & HU, S. "Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine". *Materials Science and Engineering: C*, **25** (4): 479, 2005.
11. LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L. & WENZEL, A. "Endocrine disruptors in the environment - (IUPAC Technical Report)". *Pure Appl Chem*, **75** (5): 631, 2003.
12. JANKOWSKA, A.; EJSMONT, A.; GALARDA, A. & GOSCIANSKA, J., *Chapter 2 - The outcome of human exposure to environmental contaminants. Importance of water and air purification processes, in Sustainable Materials for Sensing and Remediation of Noxious Pollutants*, TYAGI, I.; GOSCIANSKA, J.; DEGHANI, M.H. & KARRI, R.R., Editors. 2022, Elsevier. p. 15.



13. PALLOTTI, F.; PELLONI, M.; GIANFRILLI, D.; LENZI, A.; LOMBARDO, F. & PAOLI, D. "Mechanisms of Testicular Disruption from Exposure to Bisphenol A and Phtalates". **9** (2): 471, 2020.
14. VARSHA, M.; SENTHIL KUMAR, P. & SENTHIL RATHI, B. "A review on recent trends in the removal of emerging contaminants from aquatic environment using low-cost adsorbents". *Chemosphere*, **287**: 132270, 2022.
15. GRATZEL, M. "Photoelectrochemical cells". *Nature*, **414** (6861): 338, 2001.
16. HOFMANN, D.J.R., B.A.; BURTON JR., G.A.; CAIRNS, J., *Section V*, in *Handbook of Ecotoxicology* 2003, Publishers CRC Press LLC: USA.
17. FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S. & NIKOLAOU, A. "Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **399** (1): 251, 2011.
18. ARAÚJO, K.S.D.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C. & MALPASS, G.R.P. "Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais". *Revista Ambiente & Água*, **11** 2016.
19. ISSAKA, E.; AMU-DARKO, J.N.-O.; YAKUBU, S.; FAPOHUNDA, F.O.; ALI, N. & BILAL, M. "Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants—A review". *Chemosphere*, **289**: 133208, 2022.
20. YU, G.; WANG, Y.; CAO, H.; ZHAO, H. & XIE, Y. "Reactive Oxygen Species and Catalytic Active Sites in Heterogeneous Catalytic Ozonation for Water Purification". *Environmental Science & Technology*, **54** (10): 5931, 2020.
21. PAN, H.; GAO, Y.; LI, N.; ZHOU, Y.; LIN, Q. & JIANG, J. "Recent advances in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system for water treatment". *Chemical Engineering Journal*, **408**: 127332, 2021.
22. CARENA, L.; FABBRI, D.; PASSANANTI, M.; MINELLA, M.; PAZZI, M. & VIONE, D. "The role of direct photolysis in the photodegradation of the herbicide bentazone in natural surface waters". *Chemosphere*, **246**: 125705, 2020.
23. LIN, Y.-C.; PANCHANGAM, S.C.; LIU, L.-C. & LIN, A.Y.-C. "The design of a sunlight-focusing and solar tracking system: A potential application for the degradation of pharmaceuticals in water". *Chemosphere*, **214**: 452, 2019.
24. AZBAR, N.; YONAR, T. & KESTIOGLU, K. "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for

- COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent". *Chemosphere*, **55** (1): 35, 2004.
25. SILVA, M.A.E.D.; PEREIRA, T.L.B.; PIMENTA, C.J.L.; CARMO, B.C.M.D.; CARVALHO, R.D.R. & SANTOS, S.C.D. "Pharmacological profile of antihypertensive prescriptions and adequacy to the Brazilian hypertension guideline". *Research, Society and Development*, **11** (1): e24411124735, 2022.
26. SHI, J., *Propranolol and nifedipine efficacy against hypertension* 2023, SPIE. p.
27. BILA, D.M. & DEZOTTI, M. "Fármacos no meio ambiente". *Química Nova*, **26** 2003.
28. KASONGA, T.K.; COETZEE, M.A.A.; KAMIKA, I.; NGOLE-JEME, V.M. & BENTEKE MOMBA, M.N. "Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review". *Journal of Environmental Management*, **277**: 111485, 2021.
29. BILA, D.M. & DEZOTTI, M. "Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências". *Química Nova*, **30** 2007.
30. MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C. & ACAYABA, R.D. "CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS". *Química Nova*, **40** 2017.
31. DE SOUSA, D.N.R.; MOZETO, A.A.; CARNEIRO, R.L. & FADINI, P.S. "Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater". *Science of The Total Environment*, **484**: 19, 2014.
32. MARTINS, C.D.C.; GOMES, F.B.A.; FERREIRA, J.A. & MONTONE, R.C. "Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, São Paulo". *Química Nova*, **31** 2008.
33. Ministério da saúde: Cadernos de Atenção Básica - nº 15. 2006.
34. KOHLMANN JR., O.; GUIMARÃES, A.C.; CARVALHO, M.H.C.; CHAVES JR., H.D.C.; MACHADO, C.A.; PRAXEDES, J.N.; SANTELLO, J.L.; NOBRE, F. & MION JR., D. "III Consenso Brasileiro de Hipertensão Arterial". *Arq. Bras. Endocrinol. Metab.*, **3**: 257, 1999.
35. VERLICCHI, P. & ZAMBELLO, E. "How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review". *Science of The Total Environment*, **470-471**: 1281, 2014.

36. ENSAFI, A.A.; KAZEMIFARD, N. & REZAEI, B. "Development of a nano plastic antibody for determination of propranolol using CdTe quantum dots". *Sensors and Actuators B-Chemical*, **252**: 846, 2017.
37. LOURENCAO, B.C.; SILVA, T.A.; FATIBELLO-FILHO, O. & SWAIN, G.M. "Voltammetric Studies of Propranolol and Hydrochlorothiazide Oxidation in Standard and Synthetic Biological Fluids Using a Nitrogen-Containing Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C:N) Electrode". *Electrochimica Acta*, **143**: 398, 2014.
38. FRISHMAN, W.H. & SAUNDERS, E. "β-Adrenergic blockers". *Journal of clinical hypertension (Greenwich, Conn.)*, **13** (9): 649, 2011.
39. MASSARSKY, A.; TRUDEAU, V.L. & MOON, T.W. "β-blockers as endocrine disruptors: the potential effects of human β-blockers on aquatic organisms". **315A** (5): 251, 2011.
40. COELHO, C.M.; DE ANDRADE, J.R.; DA SILVA, M.G.C. & VIEIRA, M.G.A. "Removal of propranolol hydrochloride by batch biosorption using remaining biomass of alginate extraction from *Sargassum filipendula* algae". *Environmental Science and Pollution Research*, **27** (14): 16599, 2020.
41. CHEN, T.; MA, J.; ZHANG, Q.; XIE, Z.; ZENG, Y.; LI, R.; LIU, H.; LIU, Y.; LV, W. & LIU, G. "Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation". *Science of The Total Environment*, **690**: 878, 2019.
42. KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R.M. & GUWY, A.J. "The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters". *Water Research*, **43** (2): 363, 2009.
43. KLIMASZYK, P. & RZYMSKI, P., *Water and Aquatic Fauna on Drugs: What are the Impacts of Pharmaceutical Pollution?*, in *Water Management and the Environment: Case Studies*, ZELENKOVA, M., Editor. 2018, Springer International Publishing: Cham. p. 255.
44. DI LORENZO, T.; DI CICCIO, M.; DI CENSO, D.; GALANTE, A.; BOSCARO, F.; MESSANA, G. & PAOLA GALASSI, D.M. "Environmental risk assessment of propranolol in the groundwater bodies of Europe". *Environmental Pollution*, **255**: 113189, 2019.
45. SUMPTER, J.P.; RUNNALLS, T.J.; DONNACHIE, R.L. & OWEN, S.F. "A comprehensive aquatic risk assessment of the beta-blocker propranolol, based on the results of over 600 research papers". *Science of The Total Environment*, **793**: 148617, 2021.
46. STRUBELT, O. "Evaluation of antidotes against the acute cardiovascular toxicity of propranolol". *Toxicology*, **31** (3): 261, 1984.

47. GUPTA, P.; YADAV, S.K.; AGRAWAL, B. & GOYAL, R.N. "A novel graphene and conductive polymer modified pyrolytic graphite sensor for determination of propranolol in biological fluids". *Sensors and Actuators B-Chemical*, **204**: 791, 2014.
48. SARTORI, E.R.; MEDEIROS, R.A.; ROCHA-FILHO, R.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "Square-wave voltammetric determination of propranolol and atenolol in pharmaceuticals using a boron-doped diamond electrode". *Talanta*, **81** (4): 1418, 2010.
49. SANTOS, A.M.; WONG, A. & FATIBELLO-FILHO, O. "Simultaneous determination of salbutamol and propranolol in biological fluid samples using an electrochemical sensor based on functionalized-graphene, ionic liquid and silver nanoparticles". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **824**: 1, 2018.
50. DEHNAVI, A. & SOLEYMANPOUR, A. "Titanium Dioxide/Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Modified Pencil Graphite Sensor for Sensitive Voltammetric Determination of Propranolol in Real Samples". **33** (2): 355, 2021.
51. WONG, A.; SANTOS, A.M.; SILVA, T.A. & FATIBELLO-FILHO, O. "Simultaneous determination of isoproterenol, acetaminophen, folic acid, propranolol and caffeine using a sensor platform based on carbon black, graphene oxide, copper nanoparticles and PEDOT:PSS". *Talanta*, **183**: 329, 2018.
52. SILVA, C.G.A.D. & COLLINS, C.H. "Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes". *Quim. Nova*, **34**: 665, 2011.
53. BARROS, W.R.P.; BORGES, M.P.; REIS, R.M.; ROCHA, R.S.; BERTAZZOLI, R. & LANZA, M.R.V. "Degradation of dipyrone by the electro-Fenton process in an electrochemical flow reactor with a modified gas diffusion electrode". *J. Brazil. Chem. Soc.*, **25**: 1673, 2014.
54. GHANBARI, F.; YAGHOOT-NEZHAD, A.; WACŁAWEK, S.; LIN, K.-Y.A.; RODRÍGUEZ-CHUECA, J. & MEHDIPOUR, F. "Comparative investigation of acetaminophen degradation in aqueous solution by UV/Chlorine and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes: Kinetics and toxicity assessment, process feasibility and products identification". *Chemosphere*, **285**: 131455, 2021.
55. EPOLD, I.; TRAPIDO, M. & DULOVA, N. "Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems". *Chem Eng J*, **279**: 452, 2015.
56. ZIGAH, D.; RODRIGUEZ-LOPEZ, J. & BARD, A.J. "Quantification of photoelectrogenerated hydroxyl radical on TiO<sub>2</sub> by surface

- interrogation scanning electrochemical microscopy". *Phys Chem Chem Phys*, **14** (37): 12764, 2012.
57. BROSÉUS, R.; VINCENT, S.; ABOULFADL, K.; DANESHVAR, A.; SAUVÉ, S.; BARBEAU, B. & PRÉVOST, M. "Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment". *Water Res*, **43** (18): 4707, 2009.
58. PONKSHE, A. & THAKUR, P. "Significant mineralization of beta blockers Propranolol and Atenolol by TiO<sub>2</sub> induced photocatalysis". *Materials Today: Proceedings*, **18**: 1162, 2019.
59. YANG, Y.; CAO, Y.; JIANG, J.; LU, X.; MA, J.; PANG, S.; LI, J.; LIU, Y.; ZHOU, Y. & GUAN, C. "Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate (PDS)". *Water Research*, **149**: 543, 2019.
60. GANIYU, S.O.; OTURAN, N.; RAFFY, S.; ESPOSITO, G.; VAN HULLEBUSCH, E.D.; CRETIN, M. & OTURAN, M.A. "Use of Substoichiometric Titanium Oxide as a Ceramic Electrode in Anodic Oxidation and Electro-Fenton Degradation of the Beta-blocker Propranolol: Degradation Kinetics and Mineralization Pathway". *Electrochimica Acta*, **242**: 344, 2017.
61. GIORDANI, T.; DOSE, J.; KUSKOSKI, Y.; SCHULTZ, J.; MANGRICH, A.S.; DE MELLO, J.M.M.; SILVA, L.L.; ZEFERINO, R.C.F.; ZANETTI, M.; FIORI, M.A. & COLPANI, G.L. "Photocatalytic degradation of propranolol hydrochloride using Nd-TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV and visible light". *Journal of Materials Research*, **36** (7): 1584, 2021.
62. CAVALCANTI, V.D.O.M.; SANTANA, R.M.R.; NEVES, N.S.D.C.S.; DE LUCENA, A.L.A.; DE OLIVEIRA, M.A.S.; DO NASCIMENTO, G.E. & NAPOLEÃO, D.C. "Treatment of the drugs atenolol and propranolol by advanced oxidation processes, a kinetic approach, toxicity effects on seeds, and chromatographic analysis". *Chemical Papers*, **75** (8): 4391, 2021.
63. KOVÁCS, K.; TÓTH, T. & WOJNÁROVITS, L. "Evaluation of advanced oxidation processes for  $\beta$ -blockers degradation: a review". *Water Science and Technology*, **85** (2): 685, 2021.
64. NÁJERA-AGUILAR, H.A.; MAYORGA-SANTIS, R.; GUTIÉRREZ-HERNÁNDEZ, R.F.; SANTIESTEBAN-HERNÁNDEZ, A.; RODRÍGUEZ-VALADEZ, F.J.; ULLOA-GUTIÉRREZ, D.A.; ARAIZA-AGUILAR, J.A. & CRUZ-SALOMÓN, A. "Propranolol degradation through processes based on the generation of hydroxyl free radical". *Journal of Water and Health*, **20** (1): 216, 2021.
65. COLPANI, G.L.; SANTOS, V.F.; ZEFERINO, R.C.F.; ZANETTI, M.; MELLO, J.M.M.D.; SILVA, L.L.; PADOIN, N.; MOREIRA, R.D.F.P.M.; FIORI, M.A. & SOARES, C. "Propranolol hydrochloride

- degradation using La@TiO<sub>2</sub> functionalized with CMCD". *Journal of Rare Earths*, **40** (4): 579, 2022.
66. MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; BOTERO-COY, A.M.; HERNÁNDEZ, F.; LEÓN LÓPEZ, N.; TORRES-PALMA, R.A. & MONCAYO-LASSO, A. "Elimination of contaminants of emerging concern and their environmental risk in world-real municipal wastewaters by electrochemical advanced oxidation processes". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10** (3): 107803, 2022.
67. 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*, **139**: 118, 2018.
68. OTURAN, M.A. & AARON, J.-J. "Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **44** (23): 2577, 2014.
69. MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X.; HUO, X.; AN, Z.; LI, L.; FU, Y.; LI, B.; ZHANG, M.; QIN, L.; LIU, S. & YANG, L. "Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment". *Chemosphere*, **275**: 130104, 2021.
70. BACCARO, A.L.B. & GUTZ, I.G.R. "FOTOELETROCATÁLISE EM SEMICONDUTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À NANOESCALA". *Química Nova*, **41** 2018.
71. EUSTÁQUIO, H.S. & ROSSONI, H.A.V. "Revisão sistemática de literatura sobre otimização operacional e padronização das atividades das estações de tratamento de águas residuárias: Systematic literature review on operational optimization and standardizing the activities of the effluent treatment system". *Brazilian Journal of Development*, **8** (12): 77238, 2022.
72. WANG, X.; JING, J.; ZHOU, M. & DEWIL, R. "Recent advances in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based advanced oxidation processes for removal of antibiotics from wastewater". *Chinese Chemical Letters*, **34** (3): 107621, 2023.
73. ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A.A. & WAN DAUD, W.M.A. "Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review". *Journal of Cleaner Production*, **87**: 826, 2015.
74. EBRAHIEM, E.E.; AL-MAGHRABI, M.N. & MOBARKI, A.R. "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology". *Arabian Journal of Chemistry*, **10**: S1674, 2017.
75. PANDEY, Y.; VERMA, A. & TOOR, A.P. "Abatement of paraquat contaminated water using solar assisted heterogeneous photo-Fenton

- like treatment with iron-containing industrial wastes as catalysts". *Journal of Environmental Management*, **325**: 116550, 2023.
76. HUANG, C.P.; DONG, C. & TANG, Z. "Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment". *Waste Management*, **13** (5): 361, 1993.
77. POYATOS, J.M.; MUÑO, M.M.; ALMECIJA, M.C.; TORRES, J.C.; HONTORIA, E. & OSORIO, F. "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art". *Water, Air, and Soil Pollution*, **205** (1): 187, 2010.
78. ZANONI, M.V.B.; BORGES, A.S.; BENEDETTI, A.V.; YAMANAKA, H.; SOTOMAYOR, M.D.P.T.; BESSEGATO, G.G.; STRADIOTTO, N.R.; ZANTA, C.L.D.P.E.S. & ANDRADE, A.R.D. "PANORAMA DA ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA NO BRASIL". *Química Nova*, **40** 2017.
79. AVACA, L.A. & TOKORO, R. "A história, evolução e crescimento da Eletroquímica: Eletroanalítica nestes últimos 25 anos". *Química Nova*, **25** 2002.
80. AMETA, R.; SOLANKI, M.S.; BENJAMIN, S. & AMETA, S.C., *Chapter 6 - Photocatalysis*, in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, AMETA, S.C. & AMETA, R., Editors. 2018, Academic Press. p. 135.
81. MOURA, L. & PICÃO, R.C., *Chapter 23 - Removal of antimicrobial resistance determinants from wastewater: a risk perspective on conventional and emerging technologies*, in *Emerging Contaminants in the Environment*, SARMA, H.; DOMINGUEZ, D.C. & LEE, W.-Y., Editors. 2022, Elsevier. p. 603.
82. HARIGANESH, S.; VADIVEL, S.; MARUTHAMANI, D. & RANGABHASHIYAM, S., *Chapter 12 - Disinfection by-products in drinking water: detection and treatment methods*, in *Disinfection By-products in Drinking Water*, PRASAD, M.N.V., Editor. 2020, Butterworth-Heinemann. p. 279.
83. LI, Z.; ZHANG, Z.; WANG, L. & MENG, X. "Bismuth chromate (Bi<sub>2</sub>CrO<sub>6</sub>): A promising semiconductor in photocatalysis". *Journal of Catalysis*, **382**: 40, 2020.
84. MENG, X. & ZHANG, Z. "Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **423**: 533, 2016.
85. HE, D.; WANG, L.; LI, H.; YAN, T.; WANG, D. & XIE, T. "Self-assembled 3D hierarchical clew-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> microspheres: Synthesis, photo-induced charges transfer properties, and photocatalytic activities". *CrystEngComm*, **13** (12): 4053, 2011.
86. LIU, S.; SUN, J.; REN, G. & MENG, X. "Vacancy-engineered bismuth-based semiconductor with enhanced photocatalytic activity: A

- review". *Materials Science in Semiconductor Processing*, **137**: 106230, 2022.
87. SOARES, L. & ALVES, A. "Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis". *Materials Letters*, **211**: 339, 2018.
88. TON, N.Q.T.; LE, T.N.T.; KIM, S.; DAO, V.A.; YI, J. & VU, T.H.T. "High-Efficiency Photo-Generated Charges of ZnO/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Thin Films for Photocatalytic and Antibacterial Performance". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **20** (4): 2214, 2020.
89. NEMIWAL, M.; ZHANG, T.C. & KUMAR, D. "Recent progress in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity". *Science of The Total Environment*, **767**: 144896, 2021.
90. ZHANG, X.; YU, W.; GUO, Y.; LI, S.; CHEN, Y.; WANG, H. & BIAN, Z. "Recent advances in photoelectrocatalytic advanced oxidation processes: From mechanism understanding to catalyst design and actual applications". *Chemical Engineering Journal*, **455**: 140801, 2023.
91. PALMAS, S.; VACCA, A. & MAIS, L., 6 - *Photoelectrocatalytic degradation of harmful compounds*, in *Photoelectrocatalysis*, PALMISANO, L. & YURDAKAL, S., Editors. 2023, Elsevier. p. 265.
92. FUJISHIMA, A. & HONDA, K. "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature*, **238** (5358): 37, 1972.
93. CHEN, C.; MA, W. & ZHAO, J. "Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation". *Chemical Society Reviews*, **39** (11): 4206, 2010.
94. ASRYAN, L.V.; WU, Y. & SURIS, R.A. "Carrier capture delay and modulation bandwidth in an edge-emitting quantum dot laser". *Appl Phys Lett*, **98** (13): 131108, 2011.
95. CHANG, S.J.; WANG, Q.B.; LIU, B.S.; SANG, Y.H. & LIU, H. "Hierarchical TiO<sub>2</sub> nanonetwork-porous Ti 3D hybrid photocatalysts for continuous-flow photoelectrodegradation of organic pollutants". *Catalysis Science & Technology*, **7** (2): 524, 2017.
96. FERNANDEZ-DOMENE, R.M.; SANCHEZ-TOVAR, R.; LUCAS-GRANADOS, B.; MUNOZ-PORTERO, M.J.; RAMIREZ-GRAU, R. & GARCIA-ANTON, J. "Visible-light photoelectrodegradation of diuron on WO<sub>3</sub> nanostructures". *J Environ Manag*, **226**: 249, 2018.
97. LEE, C.H.; SHIE, J.L.; YANG, Y.T. & CHANG, C.Y. "Photoelectrochemical characteristics, photodegradation and kinetics of metal and non-metal elements co-doped photocatalyst for pollution removal". *Chem Eng J*, **303**: 477, 2016.



98. MORAES, F.C.; GORUP, L.F.; ROCHA, R.S.; LANZA, M.R.V. & PEREIRA, E.C. "Photoelectrochemical removal of 17 beta-estradiol using a RuO<sub>2</sub>-graphene electrode". *Chemosphere*, **162**: 99, 2016.
99. MUTHALIF, M.P.A.; SUNESH, C.D. & CHOE, Y. "Enhanced light absorption and charge recombination control in quantum dot sensitized solar cells using tin doped cadmium sulfide quantum dots". *J. Colloid Interface Sci.*, **534**: 291, 2019.
100. SOUZA, F.L.; SAEZ, C.; LANZA, M.R.V.; CANIZARES, P. & RODRIGO, M.A. "Removal of pesticide 2,4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation". *Appl. Catal. B-Environ.*, **180**: 733, 2016.
101. PELEYEJU, M.G. & VILJOEN, E.L. "WO<sub>3</sub>-based catalysts for photocatalytic and photoelectrocatalytic removal of organic pollutants from water – A review". *Journal of Water Process Engineering*, **40**: 101930, 2021.
102. COSTA, M.B.; DE ARAÚJO, M.A.; TINOCO, M.V.D.L.; BRITO, J.F.D. & MASCARO, L.H. "Current trending and beyond for solar-driven water splitting reaction on WO<sub>3</sub> photoanodes". *Journal of Energy Chemistry*, **73**: 88, 2022.
103. SHUR, M., 6 - *Semiconductors*, in *The Electrical Engineering Handbook*, CHEN, W.-K., Editor. 2005, Academic Press: Burlington. p. 153.
104. SHANEFIELD, D.J., *CHAPTER 13 - Semiconductors*, in *Industrial Electronics for Engineers, Chemists, and Technicians*, SHANEFIELD, D.J., Editor. 2001, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 141.
105. AHMED, M. & DINCER, I. "A review on photoelectrochemical hydrogen production systems: Challenges and future directions". *International Journal of Hydrogen Energy*, **44** (5): 2474, 2019.
106. BUENO, R.T.; LOPES, O.F.; CARVALHO, K.T.G.; RIBEIRO, C. & MOURÃO, H.A.J.L. "Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos". *Química Nova*, **42** 2019.
107. DIAS, P. & MENDES, A., *Hydrogen Production from Photoelectrochemical Water Splitting*, in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, MEYERS, R.A., Editor. 2017, Springer New York: New York, NY. p. 1.
108. JABBAR, Z.H. & GRAIMED, B.H. "Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study". *Journal of Water Process Engineering*, **47**: 102671, 2022.

109. CHI, J.; JIANG, Z.; YAN, J.; LARIMI, A.; WANG, Z.; WANG, L. & SHANGGUAN, W. "Recent advancements in bismuth vanadate photoanodes for photoelectrochemical water splitting". *Materials Today Chemistry*, **26**: 101060, 2022.
110. KUDO, A.; UEDA, K.; KATO, H. & MIKAMI, I. "Photocatalytic O<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation on BiVO<sub>4</sub> in aqueous AgNO<sub>3</sub> solution". *Catalysis Letters*, **53** (3): 229, 1998.
111. RAJ, A.K.V.; PRABHAKAR RAO, P. & RAJESH, K. "Potential NIR reflecting yellow pigments powder in monoclinic scheelite type solid solutions: BiVO<sub>4</sub>-GdPO<sub>4</sub> for cool roof applications". *Inorganic Chemistry Communications*, **149**: 110416, 2023.
112. WANG, X.; MU, B.; WANG, W.; WANG, Q. & WANG, A. "A comparative study on color properties of different clay minerals/BiVO<sub>4</sub> hybrid pigments with excellent thermal stability". *Applied Clay Science*, **181**: 105221, 2019.
113. YAO, D.; DONG, C.; BING, Q.; LIU, Y.; QU, F.; YANG, M.; LIU, B.; YANG, B. & ZHANG, H. "Oxygen-Defective Ultrathin BiVO<sub>4</sub> Nanosheets for Enhanced Gas Sensing". *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11** (26): 23495, 2019.
114. ZHU, Z.; CHIANG, Z.-X.; WU, R.-J.; KUMAR, U. & WU, C.-H. "A combined experimental and theoretical study of composite SnO<sub>2</sub>-BiVO<sub>4</sub> for selective NO<sub>2</sub> sensing". *Materials Chemistry and Physics*, **292**: 126868, 2022.
115. GAO, Y.; YANG, G.; DAI, Y.; LI, X.; GAO, J.; LI, N.; QIU, P. & GE, L. "Electrodeposited Co-Substituted LaFeO<sub>3</sub> for Enhancing the Photoelectrochemical Activity of BiVO<sub>4</sub>". *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12** (15): 17364, 2020.
116. ZHONG, M.; HISATOMI, T.; KUANG, Y.; ZHAO, J.; LIU, M.; IWASE, A.; JIA, Q.; NISHIYAMA, H.; MINEGISHI, T.; NAKABAYASHI, M.; SHIBATA, N.; NIISHIRO, R.; KATAYAMA, C.; SHIBANO, H.; KATAYAMA, M.; KUDO, A.; YAMADA, T. & DOMEN, K. "Surface Modification of CoOx Loaded BiVO<sub>4</sub> Photoanodes with Ultrathin p-Type NiO Layers for Improved Solar Water Oxidation". *Journal of the American Chemical Society*, **137** (15): 5053, 2015.
117. LE, H.V.; NGUYEN, M.D.; PHAM, Y.T.H.; NGUYEN, D.N.; LE, L.T.; HAN, H. & TRAN, P.D. "Decoration of AgOx hole collector to boost photocatalytic water oxidation activity of BiVO<sub>4</sub> photoanode". *Materials Today Energy*, **21**: 100762, 2021.
118. PILLI, S.K.; DEUTSCH, T.G.; FURTAK, T.E.; BROWN, L.D.; TURNER, J.A. & HERRING, A.M. "BiVO<sub>4</sub>/CuWO<sub>4</sub> heterojunction photoanodes for efficient solar driven water oxidation". *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15** (9): 3273, 2013.

119. CHEMELEWSKI, W.D.; LEE, H.C.; LIN, J.F.; BARD, A.J. & MULLINS, C.B. "Amorphous FeOOH Oxygen Evolution Reaction Catalyst for Photoelectrochemical Water Splitting". *Journal of the American Chemical Society*, **136** (7): 2843, 2014.
120. MASCARO, L.H.; POCKETT, A.; MITCHELS, J.M.; PETER, L.M.; CAMERON, P.J.; CELORRIO, V.; FERMIN, D.J.; SAGU, J.S.; WIJAYANTHA, K.G.U.; KOCIOK-KOHN, G. & MARKEN, F. "One-step preparation of the BiVO<sub>4</sub> film photoelectrode". *Journal of Solid State Electrochemistry*, **19** (1): 31, 2015.
121. SEABOLD, J.A. & CHOI, K.-S. "Efficient and Stable Photo-Oxidation of Water by a Bismuth Vanadate Photoanode Coupled with an Iron Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalyst". *Journal of the American Chemical Society*, **134** (4): 2186, 2012.
122. TELPANDE, D. "Stability Testing of Non-Toxic Bismuth Vanadate According to Pharmaceutical Criteria". *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, **04**: 5350, 2015.
123. FROST, R.L.; CEJKA, J.; WEIER, M. & MARTENS, W.N. "A Raman spectroscopic study of the uranyl phosphate mineral parsonsite". *Journal of Raman Spectroscopy*, **37** (9): 879, 2006.
124. DING, C.M.; SHI, J.Y.; WANG, D.G.; WANG, Z.J.; WANG, N.; LIU, G.J.; XIONG, F.Q. & LI, C. "Visible light driven overall water splitting using cocatalyst/BiVO<sub>4</sub> photoanode with minimized bias". *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15** (13): 4589, 2013.
125. GAN, J.Y.; LU, X.H.; RAJEEVA, B.B.; MENZ, R.; TONG, Y.X. & ZHENG, Y.B. "Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation over Hydrogen-Reduced Nanoporous BiVO<sub>4</sub> with Ni-B-i Electrocatalyst". *Chemelectrochem*, **2** (9): 1385, 2015.
126. PARK, Y.; MCDONALD, K.J. & CHOI, K.-S. "Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation". *Chemical Society Reviews*, **42** (6): 2321, 2013.
127. BAI, S.; LI, Q.; HAN, J.; YANG, X.; SHU, X.; SUN, J.; SUN, L.; LUO, R.; LI, D. & CHEN, A. "Photoanode of LDH catalyst decorated semiconductor heterojunction of BiVO<sub>4</sub>/CdS to enhance PEC water splitting efficiency". *International Journal of Hydrogen Energy*, **44** (45): 24642, 2019.
128. SHI, H.; SUN, M.; YU, Y.; SHI, M.; SHI, F.-N.; LIU, F. & HAN, E.-H. "Highly dispersed nanometer BiVO<sub>4</sub> on attapulgite as a potential hybrid inhibitor pigment in epoxy coatings". *Progress in Organic Coatings*, **137**: 105347, 2019.
129. LAMM, B.; ZHOU, L.; RAO, P. & STEFIK, M. "Atomic Layer Deposition of Space-Efficient SnO<sub>2</sub> Underlayers for BiVO<sub>4</sub> Host–

- Guest Architectures for Photoassisted Water Splitting". **12** (9): 1916, 2019.
130. WAN, X.; XU, Y.; WANG, X.; GUAN, X.; FU, Y.; HU, C.; HU, H. & RONG, N. "Atomic layer deposition assisted surface passivation on bismuth vanadate photoanodes for enhanced solar water oxidation". *Applied Surface Science*, **573**: 151492, 2022.
131. TOLOD, K.R.; HERNÁNDEZ, S.; CASTELLINO, M.; DEORSOLA, F.A.; DAVARPANAH, E. & RUSSO, N. "Optimization of BiVO<sub>4</sub> photoelectrodes made by electrodeposition for sun-driven water oxidation". *International Journal of Hydrogen Energy*, **45** (1): 605, 2020.
132. HO-KIMURA, S.; SOONTORNCHAIYAKUL, W.; YAMAGUCHI, Y. & KUDO, A. "Preparation of Nanoparticle Porous-Structured BiVO<sub>4</sub> Photoanodes by a New Two-Step Electrochemical Deposition Method for Water Splitting". **11** (1): 136, 2021.
133. TOLOD, K.R.; SABOO, T.; HERNÁNDEZ, S.; GUZMÁN, H.; CASTELLINO, M.; IRANI, R.; BOGDANOFF, P.; ABDI, F.F.; QUADRELLI, E.A. & RUSSO, N. "Insights on the surface chemistry of BiVO<sub>4</sub> photoelectrodes and the role of Al overlayers on its water oxidation activity". *Applied Catalysis A: General*, **605**: 117796, 2020.
134. LOTFI, S.; OUARDI, M.E.; AHSAINI, H.A. & ASSANI, A. "Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of BiVO<sub>4</sub> photocatalysts: A review". *Catalysis Reviews*: 1, 2022.
135. DA SILVA, M.R.; DALL'ANTONIA, L.H.; SCALVI, L.V.A.; DOS SANTOS, D.I.; RUGGIERO, L.O. & URBANO, A. "Deposition and characterization of BiVO<sub>4</sub> thin films and evaluation as photoanodes for methylene blue degradation". *Journal of Solid State Electrochemistry*, **16** (10): 3267, 2012.
136. WANG, W.; HAN, Q.; ZHU, Z.; ZHANG, L.; ZHONG, S. & LIU, B. "Enhanced photocatalytic degradation performance of organic contaminants by heterojunction photocatalyst BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/RGO and its compatibility on four different tetracycline antibiotics". *Advanced Powder Technology*, **30** (9): 1882, 2019.
137. KHOORMORTEZAEI, S.; ABDIZADEH, H. & GOLOBOSTANFARD, M.R. "Triple Layer Heterojunction WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> Porous Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting". *ACS Applied Energy Materials*, **2** (9): 6428, 2019.
138. DO PRADO, T.M.; CINCOTTO, F.H.; FATIBELLO, O. & DE MORAES, F. "Bismuth Vanadate/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Electrode for Photoelectrochemical Determination of Diclofenac in Urine". *Electroanalysis*, **30** (11): 2704, 2018.

139. PRADO, T.M.; CARRICO, A.; CINCOTTO, F.H.; FATIBELLO, O. & MORAES, F.C. "Bismuth vanadate/graphene quantum dot: A new nanocomposite for photoelectrochemical determination of dopamine". *Sensors and Actuators B-Chemical*, **285**: 248, 2019.
140. PRASAD, U.; PRAKASH, J.; AZEREDO, B. & KANNAN, A. "Stoichiometric and non-stoichiometric tungsten doping effect in bismuth vanadate based photoactive material for photoelectrochemical water splitting". *Electrochimica Acta*, **299**: 262, 2019.
141. TAYEBI, M.; TAYYEBI, A. & LEE, B.K. "Improved photoelectrochemical performance of molybdenum (Mo)-doped monoclinic bismuth vanadate with increasing donor concentration". *Catalysis Today*, **328**: 35, 2019.
142. GAO, X.; LIANG, C.; GAO, K.; LI, X.; LIU, J. & LI, Q. "Z-scheme heterojunction Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> with exposing high-active facets and stretching spatial charge separation ability for photocatalytic organic pollutants degradation". *Applied Surface Science*, **524**: 146506, 2020.
143. WANG, Y.; YU, D.; WANG, W.; GAO, P.; ZHANG, L.; ZHONG, S. & LIU, B. "The controllable synthesis of novel heterojunction CoO/BiVO<sub>4</sub> composite catalysts for enhancing visible-light photocatalytic property". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **578**: 123608, 2019.
144. LI, F. & LEUNG, D.Y.C. "Highly enhanced performance of heterojunction Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> photoanode for photoelectrocatalytic hydrogen production under solar light irradiation". *Chemical Engineering Science*, **211**: 115266, 2020.
145. WANG, L.; HAN, K. & TAO, M. "Effect of Substrate Etching on Electrical Properties of Electrochemically Deposited CuO". *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (2): D91, 2007.
146. WANG, Y.; ZHANG, S.; XIAO, D.; WANG, S.; ZHANG, T.; YANG, X.; HENG, S. & SUN, M. "CuO/WO<sub>3</sub> hollow microsphere P-N heterojunction sensor for continuous cycle detection of H<sub>2</sub>S gas". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **374**: 132823, 2023.
147. WANG, N.; TAO, W.; GONG, X.; ZHAO, L.; WANG, T.; ZHAO, L.; LIU, F.; LIU, X.; SUN, P. & LU, G. "Highly sensitive and selective NO<sub>2</sub> gas sensor fabricated from Cu<sub>2</sub>O-CuO microflowers". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **362**: 131803, 2022.
148. SINGH, S.; RAJ, T.; SINGH, H. & KANWAR, J.S. "Optoelectronic and Photovoltaic Performances of Organic Receptors Decorated CuO Nanoparticles Based Dye Sensitized Solar Cells". *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **14** (10): 1468, 2019.
149. TAN, R.; WEI, Z.; LIANG, J.; LV, Z.; CHEN, B.; QU, J.; YAN, W. & MA, J. "Enhanced open-circuit photovoltage and charge collection

- realized in pearl-like NiO/CuO composite nanowires based p-type dye sensitized solar cells". *Materials Research Bulletin*, **116**: 131, 2019.
150. PENG, W.; ZHOU, Y.; LI, J.; LIU, Y.; ZHANG, J.; XIANG, G.; ZHU, X.; LI, R.; WANG, H. & ZHAO, Y. "Annealing temperature induced physical characteristics of CuO films grown by magnetron sputtering". *Materials Science in Semiconductor Processing*, **131**: 105883, 2021.
151. DU, Y.; GAO, X. & MENG, X. "Preparation and characterization of single-phased n-type CuO film by DC magnetron sputtering". *Physica B: Condensed Matter*, **560**: 37, 2019.
152. JOHN, S.; VADLA, S.S. & ROY, S.C. "High photoelectrochemical activity of CuO nanoflakes grown on Cu foil". *Electrochimica Acta*, **319**: 390, 2019.
153. CASTREJÓN-SÁNCHEZ, V.-H.; SOLÍS, A.C.; LÓPEZ, R.; ENCARNACIÓN-GÓMEZ, C.; MORALES, F.M.; VARGAS, O.S.; MASTACHE-MASTACHE, J.E. & SÁNCHEZ, G.V. "Thermal oxidation of copper over a broad temperature range: towards the formation of cupric oxide (CuO)". *Materials Research Express*, **6** (7): 075909, 2019.
154. JABEEN, S.; SHERAZI, T.A.; ULLAH, R.; NAQVI, S.A.R.; RASHEED, M.A.; ALI, G.; SHAH, A.U. & KHAN, Y. "Electrodeposition-assisted formation of anodized TiO<sub>2</sub>-CuO heterojunctions for solar water splitting". *Applied Nanoscience*, **11** (1): 79, 2021.
155. YANG, Y.; ZHONG, X.; LIU, K.; DU, J.; YANG, Y.; HE, H.; ZHOU, Y.; DONG, F.; FU, C. & WANG, J. "Insight into the Improvement Mechanism of Copper Oxide/BiVO<sub>4</sub> Heterojunction Photoanodes for Solar Water Oxidation". *Journal of The Electrochemical Society*, **166** (12): H513, 2019.
156. ZHAO, W.; WANG, Y.; YANG, Y.; TANG, J. & YANG, Y. "Carbon spheres supported visible-light-driven CuO-BiVO<sub>4</sub> heterojunction: Preparation, characterization, and photocatalytic properties". *Applied Catalysis B: Environmental*, **115-116**: 90, 2012.
157. DURSUN, S.; KOYUNCU, S.N.; KAYA, İ.C.; KAYA, G.G.; KALEM, V. & AKYILDIZ, H. "Production of CuO-WO<sub>3</sub> hybrids and their dye removal capacity/performance from wastewater by adsorption/photocatalysis". *Journal of Water Process Engineering*, **36**: 101390, 2020.
158. BI, Y.; OUYANG, S.; UMEZAWA, N.; CAO, J. & YE, J. "Facet Effect of Single-Crystalline Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Sub-microcrystals on Photocatalytic Properties". *Journal of the American Chemical Society*, **133** (17): 6490, 2011.

159. LV, J.; DAI, K.; LU, L.; GENG, L.; LIANG, C. & ZHU, G. "Cu/Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ternary composite: A hybrid alloy-semiconductor heterojunction structure with visible light photocatalytic properties". *Journal of Alloys and Compounds*, **682**: 778, 2016.
160. ZHUANG, H.; CHEN, X.; XIA, J.; LU, K.; HUANG, W.; LIU, X.; YU, C. & YANG, K. "State-of-the-art progress in Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-based photocatalysts: Rational design, regulation and perspective". *Applied Materials Today*, **31**: 101742, 2023.
161. LI, D.; LIU, Y.; YANG, Y.; TANG, G. & TANG, H. "Rational construction of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> step-scheme heterojunction for enhanced solar-driven photocatalytic performance of O<sub>2</sub> evolution and pollutant degradation". *Journal of Colloid and Interface Science*, **608**: 2549, 2022.
162. CHEN, R.; DING, S.; FU, N. & REN, X. "Preparation of a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite Z-type photocatalyst and photocatalytic degradation of Ofloxacin: Degradation performance, reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evaluation". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11** (2): 109440, 2023.
163. AMIRULSYAFIEE, A.; KHAN, M.M. & HARUNSANI, M.H. "Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-based visible light active photocatalysts: Recent progress, synthesis, and photocatalytic applications". *Catalysis Communications*, **172**: 106556, 2022.
164. AL KAUSOR, M.; GUPTA, S.S. & CHAKRABORTTY, D. "Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-based nanocomposites and their applications in photodegradation of toxic organic dye contaminated wastewater: Review on material design to performance enhancement". *Journal of Saudi Chemical Society*, **24** (1): 20, 2020.
165. 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*, **44** (47): 25473, 2019.
166. SHADDAD, M.N.; CARDENAS-MORCOSO, D.; ARUNACHALAM, P.; GARCÍA-TECEDOR, M.; GHANEM, M.A.; BISQUERT, J.; AL-MAYOUF, A. & GIMENEZ, S. "Enhancing the Optical Absorption and Interfacial Properties of BiVO<sub>4</sub> with Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Nanoparticles for Efficient Water Splitting". *The Journal of Physical Chemistry C*, **122** (22): 11608, 2018.
167. LOWINSOHN, D. & BERTOTTI, M. "Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos". *Química Nova*, **29** 2006.
168. LOWINSOHN, D. & BERTOTTI, M. "Electrochemical sensors: Fundamentals and applications in microenvironments". *Química Nova*, **29**: 1318, 2006.

169. LOWINSOHN, D. & BERTOTTI, M. "Electrochemical sensors: Fundamentals and applications in microenvironments". *Quimica Nova*, **29** (6): 1318, 2006.
170. PEREIRA, A.C.; SANTOS, A.D. & KUBOTA, L.T. "Trends in amperometric electrodes modification for electroanalytical applications". *Quimica Nova*, **25** (6A): 1012, 2002.
171. WU, L.; ZHANG, X.J. & JU, H.X. "Amperometric glucose sensor based on catalytic reduction of dissolved oxygen at soluble carbon nanofiber". *Biosens. Bioelectron.*, **23** (4): 479, 2007.
172. CAI, C.X. & CHEN, J. "Direct electron transfer of glucose oxidase promoted by carbon nanotubes". *Analytical Biochemistry*, **332** (1): 75, 2004.
173. BANKS, C.E.; DAVIES, T.J.; WILDGOOSE, G.G. & COMPTON, R.G. "Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites". *Chem. Commun.*, (7): 829, 2005.
174. ZARBIN, A.J.G. & OLIVEIRA, M.M. "Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis?". *Química Nova*, **36** (10): 1533, 2013.
175. ARDUINI, F.; DI NARDO, F.; AMINE, A.; MICHELI, L.; PALLESCHI, G. & MOSCONE, D. "Carbon black-modified screen-printed electrodes as electroanalytical tools". *Electroanalysis*, **24** (4): 743, 2012.
176. ARDUINI, F.; MAJORANI, C.; AMINE, A.; MOSCONE, D. & PALLESCHI, G. "Hg<sup>2+</sup> detection by measuring thiol groups with a highly sensitive screen-printed electrode modified with a nanostructured carbon black film". *Electrochimica Acta*, **56** (11): 4209, 2011.
177. WEI, Z.L.; LI, Z.J.; SUN, X.L.; FANG, Y.J. & LIU, J.K. "Synergistic contributions of fullerene, ferrocene, chitosan and ionic liquid towards improved performance for a glucose sensor". *Biosens. Bioelectron.*, **25** (6): 1434, 2010.
178. KALANUR, S.S.; JALDAPPAGARI, S. & BALAKRISHNAN, S. "Enhanced electrochemical response of carbamazepine at a nanostructured sensing film of fullerene-C-60 and its analytical applications". *Electrochimica Acta*, **56** (15): 5295, 2011.
179. GHALKHANI, M. & SHAHROKHIAN, S. "Application of carbon nanoparticle/chitosan modified electrode for the square-wave adsorptive anodic stripping voltammetric determination of Niclosamide". *Electrochem. Commun.*, **12** (1): 66, 2010.
180. SANGHAVI, B.J.; HIRSCH, G.; KARNA, S.P. & SRIVASTAVA, A.K. "Potentiometric stripping analysis of methyl and ethyl parathion



- employing carbon nanoparticles and halloysite nanoclay modified carbon paste electrode". *Analytica Chimica Acta*, **735**: 37, 2012.
181. FRIEDENSTEIN, H.; DAVIS, B. & EPEL, C., *Literature of carbon black* 1968. 515 p.
182. LONG, C.M.; NASCARELLA, M.A. & VALBERG, P.A. "Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions". *Environmental Pollution*, **181**: 271, 2013.
183. ROCHA, R.S.; BEATI, A.A.G.F.; OLIVEIRA, J.G. & LANZA, M.R.V. "Evolution of the degradation of sodium diclofenac using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/fenton in electrochemical reactor ". *Quimica Nova*, **32** (2): 354, 2009.
184. DOMINKO, R.; GABERSCEK, M.; DROFENIK, J.; BELE, M. & JAMNIK, J. "Influence of carbon black distribution on performance of oxide cathodes for Li ion batteries". *Electrochimica Acta*, **48** (24): 3709, 2003.
185. ALCANTARA, R.; JIMENEZ-MATEOS, J.M.; LAVELA, P. & TIRADO, J.L. "Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries". *Electrochem. Commun.*, **3** (11): 639, 2001.
186. VICENTINI, F.C.; RAVANINI, A.E.; FIGUEIREDO-FILHO, L.C.; INIESTA, J.; BANKS, C.E. & FATIBELLO-FILHO, O. "Imparting improvements in electrochemical sensors: evaluation of different carbon blacks that give rise to significant improvement in the performance of electroanalytical sensing platforms". *Electrochimica Acta*, **157**: 125, 2015.
187. DEROCO, P.B.; FATIBELLO-FILHO, O.; ARDUINI, F. & MOSCONE, D. "Effect of Different Carbon Blacks on the Simultaneous Electroanalysis of Drugs as Water Contaminants Based on Screen-printed Sensors". **31** (11): 2145, 2019.
188. SILVA, L.P.; SILVA, T.A.; MORAES, F.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "A voltammetric sensor based on a carbon black and chitosan-stabilized gold nanoparticle nanocomposite for ketoconazole determination". *Analytical Methods*, **13** (38): 4495, 2021.
189. PITON, G.R.; AUGUSTO, K.K.L.; WONG, A.; MORAES, F.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "A Novel Electrochemical Glassy Carbon Electrode Modified with Carbon Black and Glyceline Deep Eutectic Solvent within a Crosslinked Chitosan Film for Simultaneous Determination of Acetaminophen and Diclofenac". **33** (11): 2351, 2021.
190. ANITHAA, A.C.; ASOKAN, K. & SEKAR, C. "Voltammetric determination of epinephrine and xanthine based on sodium dodecyl sulphate assisted tungsten trioxide nanoparticles". *Electrochim. Acta*, **237**: 44, 2017.

191. HARIHARAN, V.; RADHAKRISHNAN, S.; PARTHIBAVARMAN, M.; DHILIPKUMAR, R. & SEKAR, C. "Synthesis of polyethylene glycol (PEG) assisted tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) nanoparticles for L-dopa bio-sensing applications". *Talanta*, **85** (4): 2166, 2011.
192. AFLATOONIAN, M.R.; TAJIK, S.; AFLATOONIAN, B.; SHOAIE, I.S.; SHEIKHSHOAIE, M. & BEITOLLAHI, H. "Copper oxide, ionic liquid and Mn(III) Salen modified carbon paste electrode as selective electrochemical sensor for determination of droxidopa in the presence of carbidopa". *Eurasian Chemical Communication*, **2** (3): 387, 2020.
193. AFZALI, M.; MOSTAFAVI, A. & SHAMSPUR, T. "Sensitive detection of colchicine at a glassy carbon electrode modified with magnetic ionic liquid/CuO nanoparticles/carbon nanofibers in pharmaceutical and plasma samples". *Journal of the Iranian Chemical Society*,
194. NEHRU, S.; SAKTHINATHAN, S.; TAMIZHDURAI, P.; CHIU, T.W. & SHANTHI, K. "Reduced Graphene Oxide/Multiwalled Carbon Nanotube Composite Decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles for Electrochemical Determination of Hydrazine in Environmental Water". *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20** (5): 3148, 2020.
195. SUNDAR, S.; KWON, S.J. & VENKATACHALAM, G. "Magneto-Biosensor for the Detection of Uric Acid Using Citric Acid-Capped Iron Oxide Nanoparticles". *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20** (4): 2144, 2020.
196. XU, Y.X.; GAO, T.T.; LIANG, Y.M. & XIAO, D. "Intercalation Lithium Cobalt Oxide for the Facile Fabrication of a Sensitive Dopamine Sensor". *Chemelectrochem*, **7** (5): 1193, 2020.
197. KUMAR, K.U. & SUBRAHMANYAM, A. "Electrochromic Properties of Reactive Magnetron Sputtered WO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Neon as Sputter Gas". *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20** (6): 3724, 2020.
198. SHENDAGE, S.S.; PATIL, V.L.; VANALAKAR, S.A.; PATIL, S.P.; HARALE, N.S.; BHOSALE, J.L.; KIM, J.H. & PATIL, P.S. "Sensitive and selective NO<sub>2</sub> gas sensor based on WO<sub>3</sub> nanoplates". *Sens. Actuators, B*, **240**: 426, 2017.
199. SANDIL, D.; SRIVASTAVA, S.; MALHOTRA, B.D.; SHARMA, S.C. & PURI, N.K. "Biofunctionalized tungsten trioxide-reduced graphene oxide nanocomposites for sensitive electrochemical immunosensing of cardiac biomarker". *Journal of Alloys and Compounds*, **763**: 102, 2018.
200. SANTOS, L.; SILVEIRA, C.M.; ELANGO VAN, E.; NETO, J.P.; NUNES, D.; PEREIRA, L.; MARTINS, R.; VIEGAS, J.; MOURA, J.J.G.; TODOROVIC, S.; ALMEIDA, M.G. & FORTUNATO, E. "Synthesis of WO<sub>3</sub> nanoparticles for biosensing applications". *Sens. Actuators, B*, **223**: 186, 2016.

201. JOICE, M.R.S.; DAVID, T.M. & WILSON, P. "WO<sub>3</sub> Nanorods Supported on Mesoporous TiO<sub>2</sub> Nanotubes as One-Dimensional Nanocomposites for Rapid Degradation of Methylene Blue under Visible Light Irradiation". *Journal of Physical Chemistry C*, **123** (45): 27448, 2019.
202. PRAKASH, O.; SAXENA, V.; CHOUDHURY, S.; TANVI; SINGH, A.; DEBNATH, A.K.; MAHAJAN, A.; MUTHE, K.P. & ASWAL, D.K. "Low temperature processable ultra-thin WO<sub>3</sub> Langmuir-Blodgett film as excellent hole blocking layer for enhanced performance in dye sensitized solar cell". *Electrochim. Acta*, **318**: 405, 2019.
203. HUANG, Y.Q.; LU, R.M.; WANG, M.; SAKAMOTO, J. & POUDEU, P.F.P. "Hexagonal-WO<sub>3</sub> nanorods encapsulated in nitrogen and sulfur co-doped reduced graphene oxide as a high-performance anode material for lithium ion batteries". *J. Solid State Chem.*, **282** 2020.
204. REZVANI, S.A. & SOLEYMANPOUR, A. "Application of a sensitive electrochemical sensor modified with WO<sub>3</sub> nanoparticles for the trace determination of theophylline". *Microchem. J.*, **149** 2019.
205. TSAI, M.S.; LU, C.J. & SU, P.G. "One-pot synthesis of AuNPs/RGO/WO<sub>3</sub> nanocomposite for simultaneously sensing hydroquinone and catechol". *Mater. Chem. Phys.*, **215**: 293, 2018.
206. YU, Q.; YANG, X.H. & CHEN, Y. "Electrochemical Detection of Codeine in Pharmaceutical Tablets Using a Tungsten Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes Modified Electrode". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11** (8): 6862, 2016.
207. FAT'HI, M.R. & ALMASIFAR, D. "Electrochemical Sensor for Square Wave Voltammetric Determination of Clozapine by Glassy Carbon Electrode Modified by WO<sub>3</sub> Nanoparticles". *Ieee Sensors Journal*, **17** (18): 6069, 2017.
208. AHMADI, M.; SAHOO, S.; YOUNESI, R.; GAUR, A.P.S.; KATIYAR, R.S. & GUINEL, M.J.F. "WO<sub>3</sub> nano-ribbons: their phase transformation from tungstite (WO<sub>3</sub> center dot H<sub>2</sub>O) to tungsten oxide (WO<sub>3</sub>)". *J. Mater. Sci.*, **49** (17): 5899, 2014.
209. ANITHAA, A.C.; LAVANYA, N.; ASOKAN, K. & SEKAR, C. "WO<sub>3</sub> nanoparticles based direct electrochemical dopamine sensor in the presence of ascorbic acid". *Electrochim. Acta*, **167**: 294, 2015.
210. HUIRACHE-ACUNA, R.; PARAGUAY-DELGADO, F.; ALBITER, M.A.; LARA-ROMERO, J. & MARTINEZ-SANCHEZ, R. "Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method". *Mater. Charact.*, **60** (9): 932, 2009.
211. DEEPA, M.; KAR, M.; SINGH, D.P.; SRIVASTAVA, A.K. & AHMAD, S. "Influence of polyethylene glycol template on

- microstructure and electrochromic properties of tungsten oxide". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92** (2): 170, 2008.
212. SUPOTHINA, S.; SEEHARAJ, P.; YORIYA, S. & SRIYUDTHSAK, M. "Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method". *Ceram. Int.*, **33** (6): 931, 2007.
213. WANG, W.; PANG, Y.X. & HODGSON, S.N.B. "XRD studies of thermally stable mesoporous tungsten oxide synthesised by a templated sol-gel process from tungstic acid precursor". *Microporous Mesoporous Mater.*, **121** (1-3): 121, 2009.
214. KUBENDHIRAN, S.; SAKTHIVEL, R.; CHEN, S.M.; YEAH, Q.J.; MUTHARANI, B. & THIRUMALRAJ, B. "Design of novel WO<sub>3</sub>/CB nanohybrids" An affordable and efficient electrochemical sensor for the detection of multifunctional flavonoid rutin". *Inorganic Chemistry Frontiers*, **5** (5): 1085, 2018.
215. 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". *Electrochem. Commun.*, **61**: 1, 2015.
216. MARTIMIANO DO PRADO, T.; LINDO SILVA, F.; GROSSELI, G.; SERGIO FADINI, P.; FATIBELLO-FILHO, O. & CRUZ DE MORAES, F. "Using BiVO<sub>4</sub>/CuO-Based Photoelectrocatalyzer for 4-Nitrophenol Degradation". **13** (6): 1322, 2020.
217. GAO, B.; WANG, T.; FAN, X.; GONG, H.; MENG, X.; LI, P.; FENG, Y.; HUANG, X.; HE, J. & YE, J. "Selective Deposition of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on Specific Facet of BiVO<sub>4</sub> Nanoplate for Enhanced Photoelectrochemical Performance". **2** (9): 1800102, 2018.
218. WANG, W.; WANG, J.; WANG, Z.; WEI, X.; LIU, L.; REN, Q.; GAO, W.; LIANG, Y. & SHI, H. "p-n junction CuO/BiVO<sub>4</sub> heterogeneous nanostructures: synthesis and highly efficient visible-light photocatalytic performance". *Dalton Transactions*, **43** (18): 6735, 2014.
219. CAO, D.; WANG, Y.; QIAO, M. & ZHAO, X. "Enhanced photoelectrocatalytic degradation of norfloxacin by an Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> electrode with low bias". *Journal of Catalysis*, **360**: 240, 2018.
220. BRAININA, K.Z.; GALPERIN, L.G.; KIRYUHINA, T.Y.; GALPERIN, A.L.; STOZHKO, N.Y.; MURZAKAEV, A.M. & TIMOSHENKOVA, O.R. "Silver nanoparticles electrooxidation: theory and experiment". *Journal of Solid State Electrochemistry*, **16** (7): 2365, 2012.
221. ABDULLAHI, S.; GÜNER, S.; KOSEOGLU, Y.; MUSA, I.; ADAMU, B. & ABDULHAMID, M. "Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory".

- Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics*, **35**: 241, 2016.
222. SONG, X.-M.; YUAN, C.; WANG, Y.; WANG, B.; MAO, H.; WU, S. & ZHANG, Y. "ZnO/CuO photoelectrode with n-p heterogeneous structure for photoelectrocatalytic oxidation of formaldehyde". *Applied Surface Science*, **455**: 181, 2018.
223. LONG, M.-C.; BERANEK, R.; CAI, W.-M. & KISCH, H. "Hybrid semiconductor electrodes for light-driven photoelectrochemical switches". *Electrochimica Acta*, **53** (14): 4621, 2008.
224. NASIR, S.N.S.; MOHAMED, N.A.; TUKIMON, M.A.; NOH, M.F.M.; ARZAEI, N.A. & TERIDI, M.A.M. "Direct extrapolation techniques on the energy band diagram of BiVO<sub>4</sub> thin films". *Physica B: Condensed Matter*, **604**: 412719, 2021.
225. MAEDA, K. & DOMEN, K. "Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges". *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1** (18): 2655, 2010.
226. DE SOUSA, D.N.R.; GROSSELI, G.M.; MOZETO, A.A.; CARNEIRO, R.L. & FADINI, P.S. "Ultrasound-assisted extraction method for the simultaneous determination of emerging contaminants in freshwater sediments". **38** (19): 3454, 2015.
227. MUANGMORA, R.; ROONGRAUNG, K.; KEMACHEEVAKUL, P. & CHUANGCHOTE, S. "Photocatalytic degradation of pharmaceuticals from water using nitrogen-doped titanium dioxide coated on fiberglass cloth". *Journal of Cleaner Production*, **397**: 136487, 2023.
228. ORIMOLADE, B.O.; IDRIS, A.O.; FELENI, U. & MAMBA, B. "Recent advances in degradation of pharmaceuticals using Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> mediated photocatalysis – A comprehensive review". *Environmental Pollution*, **289**: 117891, 2021.
229. FEITOSA, M.H.A.; PRADO, T.M.; SANTOS, A.M.; SILVA, L.P.; GROSSELI, G.M.; FADINI, P.S.; FATIBELLO-FILHO, O. & MORAES, F.C. "Titanium dioxide/cadmium sulfide photoanode applied to photoelectrodegradation of naproxen in wastewater". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **897**: 115571, 2021.
230. SILVA, T.A.; WONG, A. & FATIBELLO-FILHO, O. "Electrochemical sensor based on ionic liquid and carbon black for voltammetric determination of Allura red colorant at nanomolar levels in soft drink powders". *Talanta*, **209**: 120588, 2020.
231. DEROCO, P.B.; ROCHA-FILHO, R.C. & FATIBELLO-FILHO, O. "A new and simple method for the simultaneous determination of amoxicillin and nimesulide using carbon black within a dihexadecylphosphate film as electrochemical sensor". *Talanta*, **179**: 115, 2018.

232. GUARALDO, T.T.; GOULART, L.A.; MORAES, F.C. & LANZA, M.R.V. "Carbon black nanospheres modified with Cu (II)-phthalocyanine for electrochemical determination of Trimethoprim antibiotic". *Applied Surface Science*, **470**: 555, 2019.