

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE DE BiVO₄ DOPADOS COM RuO₂
APLICADOS NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA

Juliana Lucca Francisco

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

Orientadora: Dra. Isabelle Maria Duarte Gonzaga
Co-orientadora: Prof. Janaina Fernandes Gomes

São Carlos – SP

2025

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 07 de julho de 2025 perante a seguinte banca examinadora:

Orientadora: Dra. Isabelle Maria Duarte Gonzaga, DQ/UFSCar

Co-orientadora: Prof. Janaina Fernandes Gomes, DEQ/UFSCar

Convidado: Dr. Roger Gonçalves, DQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Prof. Luís Augusto Martins Ruotolo, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos órgãos de fomento que possibilitaram a realização deste trabalho, sendo eles o CNPq, a Fapesp, o CAPES e a Shell, ao CINE e o CDMF, e ao Laboratório de Nanomateriais para Energia Sustentável (LANES).

Gostaria de agradecer à minha orientadora Isabelle Gonzaga e a professora Lucia Mascaro que me permitiu fazer parte do seu grupo de pesquisa no LIEC, aos colaboradores da pesquisa, o professor Roger Gonçalves, Matheus Guardiano e o professor Ernesto Pereira.

Agradeço também ao orientador da disciplina, professor Luís Augusto Martins Ruotolo e a professora Janaina Fernandes Gomes por atuar como minha co-orientadora no departamento de Engenharia Química.

Agradeço aos meus familiares, minha mãe, meu pai e meu irmão, por me apoiarem na minha trajetória acadêmica e profissional, e aos meus amigos pelo suporte e parceria nos anos de curso.

E por fim gostaria de agradecer a UFSCar que possibilitou meu desenvolvimento para poder atuar na área de Engenharia Química.

RESUMO

O lançamento de compostos recalcitrantes, oriundos das indústrias, hospitais e agricultura nos corpos hídricos é considerado um grande desafio de ordem global, uma vez que essas substâncias causam danos significativos ao ecossistema. Partindo desse cenário, analisou-se que processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA) são uma alternativa para a mineralização de poluentes. Os PEOA são baseados na eletrogeração de espécies oxidantes e a escolha do material é crucial, pois a depender da substância e do processo, diferentes espécies serão formadas. Portanto, o trabalho proposto teve o intuito de realizar o estudo e a comparação das propriedades anódicas em meio cloro de um semiconductor tipo n, promissor e barato, o vanadato de bismuto (BiVO_4) e do mesmo material dopado com 1% de rutênio (Ru), que possui excelentes propriedades eletrocatalíticas. Logo, por meio de caracterizações eletroquímicas e físicas, foi analisada a resposta do material dopado a fim de realizar a degradação de dois antibióticos amplamente utilizados, a sulfadiazina e o sulfametoxazol. O desenvolvimento do projeto, teve início com a síntese do BiVO_4 puro e dopado, por meio da eletrodeposição da solução de nitrato de bismuto (III) em etilenoglicol e a adição da solução de acetilacetato de vanadil em dimetilsulfóxido seguida da calcinação do material e a retirada do excesso de vanádio. Vale destacar que a síntese do material dopado possui o mesmo procedimento, tendo como diferença apenas a adição de 1 mM de cloreto de rutênio à solução de bismuto. Os materiais produzidos foram caracterizados física e eletroquimicamente. Na difratometria de raios X foi confirmada a formação do BiVO_4 monoclinico e sua morfologia homogênea pode ser observada por microscopia eletrônica de varredura, o material dopado apresentou alguns aglomerados em sua estrutura podendo indicar uma maior rugosidade dos filmes, o que promoveria o aumento da superfície de contato, e possui uma estrutura monoclinica assim como o material sem a adição de Ru. Além disso, analisou-se a voltametria linear de varredura dos materiais, em uma faixa de -0,7 até 1,5 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, e obteve-se o potencial de circuito aberto para a realização de análises de impedância, em soluções de cloreto de sódio. Por fim, realizou-se a degradação dos poluentes selecionados nas condições otimizadas, ou seja, utilizando o melhor material e potencial considerando os compostos que são normalmente observados em efluentes reais, contabilizando o tempo necessário para decomposição total do composto.

ABSTRACT

The release of recalcitrant compounds from industries, hospitals, and agriculture into water bodies is considered a major global challenge, as these substances cause significant damage to the ecosystem. Based on this scenario, advanced electrochemical oxidative processes (AEPs) were analyzed as an alternative for pollutant mineralization. AEPs are based on the electrogeneration of oxidizing species, and the choice of material is crucial, as different species will be formed depending on the substance and the process. Therefore, the proposed work aimed to study and compare the anodic properties in chlorine of a promising and inexpensive n-type semiconductor, bismuth vanadate (BiVO_4), and the same material doped with 1% ruthenium (Ru), which has excellent electrocatalytic properties. Therefore, through electrochemical and physical characterizations, the response of the doped material was analyzed to degrade two widely used antibiotics, sulfadiazine and sulfamethoxazole. The project began with the synthesis of pure and doped BiVO_4 through electrodeposition of a bismuth(III) nitrate solution in ethylene glycol and the addition of a vanadyl acetylacetonate solution in dimethyl sulfoxide, followed by calcination and removal of excess vanadium. It is worth noting that the synthesis of the doped material follows the same procedure, the only difference being the addition of 1 mM ruthenium chloride to the bismuth solution. The materials produced were characterized physically and electrochemically. X-ray diffractometry confirmed the formation of monoclinic BiVO_4 , and its homogeneous morphology was observed by scanning electron microscopy. The doped material presented some agglomerates in its structure, possibly indicating greater film roughness, which would promote increased contact surface area. It also has a monoclinic structure, similar to the material without the addition of Ru. Furthermore, linear sweep voltammetry of the materials was analyzed over a range of -0.7 to 1.5 V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat}, and the open-circuit potential was obtained for impedance analysis in sodium chloride solutions. Finally, the degradation of the selected pollutants was performed under optimized conditions, i.e., using the best material and potential considering the compounds typically observed in real effluents, accounting for the time required for complete decomposition of the compound.

SUMÁRIO

Banca Examinadora.....	i
Dedicatória.....	ii
Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Lista de Figuras.....	vi
Nomenclatura.....	viii
1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1- Poluição Ambiental.....	3
2.2- Compostos Recalcitrantes.....	8
2.3- Sulfadiazina e Sulfametoxazol.....	10
2.4- Processos Oxidativos Avançados.....	12
2.5- Processos Eletroquímicos.....	16
2.6- Processos Fotoeletroquímicos.....	17
2.7- Vanadato de Bismuto.....	19
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1- Materiais.....	22
3.2- Equipamento.....	22
3.3- Procedimento Experimental.....	26
3.3.1- Síntese do Ânodo.....	26
3.3.2- Caracterização do Material.....	28
3.3.3- Degradação dos Poluentes (SDZ e SMX).....	30
3.4- Procedimento de Cálculo.....	31
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1- Caracterizações Físicas do Filme de BiVO ₄ Puro e Dopado.....	33
4.2- Caracterizações Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas do Filme de BiVO ₄ Puro e Dopado.....	36
4.3- Degradação dos Antibióticos SDZ e SMX.....	41
5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	44
5.1- CONCLUSÕES.....	44
5.2- SUGESTÕES.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
APÊNDICE A –.....	54
APÊNDICE B –.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Representação dos impactos da poluição na saúde humana e nos ecossistemas.	3
Figura 2.2.	Representação do impacto do saneamento ambiental inadequado na saúde pública do Brasil	6
Figura 2.3.	Peixes mortos como consequência da tragédia que ocorreu em Piracicaba.	7
Figura 2.4.	Estruturas moleculares de três classes de poluentes orgânicos persistentes (POPs).	9
Figura 2.5.	Fórmula química do antibiótico sulfadiazina.	11
Figura 2.6.	Fórmula química do antibiótico sulfametoxazol.	12
Figura 2.7.	Esquema do processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semiconductor.	15
Figura 2.8.	Esquema do processo fotoeletrocatalítico.	18
Figura 2.9.	Estrutura tetragonal scheelita e estrutura monoclinica scheelita do BiVO_4 .	20
Figura 3.1.	Potenciostato utilizado nas caracterizações eletroquímicas e na degradação do SDZ e SMX.	23
Figura 3.2.	Simulador Solar (LCS-100 - Newport).	24
Figura 3.3.	Difratômetro Shimadzu (XRD - 6100).	24
Figura 3.4.	Microscópio de emissão de campo (FE - SEM, JEOL JSM - 7200).	25
Figura 3.5.	Shimadzu Nexera X3.	25
Figura 3.6.	Eletrodo após a eletrodeposição de bismuto.	26
Figura 3.7.	Eletrodo após o processo de calcinação.	27
Figura 3.8.	Filme de BiVO_4 em FTO.	27
Figura 3.9.	Filme de Ru- BiVO_4 em FTO.	28
Figura 3.10	Representação da Célula Convencional Utilizada.	29
Figura 4.1.	Análise do DRX realizado no filme de BiVO_4 e Ru- BiVO_4 .	33
Figura 4.2.	Análises dos espectros de MEV-EDS realizadas no filme de BiVO_4 e Ru- BiVO_4 .	35
Figura 4.3.	Voltametria Linear e Impedância dos Filmes de BiVO_4 e Ru- BiVO_4 no escuro.	37
Figura 4.4.	Voltametria Linear dos Filmes de BiVO_4 e Ru- BiVO_4 no claro e no escuro.	39
Figura 4.5.	Degradação dos fármacos SMX e SDZ por meio de reações de eletrocatalise utilizando os filmes de BiVO_4 e Ru- BiVO_4 .	42

NOMENCLATURA

Números Adimensionais

π	Pi
-------	----

Abreviações

POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
POAs	Processos Oxidativos Avançados
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raio-X
Pnuma	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
CONASEMS	Conselho Nacional de Secretária Municipais de Saúde
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
MPMT	Ministério Público do Estado de Mato Grosso
EPTV	Emissoras Pioneiras de Televisão
G1	Portal de Notícias da Globo
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
POAs	Processos Oxidativos Avançados
CB	Banda de Condução
VB	Banda de Valência
pH	Potencial Hidrogeniônico
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
UHPLC	Cromatografia Líquida de Ultra-Alta Eficiência
LSV	Voltametria de Varredura Linear
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
OER	Reação de Evolução de Oxigênio
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
EDX	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

1. INTRODUÇÃO

A poluição mundial vem se tornando tópico recorrente em reuniões mundiais, onde a conferência de Estocolmo (MONTONE), realizada em 1972, foi um marco por abordar pela primeira vez questões ambientais. Tais reuniões possuem o intuito de promover a cooperação global visando proteger o meio ambiente, estabelecendo metas, como por exemplo a Agenda 21 para o desenvolvimento sustentável.

Entre os diversos desafios que a população global enfrenta, pode-se citar a poluição da água, em que a liberação de compostos orgânicos recalcitrantes, derivados de indústrias, hospitais, agricultura e entre outros, não são degradados por tratamentos comuns que ocorrem nas companhias de água e esgoto, promovendo a proliferação desses poluentes, proporcionando o envenenamento dos recursos hídricos.

Diante da situação atual que os corpos de água se encontram, os poluentes, altamente tóxicos e bioacumulativos (PASTRE e MARQUES, 2011), geram a morte de diversos animais, interferindo diretamente na cadeia alimentar (CARSON, 1969) e afetando o ecossistema. Além da contaminação por meio da alimentação, a sociedade está suscetível a ser afetada pela ingestão da água ou por meio do uso dela em atividades de higiene.

Devido ao fato da ineficiência dos tratamentos de água, estuda-se a utilização de processos oxidativos avançados (POAs) que possibilitam a degradação poluentes orgânicos persistentes (POPs), como por exemplo o sistema Fenton, o sistema Foto Fenton, a fotocatalise heterogênea, os processos eletroquímicos e entre outros (NASCIMENTO, 2017). Entre eles, os processos eletroquímicos vem se destacando, uma vez que é de fácil montagem, suas condições de operação são brandas (temperatura ambiente e pressão ambiente) e possui alta eficiência.

Assim tendo como foco realizar a degradação de dois antibióticos da família das sulfonamidas, sendo classificados como POPs, pretende-se realizar o tratamento eletroquímico utilizando-se como ânodo o semicondutor BiVO_4 , uma vez que se trata de um composto não tóxico, sustentável, que possui um bom custo benefício e pode ser utilizado como fotoânodo (ALMEIDA e LIMA, 2022). Por outro lado, possui baixa estabilidade e pode sofrer alta corrosão. Existem diversas estratégias para contornar as desvantagens deste material, dentre elas a dopagem do composto.

Assim, o rutênio surge como alternativa para a dopagem, uma vez que o material

possui uma alta atividade catalítica e estabilidade, contudo devido ao seu alto valor, o ideal é o uso em pequenas quantidades deste material.

Por isso, motivado pelas causas ambientais, principalmente referente a poluição hídrica gerada pelos poluentes orgânicos persistentes, este trabalho possui como objetivo a realização da degradação de dois poluentes farmacêuticos através da degradação eletroquímica e fotoeletroquímica, no qual será utilizado como ânodo o BiVO_4 dopado com 1% de Ru, com o intuito de melhorar a atividade eletrocatalítica e a estabilidade do material.

Além disso, pretende-se avaliar e comparar as propriedades físicas e químicas do material modificado com rutênio e o vanadato de bismuto puro, realizando caracterizações como microscopia eletrônica varredura (MEV), difração de raio-x (DRX), voltametria linear e impedância.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - POLUIÇÃO AMBIENTAL

A poluição ambiental é um tema considerado um grande desafio contemporâneo que possui maior visibilidade, uma vez que atualmente há uma maior distribuição de informações, proporcionando a conscientização da sociedade sobre o tema.

O Conselho Nacional de Secretarias Municipais de Saúde (CONASEMS) representou os principais impactos na saúde da população e dos ecossistemas no infográfico (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2023):

Figura 2.1: Representação dos impactos da poluição na saúde humana e nos ecossistemas.



Fonte: CONASEMS (2023).

Segundo o artigo da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), qualquer substância no ar que, pela sua concentração, torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, prejudicando a fauna, flora e as atividades da população, é classificado como

poluente. Vale destacar que, há uma grande variedade de substâncias na atmosfera, sendo classificados como poluentes primários, emitidos diretamente pelas fontes de emissão, e os secundários, que são formados através de reações químicas no ar. Tais compostos podem proporcionar doenças no sistema respiratório, afetar atividades cotidianas, a vegetação e entre outros malefícios para a sociedade.

Dando continuidade, analise-se a poluição do solo, que é considerada preocupante e crítica para o Brasil, uma vez que o país possui a agricultura como uma das suas principais atividades econômicas. De acordo com o MPMT (MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DE MATO GROSSO, 2024), a poluição do solo está relacionada a presença de substâncias nocivas nele, podendo ser difusa, ou seja, sem um ponto específico de origem, ou pontual, derivadas do descarte inadequado de resíduos orgânicos, químicos e radioativos, desmatamento, erosão e do uso excessivo de agrotóxicos. As principais consequências de um solo poluído são a contaminação dos lençóis freáticos, dos alimentos cultivados que podem gerar doenças a longo prazo, a lixiviação, comprometendo até mesmo a água potável consumida, a diminuição da qualidade e fertilidade do solo e deslizamento de encostas.

Prosseguindo, temos a poluição marinha, relacionada à contaminação dos oceanos e mares por substâncias que geram impactos negativos no ecossistema. Segundo o artigo da MARINHA DO BRASIL, cerca de 80% do lixo encontrado possui origem terrestre, como materiais sólidos fabricados ou transformados, por meio dos cursos d'água, devido a má gestão dos recursos hídricos e resíduos sólidos. Tais materiais podem levar anos para se decompor, afetando a fauna marinha, a perda de receita com atividades de turismo e lazer, a segurança do tráfego aquaviário e a saúde humana devido a contaminação de animais consumidos pela população.

Analisando agora a poluição química, possuímos uma variedade de produtos utilizados diariamente pela população, o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (Pnuma) reconhece a importância e os benefícios deles para a sociedade, mas observa os diversos impactos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Estima-se que atualmente existam cerca 100.000 produtos químicos sintéticos, contudo possuímos informações de aproximadamente apenas 500 desses produtos, desconhecendo portanto o verdadeiro impacto dessas substâncias que são encontradas nas partes mais remotas do planeta. Os produtos químicos afetam diretamente a saúde humana e o meio ambiente, desregulando hormônios, afetando a biodiversidade do solo e formando “zonas mortas” nos oceanos, onde o nível de oxigênio não permite a vida (CLIENT EARTH, 2022).

Abordando sobre a poluição de resíduos, temos que a sociedade gera cerca 2,2

bilhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos por ano, podendo emitir gases do efeito estufa e produtos químicos venenosos. Tais resíduos estão relacionados ao desperdício de alimentos, resíduos têxteis, lixo eletrônico, poluição plástica e entre outros. Quando administrados de forma inadequada, os detritos prejudicam os ecossistemas, infligem doenças e ameaçam a prosperidade econômica (ONU, 2024).

Por fim, pode-se citar a poluição na água doce, tema que motivou a execução do projeto. Segundo o Pnuma, o mundo enfrenta um desafio de qualidade da água devido a poluição dela nos países desenvolvidos e em desenvolvimento, tais resíduos são derivados principalmente de indústrias, farmacêuticas e agropecuária, que ligados a negligência relacionada ao saneamento básico e o descarte incorreto tornam-se fatores que contribuem na contaminação hídrica (DERISIO, 2017).

A água já foi considerada um recurso inesgotável, uma vez que cerca de 75% do planeta é constituído por ela, porém apenas 3% dessa quantidade é referente a água doce e menos de 1% está disponível para consumo humano. É apontado que a crise hídrica está ocorrendo devido ao seu mau gerenciamento e o conjunto de problemas ambientais agravados por problemas econômicos e sociais (OLIVO e ISHIKI, 2014).

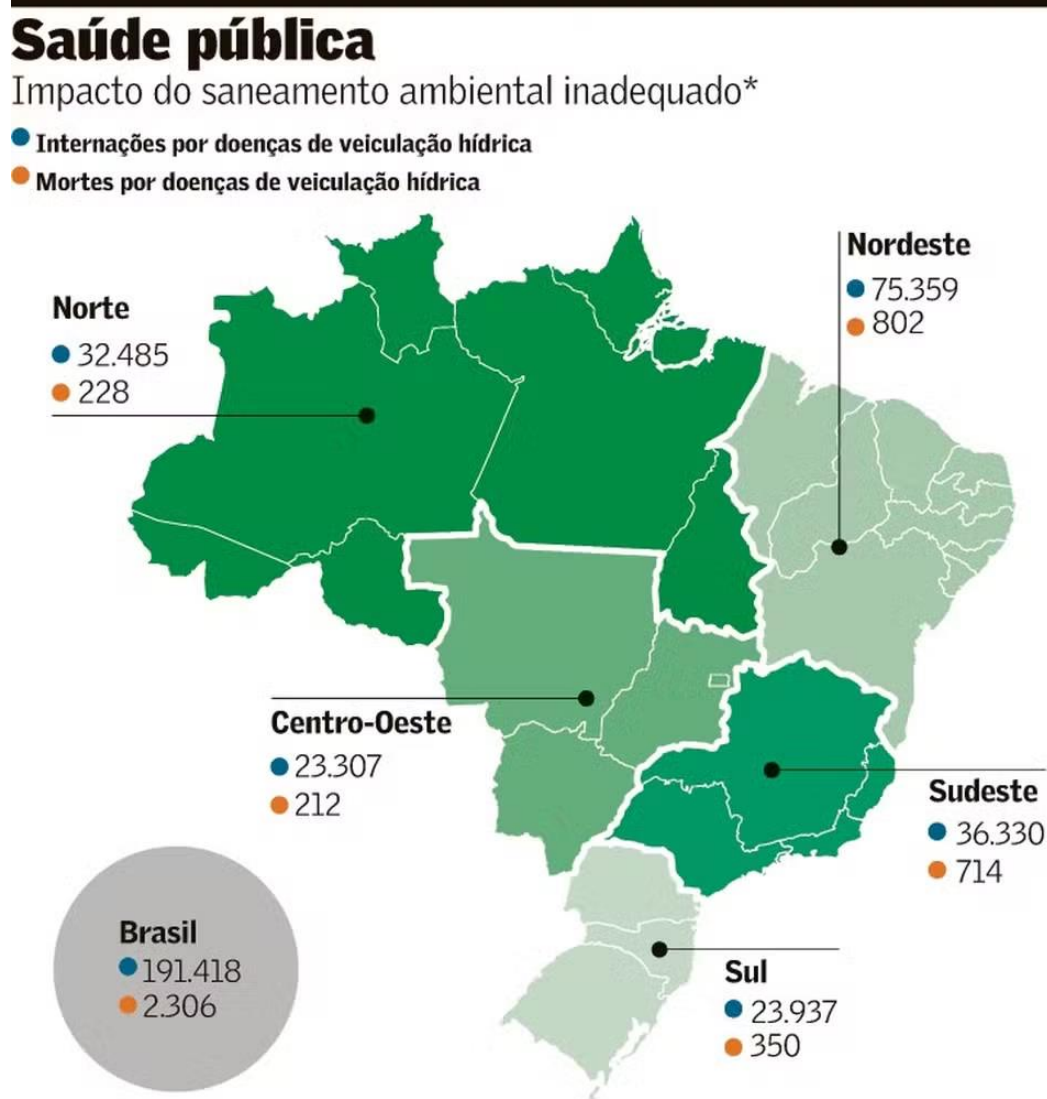
Segundo TUNDISI (2008), esta crise está diretamente relacionada à urbanização, que provocou o aumento da demanda por água, o descarte de recursos hídricos contaminados e a infraestrutura precária. Além disso, devido às mudanças climáticas, que provocam chuvas intensas e períodos de seca, aumentam a vulnerabilidade da população humana e comprometem a segurança alimentar.

Contudo a interferência de tais processos, afetam diversos aspectos na sociedade, desde a saúde, o conforto e a segurança, até a riqueza e o poder dos humanos, porém ignorar tal situação proporciona uma ameaça crítica à população. Estima-se que a economia de gastos relacionados a tratamentos de água, proporciona a diminuição no valor real, contudo tal ação proporciona custos ocultos relacionados por exemplo a saúde, devido ao aumento de doenças relacionadas à qualidade da água (PENSO-CAMPO et al., 2020).

De acordo com a Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo, há vários tipos de doenças causadas pela água, podendo ser transmitidas de diversas formas, por ingestão, contato, falta de saneamento básico e práticas de higiene precárias. As principais doenças estão relacionadas a vermes, parasitas, bactérias e vírus, provocando geralmente diarreia aguda, náusea, vômitos, cólicas abdominais e febre. As principais enfermidades relacionadas à água contaminada possuem alto grau de contaminação, podendo gerar surtos que resultam em milhões de mortes por ano (CCD / SES/SP, 2009).

De acordo com CRESPO (2024), observa-se o infográfico a seguir, que representa a quantidade de internações e mortes na saúde pública do Brasil devido a doenças transmitidas por água contaminada devido ao saneamento ambiental inadequado.

Figura 2.2: Representação do impacto do saneamento ambiental inadequado na saúde pública do Brasil.



Fonte: Instituto Trata Brasil. *2022

Fonte: Valor Econômico (2024).

Além disso, a contaminação da água por poluentes recalcitrantes possuem um grande impacto na fauna e na flora, comprometendo-as diretamente e indiretamente por meio de consequências do descarte incorreto. Um exemplo atual ocorreu na região de Piracicaba

(SP), em que devido ao despejo irregular de resíduos industriais cerca de 20 toneladas de peixes morreram na região, como mostra a imagem a seguir. Animais microscópicos, microcrustáceos e crustáceos também foram impactados pela tragédia, além de outros animais que sofreram com os reflexos do ocorrido devido a cadeia alimentar, como as aves que passaram por uma alteração do regime de disponibilidade de alimentos (ASSENCIO, 2024).

Figura 2.3: Peixes mortos como consequência da tragédia que ocorreu em Piracicaba.



Fonte: EPTV e G1 Piracicaba e Região (2024).

Portanto, segundo a CETESB, com base nas diversas consequências observadas diariamente, recomenda-se o tratamento da água na Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), em que o tratamento é geralmente biológico, por meio de lagoas de estabilização (processo de lagunagem), após a remoção de sólidos grosseiros e de pequenas dimensões por meio de processos físicos. O tratamento deve atender à legislação (Resolução do CONAMA N° 020/86) que define a qualidade da água em função do uso da mesma.

O conselho nacional do meio ambiente foi criado em 1981 com o intuito de auxiliar o governo quanto às políticas de exploração e preservação do meio ambiente, estabelecendo padrões considerados ecologicamente equilibrados sendo essenciais para uma maior

qualidade de vida (CONAMA, 2023). O CONAMA consiste em um órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente - SISNAMA instituído pela Lei 6.938/81 regulamentada pelo Decreto 99.274/90 (CONAMA, 2018).

Vale ressaltar que o CONAMA possui diversas resoluções que abordam variados tipos de poluição, sendo que a Resolução N° 357 promulgada 17 de março de 2005 no Diário Oficial da União (alterada pela resolução 410/2009 e pela 430/2011) dispõe as classificações referentes aos corpos de água, determinando o valor máximo de diversos parâmetros orgânicos e inorgânicos.

2.2 - COMPOSTOS RECALCITRANTES

A poluição dos corpos hídricos possui diversos resíduos domésticos e industriais, que são removidos principalmente pelo tratamento biológico que ocorre na ETAR, contudo determinadas moléculas apresentam uma difícil degradação. Segundo ARAÚJO et al. (2013), essas substâncias são denominadas como compostos recalcitrantes ou persistentes, eles podem possuir origem sintética ou pode ser metabolizada em organismos, contudo geralmente esses poluentes possuem origem industrial e da agricultura.

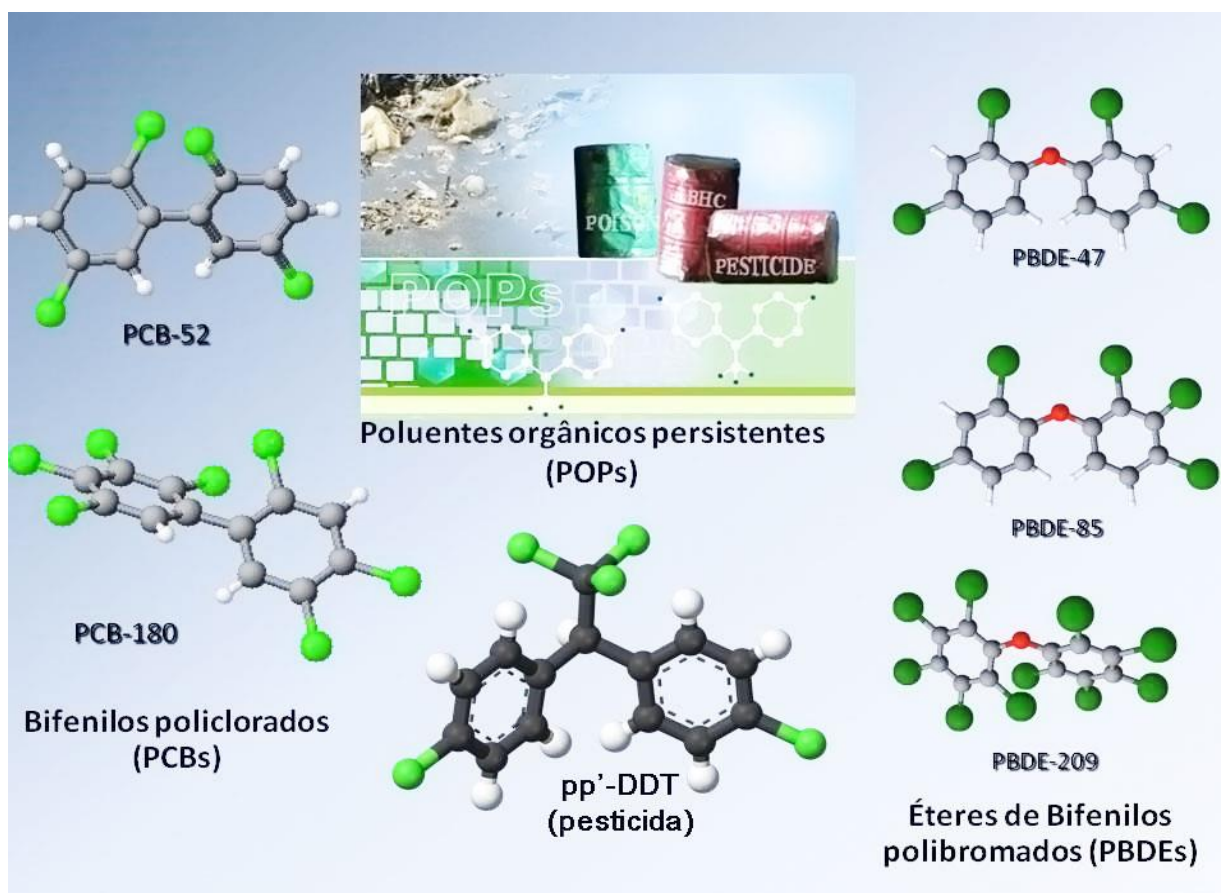
Segundo PASTRE e MARQUES (2011), tais resíduos são compostos orgânicos de difícil degradação, hidrofóbicos e bioacumulativos, também possuem uma alta estabilidade química, fotoquímica e possuem uma taxa de biodegradação muito lenta. O tema referente aos compostos orgânicos recalcitrantes foi abordado pela primeira vez na publicação de Primavera Silenciosa (Carson, 1962), no qual a autora denuncia o uso indiscriminado pesticidas e descarte incorreto de poluentes químicos, provocando interações pouco compreendidas formando misturas com grau de complexidade. Segundo o Professor Rolf Eliassen, do Instituto de Tecnologia de Massachusetts, não se sabe o efeito a longo prazo da contaminação das águas, porém é perceptível a influência dessa poluição invisível na fauna, ao se analisar a quantidade de peixes e pássaros mortos por conta do envenenamento dos recursos hídricos (CARSON, 1969).

Segundo a CETESB, os poluentes orgânicos persistentes (POPs) possuem uma combinação particular de características físicas e químicas, como a semivolatilidade, propagando as substâncias pelos ventos na forma gasosa e contaminando principalmente as regiões polares do planeta, a persistência, sendo que a convenção de Estocolmo estabeleceu

que o contaminante é definido como persistente se a meia-vida dele for maior que dois meses em água, maior que seis meses no solo e maior que dois dias no ar, bioacumulação, interferindo na eliminação corporal do contaminante e afetando as cadeias alimentares, e por fim a toxicidade, uma vez que os POPs são agentes que podem causar câncer, disfunções imunológicas, reprodutivas e entre outras doenças.

Segundo MONTONE, a convenção de Estocolmo realizada em 1972 baniu ou restringiu o uso de 22 substâncias que pertencem a três categorias diferentes, sendo que 13 compostos são classificados como pesticidas, que são utilizados para controlar pragas e aumentar a produção dos alimentos. 7 como produtos industriais, que consistem em compostos sintéticos gerados a partir de processos químicos, e 2 como subprodutos não intencionais, classificados como misturas complexas de processos de incineração, siderurgia e combustão de madeira, sendo que alguns dos principais poluentes dessas categorias estão representados a seguir.

Figura 2.4: Estruturas moleculares de três classes de poluentes orgânicos persistentes (POPs).



Fonte: MONTONE (IOUSP).

2.3 - SULFADIAZINA E SULFAMETOXAZOL

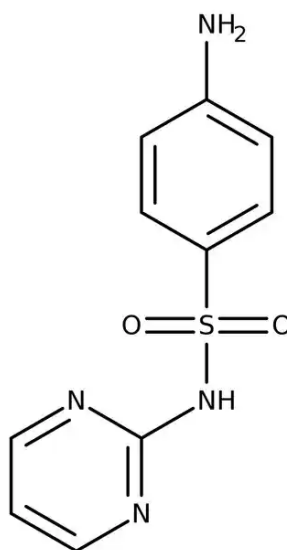
Entre os poluentes recalcitrantes mais presentes na sociedade estão os compostos farmacêuticos, como por exemplo antibióticos utilizados para eliminar ou impedir a multiplicação de bactérias no tratamento de infecções bacterianas (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2009). A penicilina foi o primeiro antibiótico descoberto em 1928 pelo médico inglês Alexander Fleming, porém só foi utilizado em um paciente humano em 1940 (VALE MAIS SAÚDE, 2023).

Segundo WERTH (2024), uma das classes de antibióticos são as sulfonamidas, eficazes contra bactérias gram-positivas e gram-negativas, impedindo que as bactérias produzam uma forma de ácido fólico, substância que elas precisam para crescer e se multiplicar.

Entre os compostos desta categoria pode-se citar a sulfadiazina, cuja fórmula química, extraída da empresa Fisher Scientific (2025), está representada a seguir, que quando associada com diferentes substâncias pode resultar em funções distintas. Segundo a bula disponível no Portal Saúde Direta, a Dermazine, consiste na Sulfadiazina de Prata 1%, sendo um agente antimicrobiano tópico na terapia de queimaduras, feridas cirúrgicas, úlceras e escaras infectadas, sua utilização reduziu a destruição pós-queimaduras da pele, o tamanho de úlceras e promoveu a cicatrização acelerada de feridas.

Segundo BRAGANÇA (2005), quando associada a Pirimetamina, o medicamento é utilizado no tratamento de toxoplasmose. De acordo com a Secretaria da Saúde, esta doença é causada pelo protozoário *Toxoplasma gondii* encontrado nas fezes de felinos, a enfermidade ocorre devido a ingestão de água e alimentos contaminados, seus sintomas são variáveis e relacionados ao estágio da infecção.

Figura 2.5: Fórmula química do antibiótico sulfadiazina.

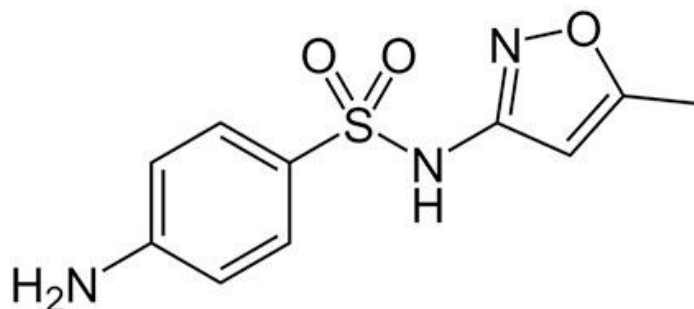


Fonte: Fisher Scientific (2025).

Outro composto desta classe é o sulfametoxazol, cuja fórmula química está representada abaixo de acordo com a empresa Química Alkano, que é amplamente utilizado com o trimetoprima.

Segundo a Nota Técnica N° 351 / 2013 do Ministério da Saúde, estas substâncias agem sinergicamente atingindo um amplo espectro de organismos patogênicos gram-positivos e gram-negativos. Os usos aprovados pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estão relacionados a infecções no trato respiratório e ouvido, infecções do trato urinário e renais, infecções genitais em ambos os sexos, infecções gastrointestinais, infecções da pele e tecidos moles e entre outras.

Figura 2.6: Fórmula química do antibiótico sulfametoxazol.



Fonte: Química Alkano (2016).

Por serem amplamente utilizados em diversas infecções, estes compostos foram selecionados para serem estudados no projeto em questão, a fim de se avaliar sua degradação por processos oxidativos avançados (POAs).

2.4 - PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Diante do grande desafio global relacionado à crise hídrica enfrentada no mundo contemporâneo, pesquisadores investem em novos estudos de tratamentos não convencionais que possuem o intuito de degradar poluentes recalcitrantes presentes em águas residuais. Nas últimas décadas os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado como uma tecnologia eficiente na degradação dos poluentes presentes nos efluentes (ARAÚJO et al., 2016).

Os POAs são baseados na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que reage rápido e indiscriminadamente com diversos compostos orgânicos, resultando em uma série de reações de degradação que podem resultar em espécies inócuas como o dióxido de carbono (CO_2) e a água (H_2O). A oxidação pelo radical hidroxila pode ocorrer por três mecanismos gerais (FIOREZE et al., 2014):

- 1) Remoção de hidrogênio: Reação que ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos,

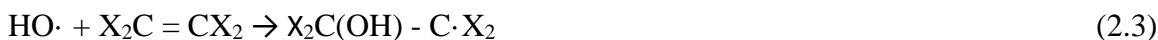
no qual os radicais hidroxila formam radicais orgânicos por abstração de hidrogênio, que posteriormente inicia reações térmicas levando à degradação à CO₂, água e sais devido a formação do radical peróxido.



2) Transferência de elétrons: Reação que ocorre em casos em que os mecanismos de remoção de hidrogênio e adição são desfavorecidos como os hidrocarbonetos clorados.



3) Adição do radical a uma ligação insaturada: Reação que ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos e com ligações π , formando radicais orgânicos.



Contudo, apesar do destaque que os POAs têm recebido como processos de tratamentos alternativos de poluentes persistentes, vale ressaltar que em alguns casos os produtos gerados pela degradação podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis, sendo necessário a avaliação sobre os compostos obtidos após o tratamento (ARAÚJO et al., 2016).

Porém, apesar da atenção necessária na avaliação das substâncias que podem ser geradas, os POAs apresentam diversas vantagens, entre elas pode-se citar a transformação química do poluente, mineralização completa do contaminante, úteis para degradação de POPs, realizam o tratamento dos compostos em baixas concentrações e entre outras (NASCIMENTO et al., 2017).

Os principais POAs utilizados atualmente são radiação ultravioleta (UV), sistema H₂O₂ / UV, sistema de Fenton, sistema Foto-Fenton, sistema ozônio / ultravioleta, fotocatalise heterogênea, cavitação, processos eletroquímicos e processos fotoeletroquímicos (NASCIMENTO et al., 2017).

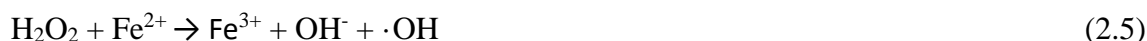
A fotólise direta com UV, ou seja, considerando apenas a luz como fonte de degradação do poluente, possui uma eficiência mais baixa quando comparada a outros mecanismos, sendo então usualmente utilizada em conjunto com outros compostos

formando sistemas como $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, O_3 / UV e entre outros. Além disso, a irradiação é amplamente utilizada para outros fins devido aos seus efeitos bactericidas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Segundo BRITO e SILVA (2012), o peróxido de hidrogênio é considerado um oxidante enérgico e é amplamente utilizado em processos de degradação, contudo quando combinado com a radiação ultravioleta, formando o sistema $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, ocorre uma reação indireta responsável pela formação do radical hidroxila, que é considerado um agente químico com maior poder oxidante:



Dando continuidade, temos o sistema Fenton, no qual o íon Fe^{2+} inicia e catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio, gerando os radicais hidroxila que são capazes de atacar os substratos orgânicos:



Diferentemente do processo Fenton, no sistema foto-Fenton há a presença de luz UV, promovendo a reação que gera radicais hidroxila para a degradação do poluente (MARTINS et al., 2011):



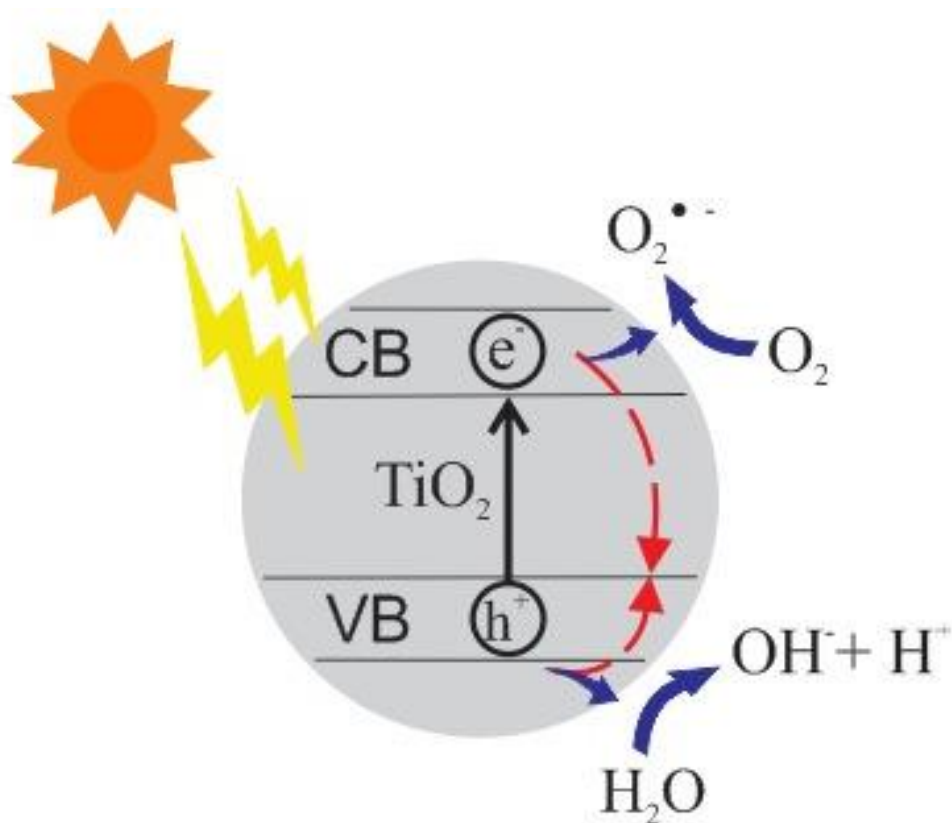
De acordo com o trabalho desenvolvido na PUC - RIO, o sistema ozônio / UV consiste na conversão do O_3 em H_2O_2 devido a reação de fotólise que ocorre, formando átomos de oxigênio singletes (^1D), que são a forma excitada da molécula de oxigênio, onde todos os seus elétrons estão emparelhados, tornando-a altamente reativa, e devido a isso a mesma reage com a água produzindo o peróxido de hidrogênio e os radicais hidroxila nas reações subsequentes:





Entre os POAs classificados como fotoquímicos pode-se citar a fotocatalise heterogênea, no qual um catalisador sólido semicondutor, em geral o dióxido de titânio, é foto - induzido por luz UV ou luz visível, como no esquema a seguir (ARAÚJO et al., 2016):

Figura 2.7: Esquema do processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semicondutor.



Fonte: ARAÚJO et al. (2016).

O catalisador possui uma descontinuidade de energia entre a banda de valência e a banda de condução, e quando irradiado uma energia igual ou superior a energia de *band gap*, os elétrons são excitados até a banda de condução gerando pares de elétrons/buracos que podem recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semicondutor, induzindo

reações de oxidação-redução, ocasionando na formação de radicais hidroxila (ARAÚJO et al., 2016).

Dando prosseguimento, a cavitação se apresenta como um processo oxidativo avançado, apesar de ser um fenômeno danoso para máquinas hidráulicas. A técnica em questão é caracterizada pela formação de cavidades, com posterior crescimento e colapso de bolhas liberando energia, promovendo condições de temperatura e pressão elevadas liberando radicais livres reativos e microturbulências. O processo pode ocorrer por meio da ultrassonificação e por meio das variações de pressão no líquido, sendo nomeadas como cavitação acústica e cavitação hidrodinâmica respectivamente (ABDALA NETO et al., 2014).

Por fim, segundo NASCIMENTO et al. (2017), os processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos vem se destacando como alternativas promissoras devido a sua aplicação em diversos compostos, oxidando ou reduzindo íons metálicos, hidrocarbonetos, compostos organoclorados e entre outros. Além disso, os procedimentos citados possuem uma boa relação de custo/ benefício quando comparado com outras estruturas utilizadas em tratamentos de efluentes (ROCHA et al., 2007).

2.5 - Processos Eletroquímicos

De acordo com ROCHA et al. (2007), os processos eletroquímicos possuem uma natureza heterogênea e é considerado um meio eficiente de controle da poluição em condições seguras, ou seja, a temperatura e pressão ambiente, podendo ocorrer diretamente entre o poluente e o eletrodo ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies oxidantes geradas *in situ*.

Segundo VASCONCELOS e LANZA (2015), os métodos eletroquímicos podem ocorrer em um processo direto ou indireto. No primeiro caso, a oxidação pode acontecer por transferência eletrônica direta com o ânodo ou por agentes oxidantes gerados na superfície do eletrodo, como por exemplo os radicais hidroxila.

No segundo caso, os poluentes são degradados por meio de espécies geradas *in situ* no eletrodo, como por exemplo o peróxido de hidrogênio, gás cloro (Cl₂), hipoclorito e entre outros (VASCONCELOS e LANZA, 2015).

As variáveis envolvidas no processo são a corrente e o potencial, que são controlados

e monitorados, o método envolve a aplicação de uma corrente elétrica em uma solução contendo o poluente estudado promovendo reações eletroquímicas que promovem a formação de radicais livres (FRANÇA, 2023).

Contudo a eficiência do método está diretamente relacionada a composição do efluente, o eletrodo utilizado no processo, a corrente aplicada no sistema, pH da solução e entre outros (FRANÇA, 2023).

Considerando a degradação dos compostos orgânicos, os eletrodos podem ser classificados como ativos, promovendo uma oxidação seletiva, ou não-ativos, provocando a oxidação completa do poluente (GOMES e MATHEO, 2009).

Os eletrodos considerados ativos são formados por metais que não estão completamente oxidados, sendo que quando polarizados formam óxidos superiores que provocam uma interação entre o eletrodo e os radicais hidroxila, promovendo uma degradação mais seletiva. Os eletrodos não-ativos atuam como doadores de elétrons sem sofrer modificações no processo eletroquímico, tendo uma fraca interação com os radicais hidroxila (GOMES e MATHEO, 2009).

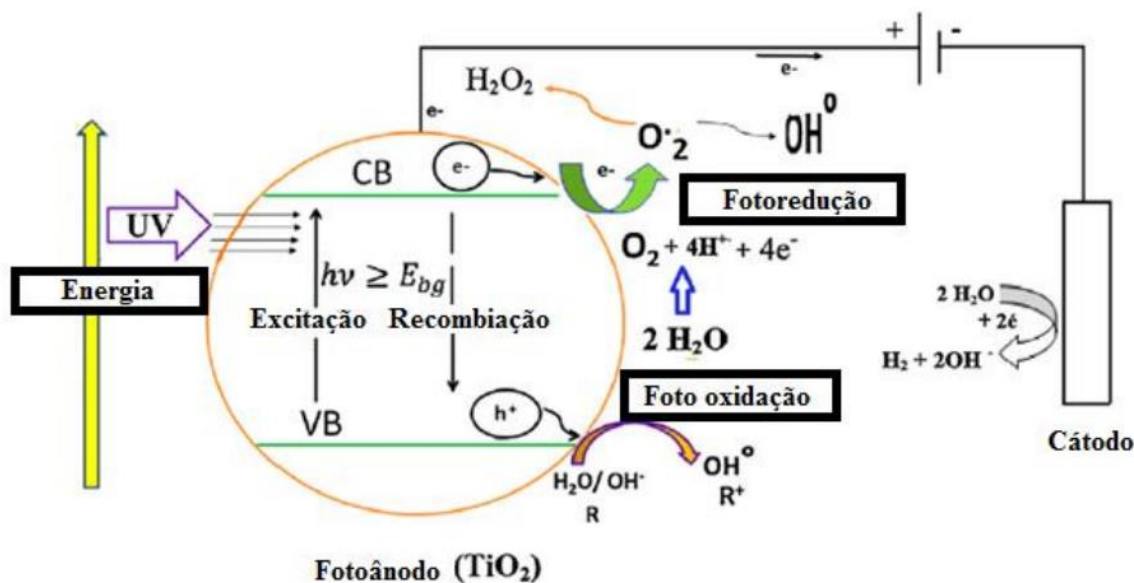
2.6 - Processos Fotoeletroquímicos

Como abordado anteriormente, processos fotocatalíticos são amplamente utilizados como processos oxidativos avançados. Contudo, segundo LIMA et al. (2017) a eficiência dos processos fotocatalíticos de degradação possuem como principal fator limitante a elevada taxa de recombinação de cargas fotogeradas.

Segundo OLIVEIRA (2018), em vista de tais dificuldades, estudam-se meios de retardar essa recombinação, uma vez que a recombinação rápida dos pares elétron-lacuna em semicondutores limita severamente a eficiência dos processos fotocatalíticos convencionais. Dentre as estratégias investigadas, destaca-se a combinação entre técnicas eletroquímicas e fotocatalíticas, resultando no Processo Oxidativo Avançado (POA) conhecido como fotoeletrocatalise (PEC), que se mostra promissor para mitigar esse problema.

A fotoeletrocatalise consiste na aplicação simultânea de radiação luminosa e um potencial elétrico externo sobre um eletrodo semicondutor, como o esquema a seguir representa o processo fotoeletrocatalítico:

Figura 2.8: Esquema do processo fotoeletrocatalítico.



Fonte: OLIVEIRA (2018).

De acordo com OLIVEIRA (2018), nesse sistema o potencial aplicado atua auxiliando a separação dos pares elétron-lacuna gerados quando o semicondutor é irradiado por luz, durante esse processo, o oxigênio dissolvido na solução desempenha o papel de acceptor de elétrons, participando de reações que resultam na formação de espécies oxidantes altamente reativas, responsáveis pela degradação dos poluentes orgânicos presentes no meio. Entretanto, ao invés de serem recombinados com lacunas na estrutura do semicondutor, parte dos elétrons pode ser desviada para um circuito externo, o que ajuda a manter lacunas livres na superfície do eletrodo.

Essa configuração contribui de forma significativa para reduzir a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna, prolongando sua vida útil e favorecendo sua participação em reações redox com os contaminantes, o que resulta em maior eficiência no processo de degradação.

O desempenho da técnica de fotoeletrocatalise pode ser influenciado por diversos parâmetros, como o valor do potencial aplicado e as propriedades físico-químicas do semicondutor utilizado, como sua estrutura cristalina, área superficial, e energia de band gap. A escolha e o ajuste adequado dessas variáveis são fundamentais para a otimização do processo em aplicações ambientais.

Além disso, a aplicação de um potencial externo também permite o controle do

processo de oxidação, mesmo na ausência de iluminação ideal, ampliando a faixa de operação do sistema. Com isso, a PEC se estabelece como uma alternativa viável e eficaz para o tratamento de águas contaminadas por compostos recalcitrantes, unindo a seletividade e eficiência dos processos eletroquímicos com o alto poder oxidativo das técnicas fotocatalíticas.

2.7 - Vanadato de Bismuto

O tratamento de resíduos recalcitrantes pode ser realizado por diversos processos oxidativos avançados eficientes, contudo devido a versatilidade, eficiência energética e a segurança devido às condições mais brandas do procedimento, os métodos eletroquímicos e fotoeletroquímicos tem se destacado como processos promissores na degradação dos poluentes persistentes. Contudo um fator de extrema relevância é o material utilizado como ânodo, considerando que a eficácia e a seletividade do processo são dependentes da sua composição (LUCCA et al., 2025).

Apesar do método possuir uma boa relação de custo/ benefício, a escolha do material utilizado no ânodo pode impactar no custo do processo, portanto torna-se um desafio determinar um eletrodo que apresente um bom desempenho no procedimento e possua um custo reduzido.

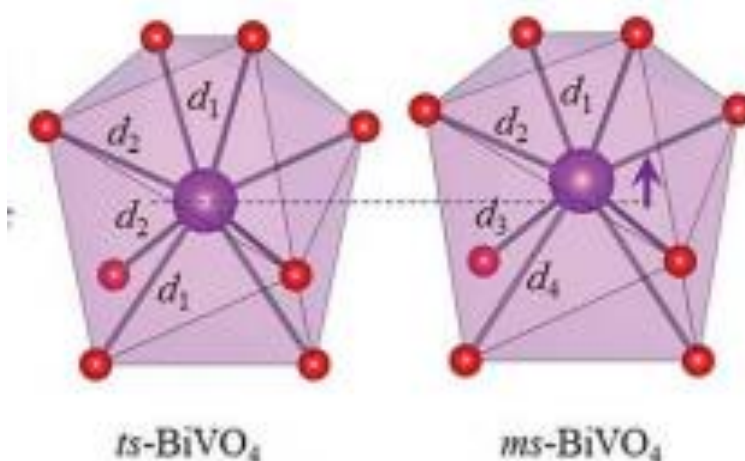
Com base nessas considerações, o vanadato de bismuto (BiVO_4) surge como uma alternativa economicamente viável e sustentável, que pode ser amplamente utilizado em processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos. O BiVO_4 é um material com uma coloração amarela sendo classificado como um semicondutor tipo n, tendo os elétrons como os principais portadores de carga, com uma *band gap* de aproximadamente 2,4 eV, podendo então absorver luz visível. Além de ser amplamente utilizado em POAs, ele também é aplicado como eletrólito em seu estado sólido em sensor de gás e eletrodo positivo em baterias de lítio recarregáveis (ALMEIDA e LIMA, 2022).

O BiVO_4 é caracterizado como um material não tóxico, resistente à corrosão, com uma baixa estabilidade e alta dispensabilidade, ou seja, pode ser descartado sem agredir o meio em que está (MANSHA et al., 2023). O BiVO_4 possui três polimorfos cristalinos, no qual duas formas são classificadas como tetragonais e um com a estrutura monoclinica, sendo que a última exhibe uma atividade fotocatalítica melhor que os outros polimorfos

(POPOVIC et al., 2023).

As estruturas a seguir representam as estruturas polimorfas do BiVO_4 denominadas scheelita, sendo que a primeira molécula representa uma estrutura tetragonal e a segunda se refere a uma estrutura monoclínica, na imagem o roxo representa os átomos de bismuto (Bi), o cinza representa o vanádio (V) e o vermelho representa o oxigênio (O) (EDUARDO et al., 2020).

Figura 2.9: Estrutura tetragonal scheelita e estrutura monoclínica scheelita do BiVO_4 .



Fonte: EDUARDO (2020).

Além da atividade fotocatalítica, outras propriedades físicas e químicas podem ter um impacto significativo em suas propriedades devido às diferenças estruturais, como por exemplo a condutividade elétrica, a dureza e a estabilidade térmica (HERRERA e GONÇALVES, 2023).

Contudo, para aumentar a eficiência desse composto promissor, muitos estudos focam em diversas estratégias para melhorar as características do BiVO_4 , entre elas a dopagem se destaca como um meio para realizar essa melhora.

Entre os possíveis materiais o rutênio é um material extremamente atrativo pela sua alta estabilidade e atividade catalítica, porém devido ao alto custo dessa substância seu uso só seria viável em pequenas quantidades, logo por meio da dopagem de uma pequena quantidade dele o BiVO_4 pode apresentar uma melhora em seu desempenho catalítico (LUCCA et al., 2025).

Segundo o estudo realizado por HERRERA E GONÇALVES (2023), uma menor presença de Rutênio na rede cristalina do BiVO_4 forma uma menor quantidade de aglomerados permite uma maior área superficial e conseqüentemente um maior número de sítios ativos, aumentando portanto a eficiência do material.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais

O desenvolvimento do estudo foi realizado utilizando reagentes fornecidos pela Sigma-Aldrich sem purificação, e as soluções foram preparadas com água ultrapura (Milli-Q) (LUCCA et al., 2025). Inicialmente, procedeu-se à síntese do eletrodo de trabalho sobre um substrato de vidro condutor recoberto com uma camada de óxido de estanho dopado com fluoreto (FTO) (NASCIMENTO e PATROCINIO, 2018). Para isso, foram empregadas três soluções principais: uma solução de etilenoglicol contendo nitrato de bismuto (III); uma solução de acetilacetonato de vanádio dissolvido em dimetilsulfóxido (DMSO); e uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH). A dopagem do material foi realizada por meio da adição de cloreto de rutênio à solução de nitrato de bismuto (III) em etilenoglicol.

Após a sintetização do eletrodo de trabalho, realizou-se o procedimento de degradação das soluções aquosas dos antibióticos sulfadiazina (SDZ) e sulfametoxazol (SMX), sendo que em tais soluções utilizou-se o cloreto de sódio como eletrólito de suporte (LUCCA et al., 2025).

Todos os procedimentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos foram feitos com o eletrodo de trabalho com o substrato de FTO, uma placa de platina (Pt) como contra eletrodo e um eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$.

3.2- Equipamentos

No decorrer do estudo utilizou-se diversas vidrarias para o preparo das soluções, como béquer, bastão de vidro, proveta e balão volumétrico, para pesagem dos reagentes usou-se uma espátula metálica, papel como suporte da substância e uma balança analítica, e para ocorrer a homogeneização da solução utilizou-se um banho ultrassônico. Além disso, para a síntese do eletrodo de BiVO_4 puro e dopado, foi necessário a utilização de uma mufla, que teve como função calcinar o material.

Os procedimentos eletroquímicos, que envolvem a síntese do ânodo e a degradação do poluente estudado, ocorreram em uma célula convencional de três eletrodos utilizando um agitador magnético com uma barra magnética e o potenciostato Metrohm Autolab com o software NOVA 2.1, como o modelo apresentado a seguir: (LUCCA et al., 2025).

Figura 3.1: Potenciostato utilizado nas caracterizações eletroquímicas e na degradação do SDZ e SMX.



Fonte: Metrohm BR 2022-2024.

Os procedimentos fotoeletroquímicos, ocorreram de forma semelhante aos processos eletroquímicos, ou seja, foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos utilizando um agitador magnético com uma barra magnética, o potenciostato Metrohm Autolab com o software NOVA 2.1 e um simulador solar (LCS-100 - Newport), que tinha como objetivo ser a fonte de energia luminosa do sistema:

Figura 3.2: Simulador Solar (LCS-100 - Newport).



Fonte: Newport.

Dando continuidade, para caracterizar o eletrodo foram feitas análises de difração de raios X (DRX) em um difratômetro Shimadzu (XRD - 6100) com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (LUCCA et al., 2025), como o modelo a seguir:

Figura 3.3: Difratômetro Shimadzu (XRD - 6100).



Fonte: Taawon Group - 2025.

Para analisar a morfologia do BiVO_4 utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de raio X de energia dispersiva (EDS) por meio do microscópio de emissão de campo (FE - SEM, JEOL JSM - 7200) (LUCCA et al., 2025),

como a imagem a seguir:

Figura 3.4: Microscópio de emissão de campo (FE - SEM, JEOL JSM - 7200).



Fonte: JEOL Ltd.

Na degradação do poluente, usou-se seringas para coletar amostras e um filtro de seringa PVDF de $0,45\ \mu\text{m}$, e tais alíquotas foram analisadas por cromatografia líquida de ultra-alta eficiência (UHPLC), por meio do equipamento Shimadzu Nexera X3 com um detector de arranjo de diodos (SPD-M40) que foi equipado com uma coluna Shim-pack XR-ODS II ($2,2\ \mu\text{m}$, $3,0 \times 75\ \text{mm}$), como o representado abaixo: (LUCCA et al., 2025).

Figura 3.5: Shimadzu Nexera X3.



Fonte: Shimadzu – 2023.

3.3- Procedimento Experimental

3.3.1 - Síntese do Ânodo

Inicialmente, foi realizada a síntese do eletrodo de trabalho de BiVO_4 puro e dopado com 1% de Ru. Para isso, o substrato de FTO foi cortado de modo a expor uma área útil de 1 cm^2 destinada à eletrodeposição do filme. Em seguida, preparou-se uma solução 0,02 M de nitrato de bismuto (III) em etilenoglicol, que foi eletrodepositada sobre o substrato utilizando uma célula eletroquímica convencional composta por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, e o eletrodo de trabalho com o FTO. A eletrodeposição foi conduzida aplicando-se um potencial de $-1,8 \text{ V}$ vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ durante 10 ciclos, até atingir uma carga acumulada de $0,04 \text{ C cm}^{-2}$ por ciclo, totalizando $0,4 \text{ C cm}^{-2}$.

Após essa etapa, o eletrodo apresentou uma coloração homogênea e escura, característica da presença do precursor de bismuto depositado sobre o substrato condutor. Este aspecto visual indica boa adesão do filme ao FTO e formação inicial adequada da camada ativa.

Figura 3.6: Eletrodo após a eletrodeposição de bismuto.



Fonte: Elaborada pela autora.

Dando continuidade, foi preparada uma solução 0,2 M de acetilacetonato de vanádio (III) em DMSO, utilizada como precursor do vanádio. Em seguida, $50 \mu\text{L}$ dessa solução foram depositados por dropping sobre o filme previamente eletrodepositado no substrato FTO, assegurando cobertura uniforme da superfície. Após a aplicação do precursor, os

eletrodos foram submetidos a uma etapa de calcinação em forno tipo mufla, a 500 °C por 2 horas. Após o tratamento térmico, observou-se a formação de um excesso de vanádio na superfície do ânodo, conforme evidenciado na figura a seguir.

Figura 3.7: Eletrodo após o processo de calcinação.



Fonte: Elaborada pela autora.

Após o tratamento térmico descrito, foi preparada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M com o objetivo de remover o excesso de vanádio presente na superfície dos eletrodos, os ânodos foram imersos nessa solução alcalina por um período de 30 minutos. Apresentando como resultado o filme a seguir:

Figura 3.8: Filme de BiVO₄ em FTO.



Fonte: Elaborada pela autora.

Vale ressaltar que o material dopado com rutênio (Ru) seguiu um procedimento sintético semelhante ao utilizado para a preparação do filme de BiVO₄ puro, mantendo-se as

mesmas etapas de eletrodeposição, aplicação do precursor de vanádio e tratamento térmico. A única diferença significativa consistiu na adição de 1,0% em mol de Ru à solução precursora de bismuto, o que corresponde a uma concentração de $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de rutênio (RuCl_2) dissolvido na solução de etilenoglicol contendo nitrato de bismuto (III).

A introdução do dopante foi realizada previamente à eletrodeposição, permitindo que os íons de rutênio fossem incorporados de maneira uniforme durante a formação do filme sobre o substrato FTO. Após a dopagem, os mesmos procedimentos ocorreram, obtendo-se o filme final de Ru-BiVO_4 , pronto para a realização das caracterizações físicas e eletroquímicas e os testes de degradação dos fármacos, para ocorrer o comparativo com o eletrodo não dopado. O filme dopado apresentou a seguinte aparência:

Figura 3.9: Filme de Ru-BiVO_4 em FTO.



Fonte: Elaborada pela autora.

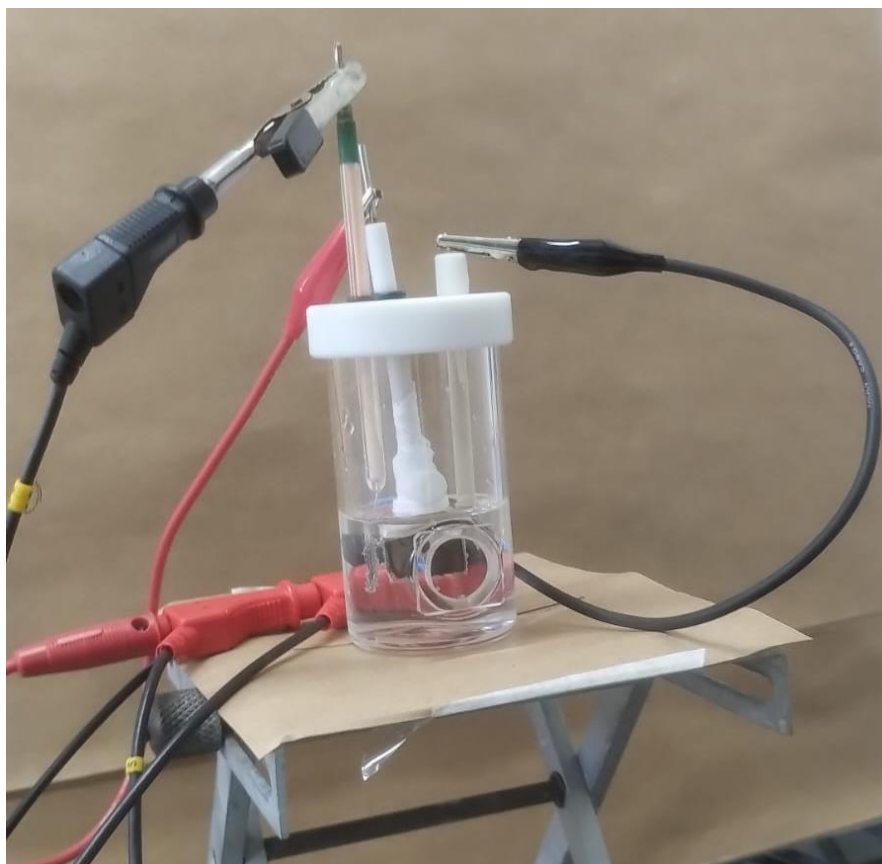
3.3.2 - Caracterização do Material

O ânodo sintetizado foi caracterizado por análises físicas e eletroquímicas, a morfologia e a distribuição elementar das amostras foram examinadas por MEV e EDS usando um microscópio de emissão de campo. Dando continuidade, as análises de DRX ocorreram por meio de difratômetro Shimadzu (XRD-6100) equipado com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando na faixa de 2θ de 20° a 80° , com um passo de $0,02^\circ$ e uma taxa de varredura de 2° min^{-1} (LUCCA et al., 2025).

As caracterizações eletroquímicas ocorreram em uma célula de três eletrodos, composta por um eletrodo de referência de $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$, um contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho constituído pelo filme sintetizado de BiVO_4 , tanto na forma pura quanto dopada com rutênio. Como eletrólito de suporte, foi utilizada uma solução aquosa de

cloreto de sódio (NaCl) 60 mM. As medidas foram realizadas de acordo com o modelo ilustrado a seguir, utilizando um potenciostato adequado para ensaios eletroquímicos, em condições brandas de temperatura e pressão ambiente.

Figura 3.10: Representação da Célula Convencional Utilizada.



Fonte: Elaborada pela autora.

Foram realizadas medidas de voltametria de varredura linear (LSV) com uma taxa de varredura fixa de 10 mV s^{-1} , em uma faixa de $-0,7$ até $1,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$, visando a avaliação do comportamento eletroquímico dos eletrodos. As curvas de LSV permitiram observar características importantes do sistema, como o potencial de início da reação e densidade de corrente do processo, tornando possível a realização da impedância dos eletrodos.

Em vista disso, efetuou-se a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em uma faixa de frequências que variou de 10 kHz a 10 mHz , utilizando uma perturbação senoidal de amplitude 10 mV aplicada no potencial correspondente ao início da reação de OER (LUCCA et al., 2025). Essa técnica permitiu investigar os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito, bem como a resistência de solução. Os dados

obtidos foram representados em diagramas de Nyquist, complementando as informações obtidas por voltametria.

Ocorreram também medidas eletroquímicas sob a iluminação, foram realizadas análises de LSV e EIS, com as mesmas condições citadas anteriormente, porém o filme foi exposto à luz com uma irradiância de 100 mW cm^{-2} , que representa a iluminação de 1 sol, tendo como fonte o simulador solar. O objetivo dessas medidas foi avaliar a resposta fotoeletroquímica dos eletrodos sob condições simuladas de iluminação solar, a fim de investigar o comportamento dos materiais como possíveis fotoanodos. A densidade de corrente gerada sob iluminação foi comparada com a medida no escuro, essa abordagem possibilitou também a análise da estabilidade do material sob irradiação contínua. A combinação das análises eletroquímicas e fotoeletroquímicas permitiu uma avaliação abrangente do desempenho funcional do sistema.

3.3.3 - Degradação dos Poluentes (SDZ e SMX)

A degradação dos poluentes analisados foi realizada por meio de experimentos eletroquímicos em uma célula convencional de três eletrodos, composta por um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência Ag/AgCl com solução saturada de KCl, e o eletrodo de trabalho, correspondente ao ânodo sintetizado.

Para os ensaios, utilizou-se um volume fixo de 50 mL de solução aquosa contendo os antibióticos sulfadiazina (SDZ) e sulfametoxazol (SMX) em concentração de 1 mg L^{-1} , preparados em presença de 60 mM de NaCl como eletrólito de suporte, o qual simula as condições encontradas em efluentes reais, uma vez que ele está frequentemente presente devido à sua alta solubilidade e uso extensivo em processos industriais e domésticos. Durante os experimentos, a solução foi mantida sob agitação magnética constante para garantir a homogeneidade e facilitar o transporte de massa.

Os experimentos foram conduzidos aplicando $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ durante um período total de 30 minutos. Para monitorar a degradação dos poluentes ao longo do tempo, foram coletadas alíquotas da solução em intervalos pré-determinados. Cada amostra retirada foi imediatamente filtrada utilizando um filtro de seringa de politetrafluoretileno (PVDF) com porosidade de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, a fim de remover partículas suspensas e evitar interferências nas análises subsequentes.

Para a análise do processo de degradação destes POPs, utilizou-se a técnica de cromatografia líquida de ultra-alta eficiência (UHPLC), com o equipamento operando a uma temperatura de forno constante de 40 °C.

O método adotado foi o isocrático, utilizando uma fase móvel composta por uma mistura de 0,1% de ácido fórmico em água ultrapura e metanol na proporção de 75:25 (v/v). A vazão da fase móvel foi mantida em 0,4 mL min⁻¹, garantindo uma boa resolução e tempo adequado de análise. O volume de injeção das amostras foi de 20 µL, e a detecção dos fármacos ocorreram no comprimento de onda de 270 nm. Esse método permitiu a quantificação precisa e sensível da concentração residual de SDZ e SMX nas amostras coletadas ao longo do processo eletroquímico de degradação, possibilitando a avaliação da eficiência dos eletrodos utilizados (LUCCA et al., 2025).

3.4 - Procedimento de Cálculo

Os resultados das análises eletroquímicas e fotoeletroquímicas obtidos a partir do software NOVA 2.1 foram extraídos através de tabelas que compilaram as informações dos experimentos realizados. Tais dados foram, então, transferidos para o software Origin, responsável por análises gráficas e estatísticas de dados, desenvolvido pela OriginLab, o qual é amplamente utilizado por cientistas e engenheiros desde 1992 (ORIGINLAB). Neste aplicativo, os dados de interesse eram selecionados para o desenvolvimento de gráficos que tinham como objetivo comparar as respostas das diferentes condições testadas.

A padronização dos gráficos, com a aplicação de uma mesma escala, cores e legendas adequadas, também foi feita neste software, de modo a garantir clareza e coerência na apresentação dos resultados. Esses procedimentos permitiram uma interpretação mais precisa dos dados obtidos e contribuíram significativamente para a discussão dos efeitos observados sob diferentes condições experimentais.

As caracterizações físicas foram feitas por diferentes equipamentos, como as análises de Difração de Raios X (DRX), que apresentaram gráficos que eram comparados com cartões ICSD, considerados itens do maior banco de dados do mundo de estruturas cristalinas inorgânicas completamente identificadas (ICSD, 2025), com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras analisadas. A comparação entre os padrões experimentais e os dados de referência permitiu confirmar a formação das estruturas

desejadas.

As caracterizações realizadas por microscopia, como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), geraram diferentes imagens que eram analisadas visualmente para verificar e mapear as estruturas obtidas nos filmes sintetizados. Além disso, quando acopladas a técnicas de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), essas análises possibilitaram a identificação qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos presentes nas amostras, contribuindo para a verificação da composição e da homogeneidade dos materiais obtidos.

Por fim, os resultados referentes à degradação dos fármacos foram tratados no Origin, uma vez que as alíquotas analisadas por cromatografia apresentavam a taxa de remoção dos antibióticos, possibilitando o desenvolvimento de gráficos com o tempo gasto para a degradação dos compostos. As curvas de concentração em função do tempo foram utilizadas para avaliar a eficiência dos processos de degradação aplicados.

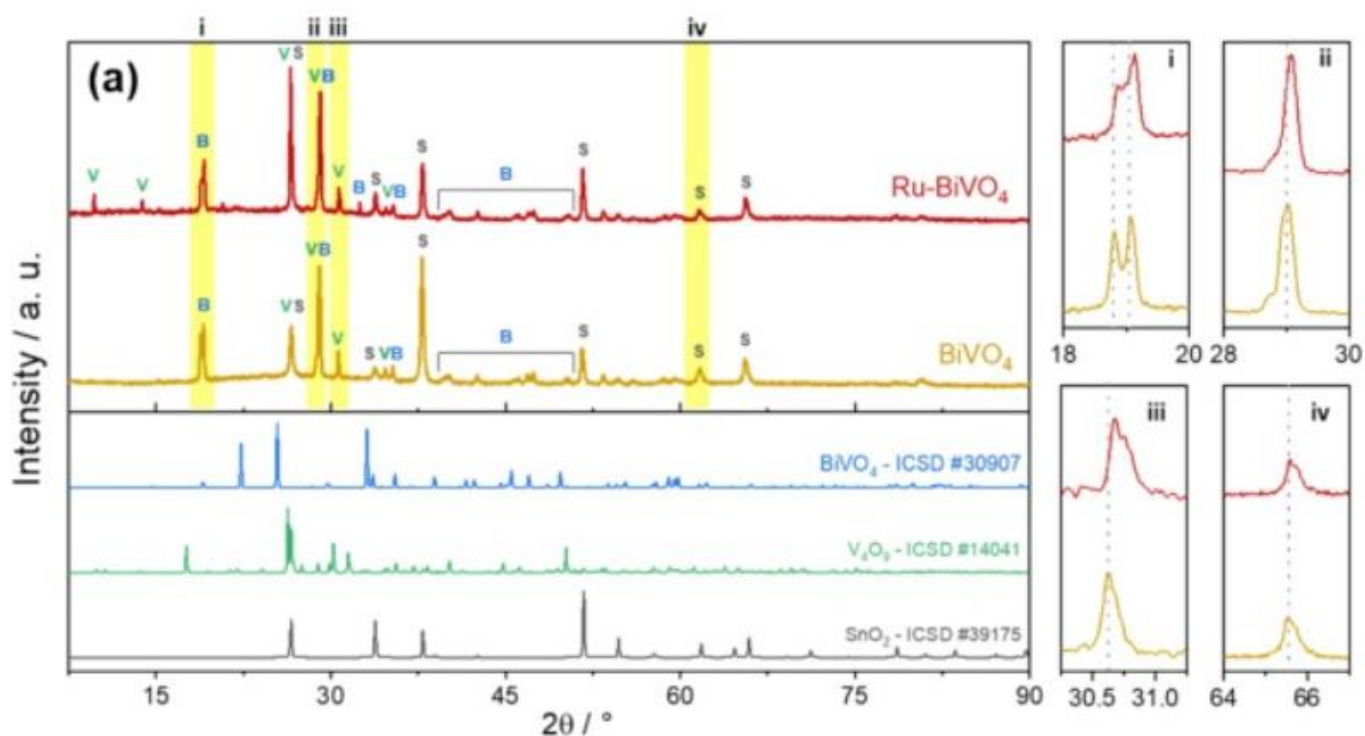
A partir dessas análises, foi possível comparar o desempenho de diferentes métodos e identificar quais apresentaram maior eficácia na remoção dos compostos estudados, contribuindo diretamente para a avaliação da viabilidade dos processos aplicados no tratamento de efluentes contaminados por resíduos farmacêuticos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Caracterizações Físicas do Filme de BiVO₄ Puro e Dopado

Após a síntese do ânodo de BiVO₄ puro e dopado com 1% de Ru, foram feitas as caracterizações físicas dos materiais. Inicialmente, foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX) dos filmes, como mostra a imagem (a) da Figura 4.1.

Figura 4.1: Análise do DRX realizado no filme de BiVO₄ e Ru-BiVO₄.



Fonte: LUCCA et al. (2025).

Os picos de difração de raios X foram comparados com os cartões ICSD de BiVO₄ (Cartão n° 30907), V₄O₉ (Cartão n° 14041) e SnO₂ (Cartão n° 39175). Tais análises comprovaram a presença predominante da fase scheelita monoclinica do BiVO₄, evidenciando a formação bem-sucedida da estrutura cristalina desejada.

A presença do V₄O₉, um óxido de vanádio tridimensional monofásico [56], foi observada como uma fase secundária de menor intensidade. Já os picos atribuídos ao SnO₂ corresponderam às reflexões características do substrato condutor FTO, o qual permanece

estável durante o processo de deposição do filme semicondutor e pode ser claramente identificado por suas intensas e bem-definidas contribuições no padrão de difração.

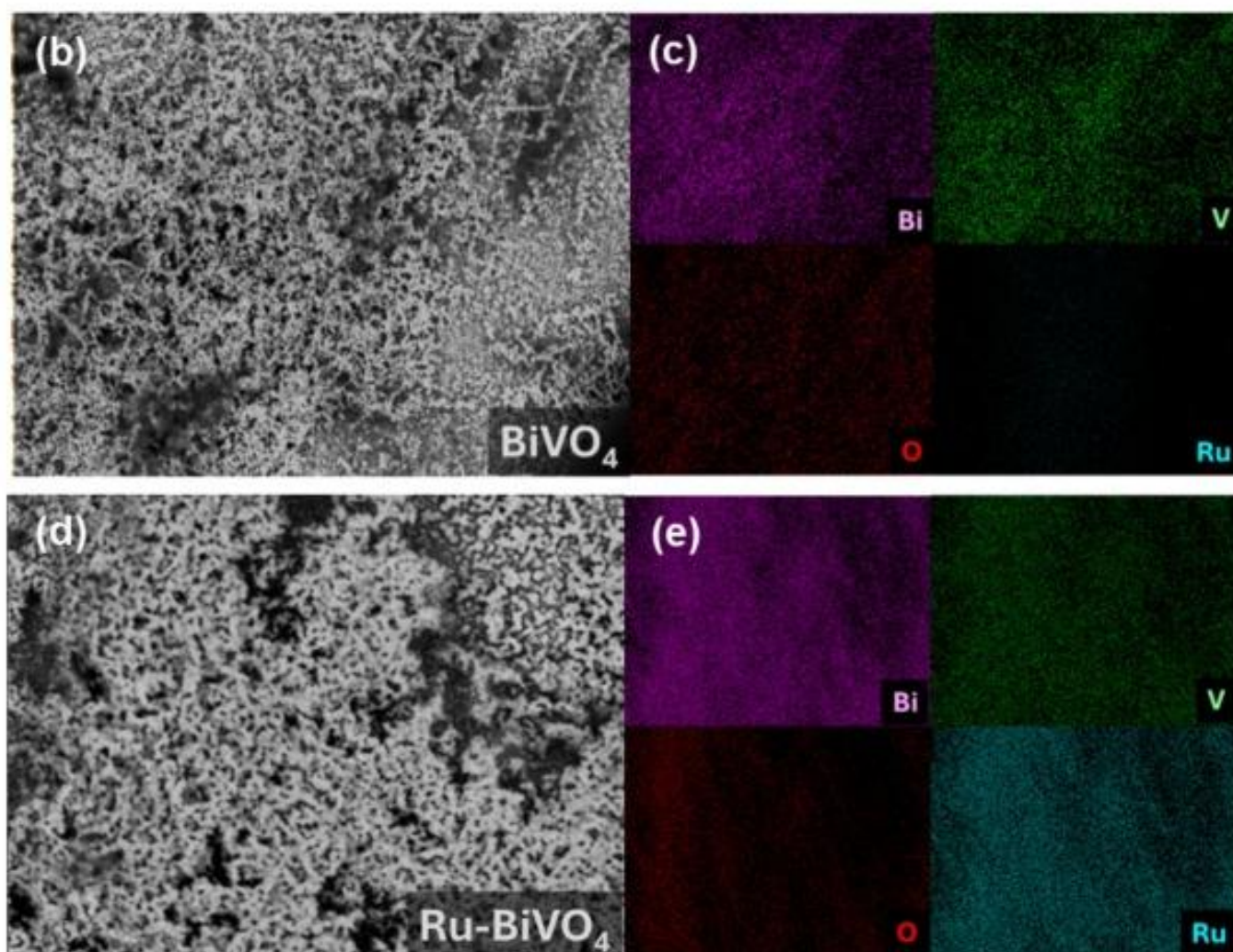
Além disso, a mesma imagem apresenta os picos observados do material que foi dopado com 1% de Ru, sendo eles representados pela linha vermelha, possibilitando a observação que a adição desse íon provocou um deslocamento de aproximadamente $0,15^\circ$ nos dois picos principais característicos do BiVO_4 puro, localizados em torno de 28° e 30° . Esse deslocamento é indicativo de uma distorção na rede cristalina, ocasionada pela introdução do rutênio no sistema, que promoveu uma substituição iônica, possivelmente substituindo os íons de Bi^{3+} na rede, ou sendo incorporado intersticialmente no BiVO_4 .

De acordo com LUCCA et al. (2025), tal modificação estrutural pode gerar uma deformação compressiva ou de tração, dependendo da diferença entre o raio iônico do dopante e dos íons hospedeiros, além do ambiente de coordenação local. Essas alterações estruturais influenciam diretamente as propriedades optoeletrônicas do semicondutor, afetando assim as taxas de recombinação, a mobilidade dos portadores de carga, a reatividade da superfície e entre outras propriedades.

Como consequência, essas distorções impactam significativamente as taxas de recombinação dos pares elétron-lacuna, a mobilidade dos portadores de carga e, conseqüentemente, a eficiência dos processos superficiais, como a oxidação de espécies em solução. Isso torna a dopagem com Ru uma estratégia relevante para otimizar o desempenho eletroquímico do filme de BiVO_4 , especialmente em aplicações como a degradação de contaminantes recalcitrantes.

Dando continuidades, observa-se as análises de espectros de MEV-EDS de ambos os filmes sintetizados, presentes nas imagens (b), (c) e (d), do ânodo de BiVO_4 puro e BiVO_4 dopado com 1% de Ru:

Figura 4.2: Análises dos espectros de MEV-EDS realizadas no filme de BiVO_4 e Ru- BiVO_4 .



Fonte: LUCCA et al. (2025).

As imagens referentes a microscopia do MEV e o EDS do material, que promove o mapeamento feito para avaliar a cobertura do filme sobre o substrato condutor, apresentou em ambos os casos — tanto para o BiVO_4 puro quanto para o dopado com 1% de Ru — uma morfologia predominantemente globular. Contudo, a adição de Ru na estrutura do BiVO_4 provocou alterações morfológicas significativas, evidenciadas pela presença de aglomerados como observado na imagem (d).

Esses aglomerados podem afetar positivamente a atividade eletrocatalítica do material, uma vez que podem indicar um aumento da rugosidade superficial e da área específica exposta ao meio reacional tende a favorecer a adsorção de espécies reativas e,

consequentemente, a eficiência dos processos interfaciais.

Além disso, o mapeamento elementar, analisado na imagem (e), por análises EDS, confirmou a presença homogênea dos elementos constituintes do material, com boa cobertura e integração sobre o substrato. A distribuição de Bi, V e O mostrou-se coerente com a composição esperada do BiVO_4 , e a presença de Ru foi detectada em menor concentração, porém de maneira uniforme, indicando que o dopante foi incorporado com sucesso na matriz do semicondutor sem comprometer a homogeneidade do filme.

Essa uniformidade é essencial para garantir que os efeitos eletrônicos e estruturais promovidos pela dopagem ocorram de maneira consistente em todo o material, contribuindo para a modificação das propriedades eletrônicas, como a diminuição da taxa de recombinação de portadores de carga e o favorecimento do transporte eletrônico ao longo da estrutura.

Além disso, análises de EDX (Espectroscopia por Dispersão de Energia), apesar de serem consideradas uma técnica semi-quantitativa, forneceram aproximações confiáveis em relação à composição elementar dos filmes. Os dados obtidos indicam que, para cada 25 átomos de bismuto, há aproximadamente um átomo de rutênio presente na amostra, o que está em conformidade com a proposta de dopagem em nível atômico de 1%. Esses resultados sugerem que a incorporação do Ru foi bem-sucedida em baixos níveis de dopagem (LUCCA et al., 2025).

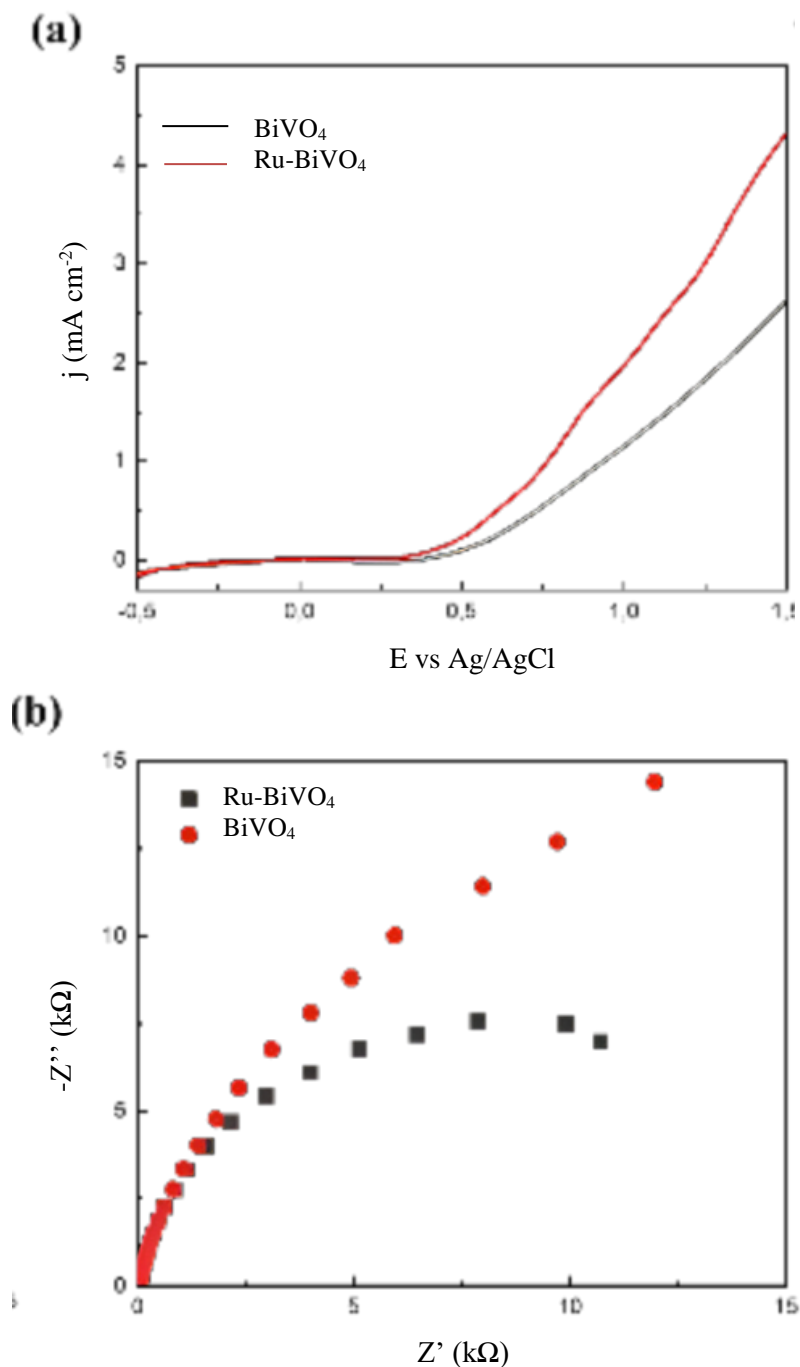
Portanto, embora o EDX não forneça informações sobre os estados de oxidação ou a posição exata do dopante na estrutura cristalina (se substitucional ou intersticial), os resultados obtidos, em conjunto com as análises de DRX e MEV, indicam que a dopagem com Ru foi efetivamente alcançada e está potencialmente associada às melhorias observadas no desempenho eletroquímico do material.

4.2 - Caracterizações Eletroquímicas e Fotoeletroquímicas do Filme de BiVO_4 Puro e Dopado

Após as análises físicas, realizaram-se as caracterizações eletroquímicas e fotoeletroquímicas dos ânodos de BiVO_4 puro e Ru- BiVO_4 . As medidas realizadas foram a voltametria linear (LV) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), com o objetivo de avaliar o comportamento eletroquímico dos materiais em meio eletrolítico, bem

como investigar a influência da dopagem com rutênio sobre a eficiência de transporte de carga e a atividade catalítica. Como é possível observar nas imagens a seguir, os resultados evidenciam diferenças significativas entre os dois materiais analisados no escuro:

Figura 4.3: Voltametria Linear e Impedância dos Filmes de BiVO₄ e Ru-BiVO₄ no escuro.



Fonte: LUCCA et al. (2025).

A caracterização eletroquímica inicial foi conduzida por meio de voltametria linear em uma solução de NaCl. Os resultados indicaram que o eletrodo não dopado apresenta início da reação de evolução de oxigênio (OER) a 0,49 V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl_{sat}. Com a introdução do rutênio como elemento dopante, foi observada uma diminuição de 10 mV nesse potencial inicial, indicando que a presença do Ru facilitou o processo de oxidação da água.

Além disso, o eletrodo dopado com rutênio demonstrou melhor desempenho electrocatalítico, exigindo 20 mV a menos para atingir uma densidade de corrente de 1 mA cm⁻². Este valor de corrente é frequentemente utilizado como referência em estudos voltados à degradação de compostos orgânicos, devido à sua relevância prática para aplicações em tratamentos de águas residuais. A redução no potencial necessário para alcançar essa corrente implica em menor demanda energética, o que representa uma vantagem significativa em processos eletroquímicos, especialmente em sistemas sustentáveis.

Tais resultados evidenciam que mesmo uma baixa concentração de dopante pode causar mudanças significativas no comportamento eletroquímico do material, tornando-o mais eficiente para aplicações que envolvem reações de oxidação anódica, como compostos orgânicos recalcitrantes em meio aquoso.

As medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em solução eletrolítica isenta de fármacos, sendo aplicado o potencial correspondente à oxidação da água, com o intuito de avaliar a eficiência dos eletrodos. Observou-se uma redução significativa no diâmetro do semicírculo na curva de Nyquist para o eletrodo Ru-BiVO₄, em comparação com o material não dopado, indicando uma menor resistência de transferência de carga (R_{ct}) associada ao processo de oxidação da água.

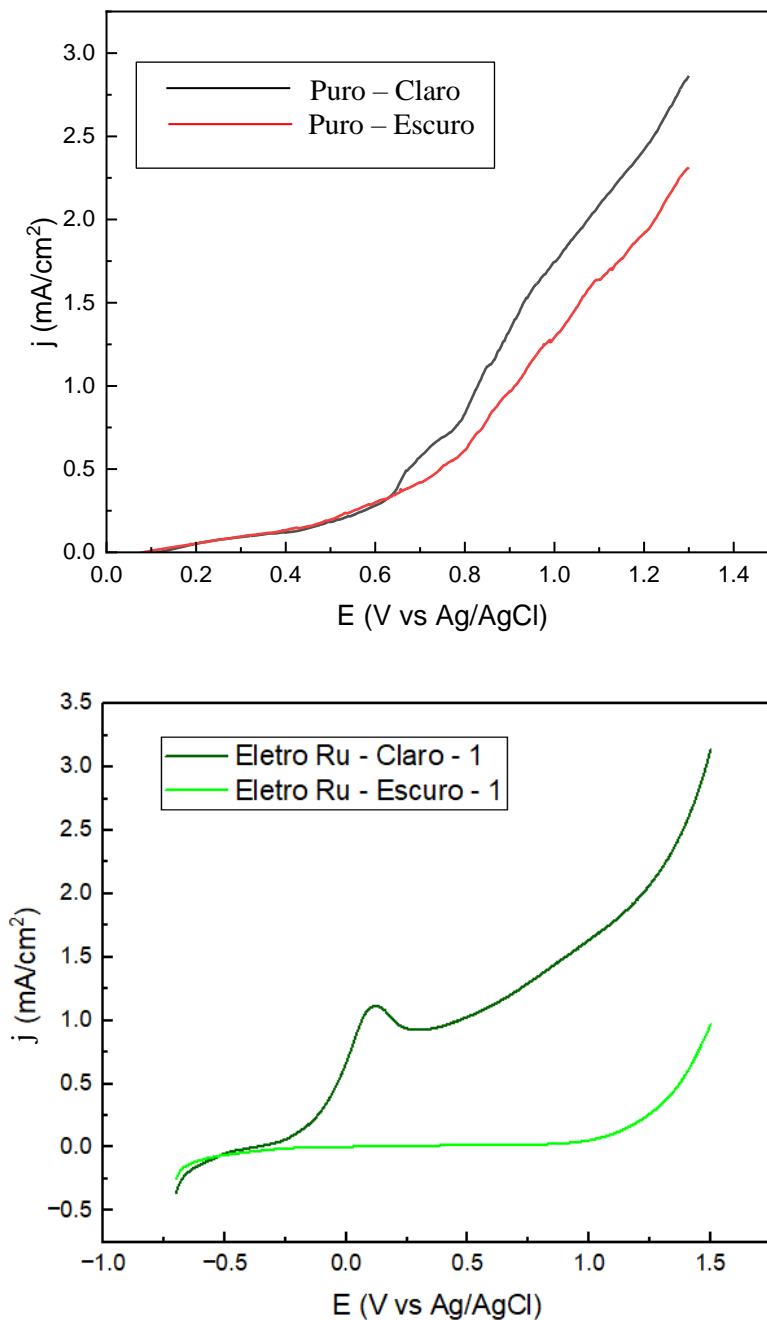
Esse comportamento é coerente com os resultados obtidos por voltametria linear, o aumento de corrente observado pode ser atribuído à elevação da condutividade elétrica e à melhoria na transferência de carga, confirmando que a dopagem com Ru promove melhorias tanto na atividade catalítica quanto na eficiência do transporte de carga.

Isso é evidenciado pela expressiva redução na resistência de transferência de carga, que foi praticamente reduzida pela metade. Tal comportamento é especialmente vantajoso no caso do BiVO₄, que apresenta como principal limitação a sua baixa eficiência na condução de cargas. Com a introdução do rutênio na estrutura do material, observou-se um aumento de aproximadamente três vezes nessa taxa, o que corrobora o desempenho aprimorado nos testes de degradação. No entanto, como o processo de degradação depende de múltiplas variáveis, esse aumento na taxa de transferência não se traduz, de forma direta,

em um triplo aumento na velocidade de degradação das moléculas-alvo.

Dando continuidade, foram realizadas as análises fotoeletroquímicas, representadas nas imagens a seguir, apresentando uma comparação das análises que ocorreram no claro e no escuro de ambos os materiais:

Figura 4.4: Voltametria Linear dos Filmes de BiVO₄ e Ru-BiVO₄ no claro e no escuro.



Fonte: Elaborada pela autora.

As caracterizações eletroquímicas em um sistema iluminado por um simulador solar foram iniciadas por meio de voltametria linear, nas mesmas condições apontadas nas caracterizações eletroquímicas realizadas no escuro, utilizando uma solução de NaCl como eletrólito. Tais resultados foram comparados com aqueles obtidos na ausência de luz, como é observado na imagem acima, com o intuito de se analisar o efeito da iluminação no processo eletroquímico.

A comparação entre as curvas nas duas condições — com e sem iluminação — permitiu identificar alterações mínimas no comportamento eletroquímico do sistema. Esses resultados sugerem que a presença de luz tem um impacto limitado sobre o desempenho do eletrodo, evidenciando que o material dopado apresenta eficiência satisfatória mesmo em condições de ausência de iluminação, o que o torna potencialmente aplicável em sistemas operando no escuro.

Contudo, esse resultado não era o esperado inicialmente, uma vez que o BiVO_4 é um semicondutor do tipo n amplamente estudado e utilizado em sistemas fotocatalíticos devido à sua boa resposta sob irradiação luminosa. No entanto, a adição de Ru à estrutura do material alterou significativamente suas propriedades eletrônicas e catalíticas, promovendo uma eficiência eletroquímica sob condições de escuro comparável àquela observada sob iluminação, esse comportamento sugere que o dopante Ru atuou como um facilitador na transferência de carga. Assim, a modificação estrutural conferida pelo Ru não apenas melhorou o desempenho do material em condições escuras, como também abre perspectivas para aplicações em sistemas eletrocatalíticos independentes de fonte luminosa.

Devido a esse comportamento, os experimentos subsequentes foram conduzidos na ausência de luz, focando exclusivamente na análise da degradação por meio de reações eletroquímicas. Essa abordagem visou avaliar o desempenho do material dopado com Ru em condições puramente eletrocatalíticas, dessa forma foi possível investigar de forma mais precisa os mecanismos de degradação eletroquímica do contaminante alvo, bem como a estabilidade e eficiência do eletrodo em um sistema operando exclusivamente sob estímulo elétrico.

Vale ressaltar que os filmes dos eletrodos de BiVO_4 puro e Ru-BiVO_4 não apresentaram sinais de oxidação ou degradação ao longo dos testes eletroquímicos e fotoeletroquímicos realizados. Esse comportamento indica uma boa estabilidade química e eletroquímica dos filmes sob as condições experimentais aplicadas, o que, por sua vez, reflete a qualidade dos materiais obtidos e a eficiência do método de deposição utilizado. A ausência de processos de oxidação indesejada nos potenciais de operação demonstra que

tanto o BiVO_4 quanto o material dopado com Ru mantiveram sua integridade estrutural e funcional.

4.3 - Degradação dos Antibióticos SDZ e SMX

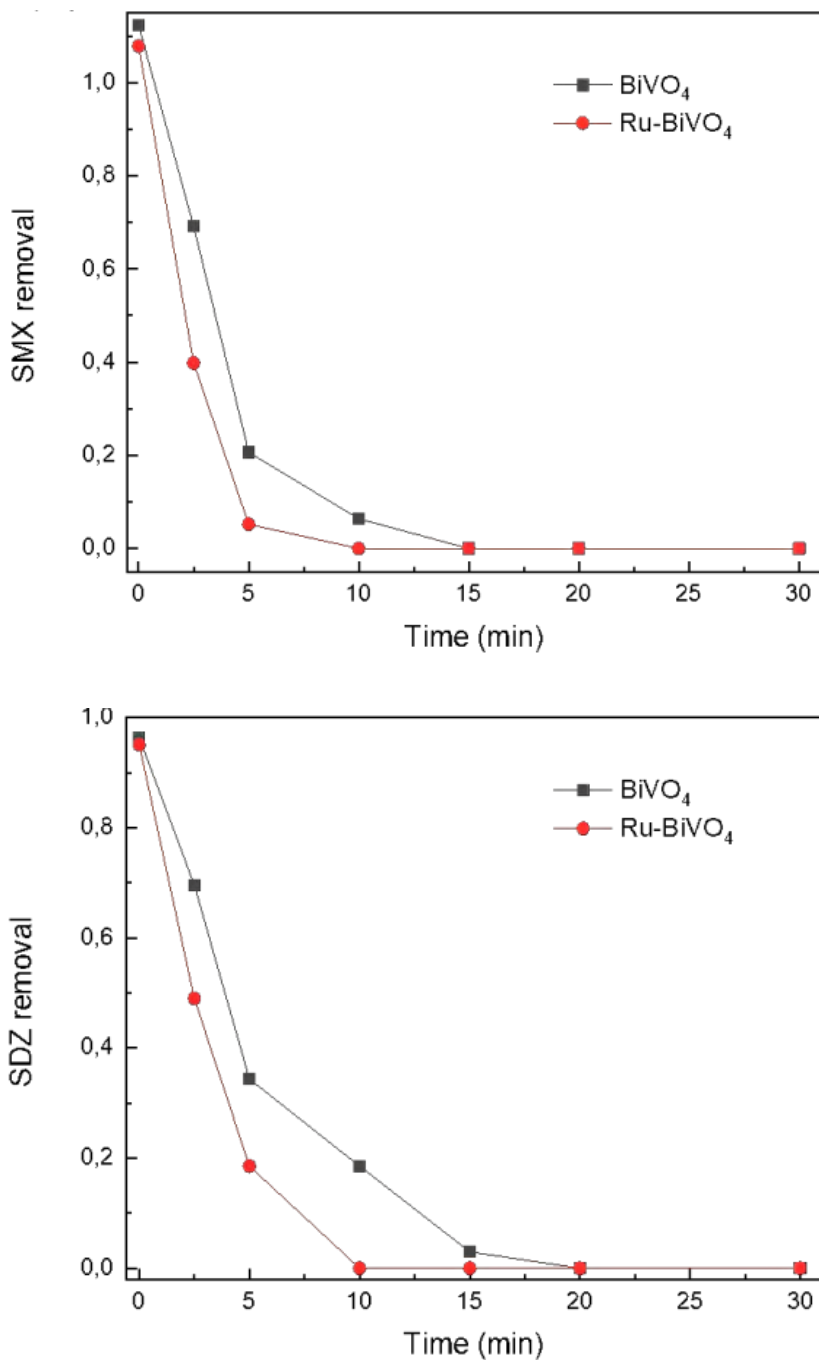
Após as avaliações eletroquímicas isentas de compostos recalcitrantes, observou-se que os filmes estudados são considerados promissores para a degradação de compostos orgânicos persistentes. Assim, com o intuito de validar a teoria proposta, foram realizadas reações eletroquímicas visando promover a eletrooxidação de amostras contaminadas com os fármacos sulfadiazina (SDZ) e sulfametoxazol (SMX), dois antibióticos amplamente utilizados e frequentemente detectados em efluentes hospitalares e domésticos, sendo classificados como micropoluentes de difícil remoção por métodos convencionais.

As reações foram conduzidas em célula eletroquímica sob condições controladas, utilizando os filmes de BiVO_4 puro e dopado com rutênio como ânodos. Durante o processo, foram coletadas alíquotas em tempos específicos para análise posterior por cromatografia líquida de ultra-alta eficiência (UHPLC), permitindo o monitoramento da concentração dos fármacos ao longo do tempo.

Inicialmente, os experimentos foram realizados com soluções de SDZ e SMX em concentração de 1 mg L^{-1} , utilizando 60 mM de NaCl como eletrólito de suporte e aplicando-se uma densidade de corrente constante de 1 mA cm^{-2} . Tais condições foram definidas com base em estudos prévios e têm sido amplamente empregadas em sistemas de eletrooxidação.

Sob essas condições, foi observada a remoção completa dos fármacos SDZ e SMX com ambos os filmes sintetizados. No entanto, houve uma diferença significativa no tempo necessário para alcançar a degradação total: o material de BiVO_4 puro exigiu 20 minutos para a completa eliminação dos compostos, enquanto o filme dopado com rutênio (Ru-BiVO_4) alcançou o mesmo resultado em apenas 10 minutos. Esse desempenho superior pode ser visualizado claramente nas imagens abaixo, que apresentam a evolução da concentração dos fármacos ao longo do tempo para ambos os materiais.

Figura 4.5: Degradação dos fármacos SMX e SDZ por meio de reações de eletrocatalise utilizando os filmes de BiVO_4 e Ru-BiVO_4 .



Fonte: Elaborada pela autora.

A diferença no tempo de tratamento evidencia a influência positiva do dopante na eficiência do processo de eletrooxidação, o que pode ser atribuído à maior atividade catalítica e à melhoria no transporte de carga proporcionadas pela presença do Ru. Além disso, a aceleração do processo também indica uma maior geração de espécies oxidantes reativas em

menor tempo, favorecendo a rápida quebra das estruturas moleculares dos antibióticos.

Estes resultados não apenas confirmam o potencial do material Ru-BiVO₄ como eletrodo ativo para degradação de micropoluentes, como também destaca sua aplicabilidade em sistemas de tratamento de águas contaminadas, com vantagens em termos de eficiência energética e redução do tempo de operação — aspectos fundamentais para a viabilidade de processos em escala real.

Nota-se portanto que os resultados obtidos com a dopagem de 1% de Ru no filme de BiVO₄ são extremamente promissores quando comparados com estudos disponíveis na literatura referentes à degradação do SDZ e SMX, uma vez que foi evidenciada a degradação completa de ambos os compostos ao se aplicar uma corrente considerada baixa (1 mA cm⁻²) por apenas 10 minutos.

Uma vez que diversos trabalhos presentes na literatura, apresentam a remoção completa desses fármacos frequentemente em tempos de tratamento mais longos, uso de eletrodos baseados em materiais de maior custo ou aplicação de densidades de corrente mais elevadas, que implicam em maior consumo energético. A capacidade do eletrodo Ru-BiVO₄ de alcançar elevadas eficiências em condições operacionais suaves destaca sua viabilidade para aplicações reais, aliando desempenho técnico à sustentabilidade ambiental e econômica.

Além disso, o tempo de reação reduzido contribui diretamente para o aumento da produtividade do sistema e para a diminuição da pegada energética do processo, o que é altamente desejável em estações de tratamento de águas residuais ou em sistemas de reuso de água com presença de micropoluentes. A eficácia alcançada com a dopagem de Ru também evidencia que modificações estruturais estratégicas em materiais semicondutores podem ser determinantes para o avanço de tecnologias eletroquímicas de tratamento.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - Conclusões

O projeto desenvolvido neste trabalho de graduação, teve como objetivo desenvolver um material sustentável e economicamente viável, com o intuito de aplicá-lo na degradação de compostos orgânicos persistentes que afetam a fauna e a flora do planeta, mais especificamente os antibióticos sulfadiazina (SDZ) e sulfametoxazol (SMX), compostos classificados sulfonamidas que são amplamente utilizados para o tratamento de infecções.

Os materiais analisados foram filmes sintetizados de BiVO_4 puro e Ru-BiVO_4 depositados em FTO por eletrodeposição e dropping, eles foram caracterizados fisicamente e eletroquimicamente, além de serem aplicados na degradação dos antibióticos citados, em um meio com NaCl como eletrólito suporte, por eletrocatalise, agindo como processos oxidativos avançados.

Com base nas caracterizações físicas, foi possível afirmar que a dopagem do Ru na rede cristalina do BiVO_4 ocorreu de forma efetiva, sendo depositado uniformemente no filme, alterando a morfologia do filme, apresentando aglomerados que possibilitaram uma maior superfície de contato. Além disso, as amostras apresentaram um leve deslocamento nos picos de BiVO_4 nas análises de DRX, confirmando que a dopagem foi bem sucedida.

As caracterizações eletroquímicas, ocorreram na presença de luz e sem a iluminação, uma vez que o material analisado é amplamente utilizado em reações de fotocatalise, contudo a adição de 1% de Ru na estrutura promoveu uma significativa melhora nas propriedades do material e diminuindo sua resistência a transferência de carga, o que proporcionou que a resposta do material no escuro fosse semelhante aos resultados obtidos sob iluminação, possibilitando o seu uso por meio de reações eletroquímicas sem luz.

Assim, dando continuidade, os compostos recalcitrantes foram degradados por reações eletroquímicas, utilizando uma baixa densidade de corrente (1 mA cm^{-2}), sendo que o material dopado com Ru promoveu a remoção total de ambos os antibióticos em apenas 10 min de tratamento.

Portanto, tendo em vista os resultados apresentados, observou-se que o material sintetizado apresentou propriedades atrativas para a degradação de poluentes persistentes em pequena escala, contudo nota-se que ele possui potencial para ser utilizado em larga escala

no tratamento de efluentes industriais.

5.2 - Sugestões

Tendo em vista o projeto desenvolvido surgem como sugestões para a continuidade do trabalho, é proposto a realização de outras caracterizações físicas e eletroquímicas, com o intuito de completar as informações analisadas.

A fim de avaliar a atividade do filme sintetizado sugere-se a análise de degradações de outros compostos recalcitrantes, a fim de averiguar a eficiência do material na remoção de outros poluentes.

Além disso, é possível realizar o estudo de outros dopantes no filme de BiVO_4 , a fim de avaliar as propriedades eletroquímicas no claro e no escuro, uma vez que o BiVO_4 puro apresenta uma resposta fotocatalítica promissora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ABDALA NETO, E.; AQUINO, M.; RIBEIRO, J.; VIDAL, C.; NASCIMENTO, R.; SOUSA, F.. O Uso da Cavitação Hidrodinâmica Aplicado ao Tratamento de Água. Eng. Sanit Ambient, Vol 19, Nº 2, P. 105 - 112, abril / junho de 2014. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/Sm7b6DMzLR9SfNTVCbcqdg/>. Acesso em: 3 de junho de 2025.

ALMEIDA, K.; LIMA, R.. Nanoestruturas de BiVO₄ Obtidas via Método Hidrotérmico de Micro - Ondas e Avaliação da sua Atividade Fotocatalítica. 2022. 45 páginas. Bacharelado em Química Industrial - Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia - MG, 2022.

ARAÚJO, C.; COELHO-MOREIRA, J.; CASTOLDI, R.; MOTA, T.. Mini - Curso: Utilização de Basidiomicetos na Degradação de Compostos Recalcitrantes. UEM, 2013. Disponível em: <https://pbc.uem.br/arquivos/iiicurso2013-ap4.pdf>. Acesso em: 29 de maio de 2025.

ARAÚJO, K.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.; MALPASS, G.. Processos Oxidativos Avançados: Uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science, 2016. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/XjBbHvfYf4bXbDxYnX3xR3r/?format=pdf>. Acesso em: 29 de maio de 2025.

ASSENCIO, C. ‘Totalmente Comprometidas’, diz Pesquisador sobre Fauna e Flora de Rio Contaminado no Minipantanal Paulista. EPTV e G1, Piracicaba e Região, 2024. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/piracicaba-regiao/noticia/2024/07/17/poluentes-impactam-fauna-e-flora-de-minipantanal-paulista-totalmente-comprometidas-alerta-professor-da-usp.ghtml>. Acesso em: 29 de maio de 2025.

BRAGANÇA, L.. Antibióticos: Sulfas e Trimetoprima. Fármaco Clínica - UFF, 2005. Disponível em: [20/08/05-Sulfas-e-Trimetoprima.pdf](https://www.uff.br/uff/images/stories/2008/05/Sulfas-e-Trimetoprima.pdf). Acesso em: 01 de junho de 2025.

BRASIL. Nota Técnica N° 351/2013. Promulgada em 24 de novembro de 2015. Ministério da Saúde - Consultoria Jurídica/Advocacia Geral da União, Brasília, DF, 24 de novembro de 2015. Disponível em: <https://www.gov.br/saude/pt-br/composicao/conjur/demandas-judiciais/notas-tecnicas/notas-tecnicas-medicamentos/s/sulfametoxazol-trimetoprima.pdf/view>. Acesso em: 01 de junho de 2025.

BRASIL. RESOLUÇÃO N° 357. Promulgada em 18 de maio de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 de maio de 2005, p. 58 - 63. Disponível em: https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450. Acesso em: 29 de maio de 2025.

BRITO, N.; SILVA, V.. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, Goiás, Vol 1, N° 3, P. 36 - 47, abril de 2012.

CARSON, R. Primavera Silenciosa. 2° Edição. São Paulo: Editora Melhoramentos, 1969.

CETESB. Água Interiores: Tipos de Água. Cetesb. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/tpos-de-agua/>. Acesso em: 29 de maio de 2025.

CETESB. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Cetesb. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/centroregional/a-convencao/poluentes-organicos-persistentes-pops/>. Acesso em: 31 de maio de 2025.

CETESB. Qualidade do Ar: Poluentes. Cetesb. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>. Acesso em: 21 de maio de 2025.

CLIENT EARTH COMMUNICATIONS. What is Chemical Pollution?. Client Earth, 2022. Disponível em: <https://www.clientearth.org/latest/news/what-is-chemical-pollution/>. Acesso em: 24 de maio de 2025.

CONAMA. O que é o CONAMA?. CONAMA, 2018. Disponível em: <https://conama.mma.gov.br/o-que-e-o-conama>. Acesso em: 29 de maio de 2025.

CONAMA. O que é CONAMA?. UEL, 2023. Disponível em: <https://sites.uel.br/laca/sem-categoria/2023/11/07/o-que-e-o-conama/>. Acesso em: 29 de maio de 2025.

CRESPO, R. Crescem os Casos de Doença por Falta de Serviços Básicos de Água e Coleta de Esgoto. Valor, São Paulo, 2024. Disponível em: <https://valor.globo.com/publicacoes/especiais/saneamento/noticia/2024/08/30/crescem-os-casos-de-doenca-por-falta-de-servicos-basicos-de-agua-e-coleta-de-esgoto.ghtml>. Acesso em: 31 de maio de 2025.

DERISIO, J. Introdução ao Controle de Poluição Ambiental. 4ª Edição. São Paulo: Oficina de Textos, 01 de fevereiro de 2017.

DIVISÃO DE DOENÇAS DE TRANSMISSÃO HÍDRICA E ALIMENTAR (DDTHA); CENTRO DE VIGILÂNCIA EPIDEMIOLÓGICA (CVE). Doenças Relacionadas à Água ou de Transmissão Hídrica - Perguntas e Respostas e Dados Estatísticos. Coordenadoria de Controle de Doenças (CCD) / Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo (SES/SP), 2009. Disponível em: https://www.saude.sp.gov.br/resources/cve-centro-de-vigilancia-epidemiologica/areas-de-vigilancia/doencas-transmitidas-por-agua-e-alimentos/doc/2009/2009dta_pergunta_resposta.pdf. Acesso em: 25 de maio de 2025.

EDUARDO, A.; GODINHO JUNIOR, M.; GONÇALVES, R.. Estudo da Eficiência Fotocatalítica de Heteroestruturas de BiVO₄ / CePO₄. 2020. 152 páginas. Doutorado em Ciências Exatas e Tecnológicas - Universidade Federal de Goiás (UFG), Catalão - GO, 2020.

FIGLIORINI, M.; SANTOS, E.; SCHMACHTENBERG, N.. Advanced Oxidative Processes: Fundamentals and Environmental Application. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital / UFSM, 2014. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/index.php/reget/article/view/10662>. Acesso em: 01 de junho de 2025.

FISHER SCIENTIFIC. Sulfadiazine, 98%. Fisher Scientific part of Thermo Fisher Scientific, 2025. Disponível em: <https://www.fishersci.ca/shop/products/sulfadiazine-99-thermo-scientific/p-7082096>. Acesso em: 01 de junho de 2025.

FRANÇA, M. Degradação Eletroquímica, Fotoquímica e Fotoeletroquímica da Sulfanilamida, Sulfadiazina e Sulfametoxazol Utilizando Eletrodos de Nanotubos de Titânio Auto - Dopado e Ânodos Dimensionalmente Estáveis. 2023. 106 páginas. Mestrado em Agricultura e Ambiente - Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Arapiraca - AL, 2023.

GOMES, L.; MOTHEO, A.. Degradação Eletroquímica do Corante Têxtil Alaranjado Remazol 3R Utilizando Diferentes Eletrodos. 2009. 149 páginas. Doutorado em Ciências na área de Físico - Química - Universidade de São Paulo (USP), São Carlos - SP, 2009.

HERRERA, J.; GONÇALVES, R.. Estudo da Formação de Partículas de Vanadato de Bismuto via Síntese Hidrotérmica: Avaliação da Eficiência na Conversão Fotocatalítica de CO₂. 2023. 77 páginas. Pós - Graduação em Física na área de concentração de Física Aplicada - Universidade de São Paulo (USP), São Carlos - SP, 2023.

ICSD. ICSD - The World's Largest Database for Completely Identified Inorganic Crystal Structures. ICSD, 2025. Disponível em: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>. Acesso em: 19 de junho de 2025.

KNAPP, J.; BROMLEY - CHALLONER, K.. Recalcitrant Organic Compounds. In: Handbook of Water and Wastewater Microbiology. Nova York: Academic Press, 2003.

LIMA, A.; LUZ JUNIOR, G.; SANTOS, R.. Propriedades Estrutural, Fotoeletroquímica e Fotocatalítica de Filme Poroso de CuWO₄ na Degradação de Rodamina B. 2017. 81 páginas. Mestrado em Química na área de Físico - Química - Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina - PI, 2017.

LUCCA, J.; GONÇALVES, R.; GUARDIANO, M.; PEREIRA, E.; MASCARO, L.; GONZAGA, I.. Understanding the Boosted Electrooxidation of Sulfonamides via Ruthenium-Doped BiVO₄ Catalysts Using DFT Insights. Chemical Engineering Journal, Vol 516, Junho de 2025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894725050740>. Acesso em: 3 de junho de 2025.

MANSHA, M.; IQBAL, T.; FAROOQ, M.; KHALID, N.R.; AFSHEEN, S.; SULTAN, M.; AL-ZAQRI, N.; WARAD, I.; MASOOD, A.. Facile Hydrothermal Synthesis of BiVO₄ Nanomaterials for Degradation of Industrial Waste. Haliyon, Vol 9, N° 5, maio de 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844023031857>. Acesso em: 5 de junho de 2025.

MARINHA DO BRASIL. Combate ao Lixo no Mar. Marinha. Disponível em: <https://www.marinha.mil.br/combate-ao-lixo-no-mar>. Acesso em: 21 de maio de 2025.

MARTINS, L.; SILVA, C.; MOITA NETO, J.; LIMA, A.; MOREIRA, R.. Aplicação de Fenton, Foto - Fenton e UV / H₂O₂ no Tratamento de Efluente Têxtil Sintético Contendo o Corante Preto Biozol UC. Eng. Sanit Ambient, Vol 16, N° 3, P. 261 - 270, abril de 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/ZQfk9sG77Ss3qV67DKsY7qK/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 3 de junho de 2025.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Cenários de Poluição: Programa Saúde com Agente - Material Complementar - Disciplina 22. Ministério da Saúde, 2023. Disponível em: <https://conasems-ava-prod.s3.sa-east-1.amazonaws.com/ava/aulas/material-complementar-cenarios-de-poluicao-1680025091.pdf>. Acesso em: 31 de maio de 2025.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Uso de Antibióticos - Orientações. Biblioteca Virtual em Saúde - Ministério da Saúde, 2009. Disponível em: <https://bvsmms.saude.gov.br/uso-correto-de-antibioticos/>. Acesso em: 31 de maio de 2025.

MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DE MATO GROSSO. Poluição do Solo: Tipos, Causas e Consequências para o Meio Ambiente. MPMT, 2024. Disponível em: <https://www.mpmt.mp.br/portalcas/news/732/135860/poluicao-do-solo-tipos-causas-e-consequencias-para-o-meio-ambiente/1>. Acesso em: 21 de maio de 2025.

MONTONE, R.. Poluentes Orgânicos Persistentes. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Disponível em: <https://www.io.usp.br/index.php/ocean-coast-res/31-portugues/publicacoes/series-divulgacao/poluicao/812-poluentes-organicos-persistentes.html>. Acesso em: 31 de maio de 2025.

NASCIMENTO, L.; PATROCINIO, A.. Caracterização Fotoeletroquímica de Dispositivos para Conversão de Energia Solar. 2018. 40 páginas. Bacharelado em Química Industrial - Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia - MG, 2018.

NASCIMENTO, R.; ABDALA NETO, E.; RIBEIRO, J.; OLIVEIRA, A.; BARROS, A.; BARROS, F.. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicações em Matrizes Ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2017.

OLIVEIRA, E.; SIKORA, M.; ROCHA, R.. Síntese de Filmes de TiO₂ Puros e Dopados com Bismuto para a Degradação Fotoquímica e Fotoeletroquímica do Ciprofloxacino. 2018. 66 páginas. Bacharelado em Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Pato Branco - PR, 2018.

OLIVO, A.; ISHIKI, H.. Brasil Frente à Escassez de Água. 2014. Mestrado em Meio Ambiente e Desenvolvimento Regional. - Universidade do Oeste Paulista - UNOESTE, Presidente Prudente - SP, 2014. Disponível em: <https://journal.unoeste.br/index.php/ch/article/view/1206/1279>. Acesso em: 16 de maio de 2025.

ONU. Oito Maneiras de Superar a Crise da Poluição por Resíduos. Unep, 2024. Disponível em: <https://www.unep.org/pt-br/noticias-e-reportagens/reportagem/oito-maneiras-de-superar-crise-da-poluicao-por-residuos>. Acesso em: 24 de maio de 2025.

ORIGINLAB. About us. OriginLab. Disponível em: <https://www.originlab.com/index.aspx?go=COMPANY/AboutUs>. Acesso em: 19 de junho de 2025.

PASTRE, I.; MARQUES, R.. Poluentes Orgânicos Recalcitrantes ou Persistentes. In: A Química da Biosfera - Redefor Química Módulo 4 Disciplina 8. São Paulo: Redefor / Unesp, 2011. Disponível em: https://acervodigital.unesp.br/bitstream/123456789/39958/17/qui_m4d8_tm03_box4.pdf. Acesso em: 29 de maio de 2025.

PENSO-CAMPOS, J.; PÉRICO, E.; SILVEIRA, E.. Análise Espacial da Morbimortalidade Humana Associada ao Saneamento, Destinação do Lixo, Abastecimento e Tratamento de Água. *Revista Brasileira de Geografia Física*, Pernambuco, Vol 12, N° 6, P. 2355 - 2376, janeiro de 2020.

POPOVIC, M.; SHARIFI, T.; ROKOVIC, M.; GENORIO, B.; ZENER, B.; PETERNEL, I.; STANGAR, U.; KUSIC, H.; BOZIC, A.; KOVACIC, M.. Enhancing the Photocatalytic Performance of BiVO₄ for Micropollutant Degradation by Fe and Ag Photomodification. *Processes*, Vol 11, N° 9, setembro de 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr11092803>. Acesso em: 5 de junho de 2025.

PUC - RIO. Processos Oxidativos Avançados. PUC - RIO. P. 73 - 120. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6043/6043_6.PDF. Acesso em: 2 de junho de 2025.

QUÍMICA ALKANO. Sulfametoxazol. *Química Alkano*, 2025. Disponível em: <http://quimicaalkano.com/product/sulfametoxazol/>. Acesso em: 01 de junho de 2025.

REDAÇÃO NATIONAL GEOGRAPHIC BRASIL. Quais são os principais tipos de poluição ambiental?. *NATIONAL GEOGRAPHIC*, 2024. Disponível em: <https://www.nationalgeographicbrasil.com/meio-ambiente/2022/08/quais-sao-os-principais-tipos-de-poluicao-ambiental>. Acesso em: 21 de maio de 2025.

ROCHA, R.; LANZA, M.; BERTAZZOLI, R.. Estudo da Degradação Eletroquímica do Diclofenaco Sódico. 2007. 110 páginas. Pós - Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas - SP, 2007.

SAÚDE DIRETA. Dermazine (Sulfadiazina de Prata 1%). *Saúde Direta*. Disponível em: <https://www.saudedireta.com.br/catinc/drugs/bulas/dermazine.pdf>. Acesso em: 01 de junho de 2025.

SECRETARIA DA SAÚDE. Toxoplasmose. Secretaria da Saúde - Governo do Estado do Paraná. Disponível em: <https://www.saude.pr.gov.br/Pagina/Toxoplasmose>. Acesso em: 01 de junho de 2025.

TEIXEIRA, C.; JARDIM, W.. Caderno Temático Volume 03 - Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. Instituto de Química (IQ) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004. Disponível em: <https://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 3 de junho de 2025.

TUNDISI, J. Recursos Hídricos no Futuro: Problemas e Soluções. In: Estudos Avançados (22) 63. São Paulo: Instituto de Estudos Avançados da Universidade de São Paulo, 2008. P. 7 - 16.

VALE MAIS SAÚDE. Antibióticos. Vale Mais Saúde, 2023. Disponível em: <https://www.valemaissaude.com.br/materia/antibioticos>. Acesso em: 31 de maio de 2025.

VASCONCELOS, V.; LANZA, M. Degradação Eletroquímica / Química dos Corantes Têxteis Reativo Azul 19 e Reativo Preto 5 Utilizando Eletrodos de Diamante Dopado com Boro e H₂O₂ Eletrogerado em Eletrodo de Carbono Vítreo Reticulado. 2015. 166 páginas. Doutorado em Ciências na área de concentração de Química Analítica e Inorgânica - Universidade de São Paulo (USP), São Carlos - SP, 2015.

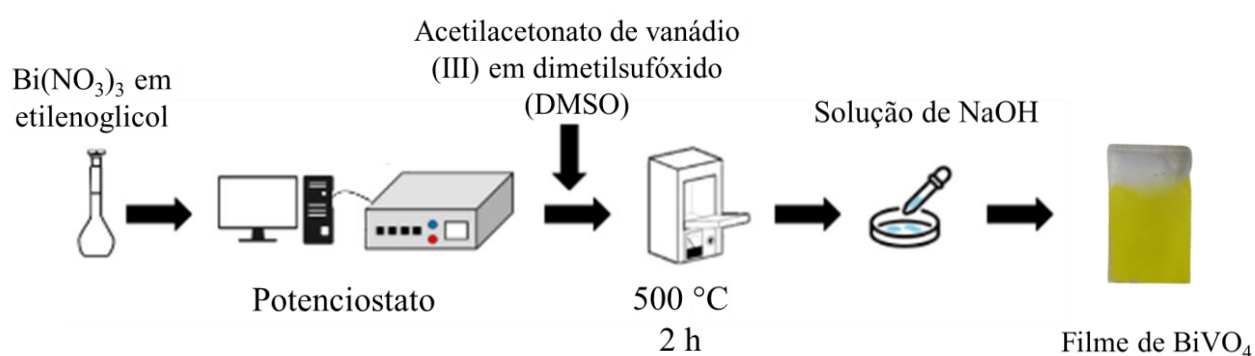
WERTH, B. Sulfonamidas. Manual MSD - Versão Saúde para a Família, 2024. Disponível em: <https://www.msdmanuals.com/pt/casa/infec%C3%A7%C3%B5es/antibi%C3%B3ticos/sulfonamidas>. Acesso em: 31 de maio de 2025.

APÊNDICE

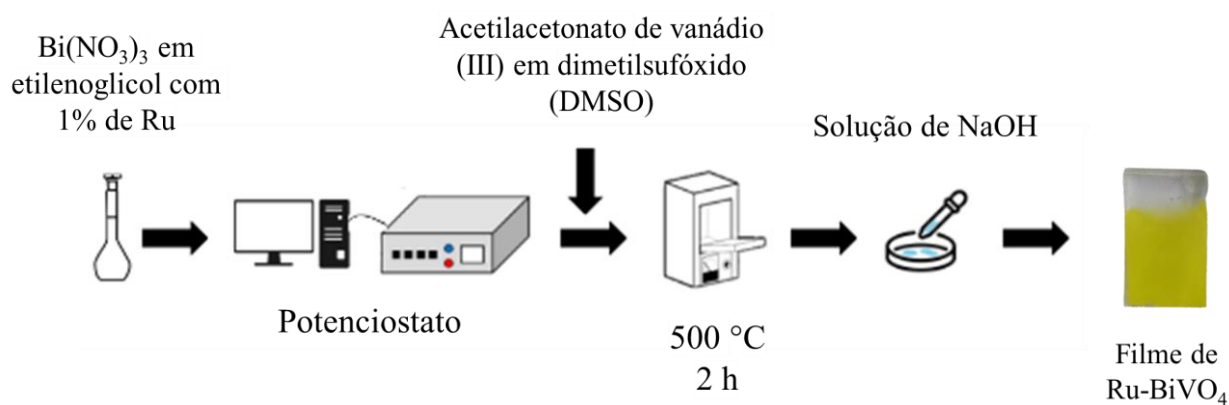
APÊNDICE A

Sistema utilizado para a realização da síntese do ânodo de BiVO_4 puro e o BiVO_4 dopado com 1% de Ru:

(a) Síntese do ânodo de BiVO_4 puro:



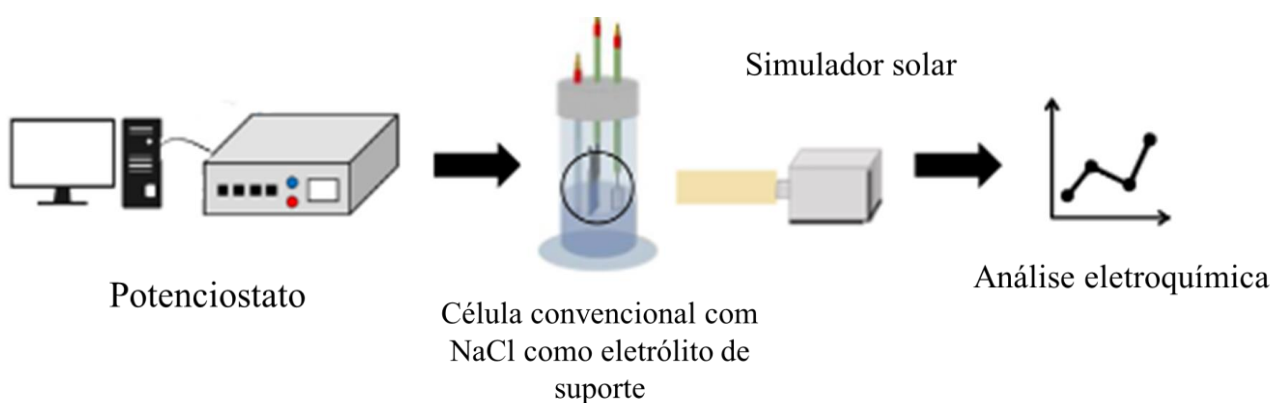
(b) Síntese do ânodo de BiVO_4 dopado com 1% de Ru:



APÊNDICE B

Sistema utilizado para a realização das medidas eletroquímicas sob iluminação e no escuro:

(a) Caracterizações eletroquímicas realizadas sob a iluminação de um simulador solar:



(b) Caracterizações eletroquímicas realizadas sem iluminação:

