

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

WILLIAM FREDERICK SCHWANZ KIEFER

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOELETROCATALÍTICAS DOS MATERIAIS
HETEROESTRUTURADOS À BASE DE CuWO_4

PONTA GROSSA

2022

WILLIAM FREDERICK SCHWANZ KIEFER

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOELECTROCATALÍTICAS DOS MATERIAIS
HETEROESTRUTURADOS À BASE DE CUWO₄

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Suellen Aparecida Alves

PONTA GROSSA

2022

K47 Kiefer, William Frederick Schwanz
Estudo das propriedades fotoeletrocatalíticas dos materiais heteroestruturados à base de CuWO_4 / William Frederick Schwanz Kiefer. Ponta Grossa, 2022.
66 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Suellen Aparecida Alves.

1. Fotoeletrocatalise. 2. Fotocatalise. 3. CuWO_4 . 4. Ag_3PO_4 . 5. Sensor. I. Alves, Suellen Aparecida. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. III.T.

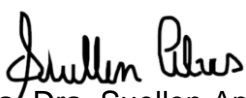
CDD: 541

TERMO DE APROVAÇÃO


WILLIAM FREDERICK SCHWANZ KIEFER

“ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOELETROCATALITICAS DOS MATERIAIS HETEROESTRUTURADOS À BASE DE CuWO_4 ”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de PontaGrossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora 
Profa. Dra. Suellen Aparecida Alves
UEPG/PR


Profa. Dra. Christiana Andrade PessoaUEPG/PR

 Documento assinado digitalmente
RODRIGO BRACKMANN
Data: 07/02/2023 14:01:24-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann
UTFPR/PR

Ponta Grossa, 02 de dezembro de 2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço a primeiramente à minha esposa Yvanna, pelo amor, apoio e incentivo, sem ela não teria nem começado o mestrado, a meus pais pelo carinho, suporte e ajuda quando precisava.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro por esses dois anos e meio. Agradeço minha orientadora profa. Dra. Suellen Alves pela grande paciência em me orientar, pela compreensão, e pela ajuda nos experimentos e nas correções.

Agradeço aos meus colegas Gustavo, Glaucia, Edson, Carlos, Maycon e João e o grupo de pesquisa o Grupo de Pesquisa em Materiais Funcionais e Estruturais (GPMFE) pela ajuda prestada quando eu precisava. E também ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-labmu).

RESUMO

A fotoeletrocatalise ambiental é uma área em potencial desenvolvimento e vêm sendo aplicada em diferentes processos, tais como: degradação e detecção de compostos orgânicos emergentes, produção de H₂ e redução de CO₂. Neste sentido, foi realizado estudo das propriedades fotoeletrocatalíticas dos materiais heteroestruturados à base de CuWO₄. Primeiramente foi avaliada a morfologia bem como análise estrutural e estimativa de energia de *band gap* do CuWO₄ puro calcinado em diferentes temperaturas de calcinação 300, 400 e 500°C pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG), Difractometria de raios X (DRX) e Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (ERD UV-Vis), respectivamente. A partir desses resultados foi escolhido o que obteve melhor cristalinidade, característica esta importante na atividade fotocatalise, no caso o CuWO₄ de 500°C. Foram realizados ensaios fotocatalíticos para degradação de azul de metileno bem como com Ag₃PO₄ e a heterojunção dos dois semicondutores. A heterojunção apresentou melhor tempo de degradação, seguida dos semicondutores puros Ag₃PO₄ e CuWO₄. Finalmente, foram realizados ensaios fotoeletrocatalíticos com o CuWO₄ e a sua heterojunção com Ag₃PO₄ depositados sobre substrato condutor (óxido de estanho dopado com flúor, FTO) junto com substâncias conhecidas como *scavengers* para avaliar o mecanismo de oxidação e redução e posteriormente na presença de nitrito e de diuron. O eletrodo FTO/CUWO₄ se mostrou ativo para a detecção de nitrito, o qual é uma espécie intermediária de nitrogênio e de interesse de saúde pública uma vez que está relacionado com doenças e formação de nitrosaminas. Já o eletrodo FTO/CuWO₄/Ag₃PO₄ mostrou atividade para detecção do pesticida diuron. Logo, estes eletrodos são promissores na detecção de substâncias emergentes via fotoeletrocatalise.

Palavras-chaves: heterojunção, fotoeletrocatalise, Ag₃PO₄.

ABSTRACT

Environmental photoelectrocatalysis is an area in potential development and has been applied in different processes, such as: degradation and detection of emerging organic compounds, H₂ production and CO₂ reduction. In this sense, a study of the photoelectrocatalytic properties of heterostructured materials based on CuWO₄ was carried out. Firstly, the morphology was evaluated, as well as the structural analysis and band gap energy estimation of pure CuWO₄ calcined at different calcination temperatures 300, 400 and 500°C by the techniques of Scanning Electron Microscopy with field emission (SEM-FEG), Ray Diffractometry X (XRD) and Diffuse Reflectance Spectroscopy in the Ultraviolet-Visible Region (UV-Vis ERD), respectively. From these results, the one that obtained the best crystallinity was chosen, an important characteristic in the photocatalysis activity, in this case the CuWO₄ of 500°C. Photocatalytic assays were performed for the degradation of methylene blue as well as with Ag₃PO₄ and the heterojunction of the two semiconductors. The heterojunction showed the best degradation time, followed by the pure semiconductors Ag₃PO₄ and CuWO₄. Finally, photoelectrocatalytic tests were carried out with CuWO₄ and its heterojunction with Ag₃PO₄ deposited on a conductive substrate (fluorine-doped tin oxide, FTO) together with substances known as scavengers to evaluate the oxidation and reduction mechanism and subsequently in the presence of nitrite and diuron. The FTO/CUWO₄ electrode proved to be active for the detection of nitrite, which is an intermediate species of nitrogen and of public health interest since it is related to diseases and the formation of nitrosamines. The FTO/CuWO₄/Ag₃PO₄ electrode showed activity for detecting the pesticide diuron. Therefore, these electrodes are promising in the detection of emerging substances via photoelectrocatalysis.

Keywords: heterojunction, photoelectrocatalysis, Ag₃PO₄.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática da fotoeletrocatalise.....	14
Figura 2 - Esquema das heteroestruturas a) tipo I b) tipo II e c) tipo III	17
Figura 3 - Estrutura química do herbicida diuron.....	30
Figura 4 - Difractogramas de raios X de semicondutores CuWO_4 com diferentes temperaturas de calcinações (300, 400 e 500 °C) e Ag_3PO_4	39
Figura 5 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras: a) CuWO_4 300°C, b) CuWO_4 400°C, c) CuWO_4 500°C, d) Ag_3PO_4 e) $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CuWO}_4$	41
Figura 6 - Espectro de energia dispersiva da amostra de a) CuWO_4 500°C e b) Ag_3PO_4	42
Figura 7 - Mapa elementar da amostra de mistura física de $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CuWO}_4$	44
Figura 8 - Espectros de reflectância difusa das amostras de CuWO_4 300°C, 400°C, 500°C, Ag_3PO_4 e mistura física por agitação magnética $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CuWO}_4$	45
Figura 9- Gráficos de Tauc para amostra a) CuWO_4 300°C, b) CuWO_4 400°C, c) CuWO_4 500°C,.....	46
Figura 10 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para os seguintes eletrodos: a) FTO/ CuWO_4 500°C, b) FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ e c) mapa elementar do eletrodo FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	47
Figura 11 - Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções de azul de metileno para construção de curva de calibração.	49
Figura 12 - Curva analítica para as soluções de azul de metileno.	49
Figura 13 - Espectros de absorção UV-Vis para a degradação do azul de metileno com CuWO_4 500°C.....	50
Figura 14 - Espectros de absorção UV-Vis para a degradação do azul de metileno com Ag_3PO_4	50
Figura 15 - Espectros de absorção UV-Vis para a degradação do azul de metileno com $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CuWO}_4$	51
Figura 16 - Gráfico C/C_0 das amostras de CuWO_4 , Ag_3PO_4 e da junção $\text{CuWO}_4\text{-Ag}_3\text{PO}_4$	52
Figura 17 - Voltamogramas lineares para a) adições de CaC_2O_4 com eletrodo FTO/ CuWO_4 e b) adições de H_2O_2 com eletrodo FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	54
Figura 18 - Mecanismo da reação da heterojunção Esquema Z.....	55
Figura 19 - Voltamogramas lineares para a) adições de NaNO_2 com eletrodo FTO/ CuWO_4 e b) adições de diuron com eletrodo FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$. Eletrólito suporte Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação dos eletrodos, técnicas eletroanalíticas, molécula eletroativa, limite de detecção, faixa linear de concentração em sensores fotoeletroquímicos.	27
Tabela 2- Comparação dos eletrodos, técnicas eletroanalíticas, molécula eletroativa, limite de detecção, faixa linear de concentração em sensores eletroquímicos.	28
Tabela 3 - Dados obtidos por EDS pontual das amostras de CuWO_4 e Ag_3PO_4	43
Tabela 4 - Valores de energia de <i>band gap</i> obtidos pelo método gráfico de Tauc.....	46

Sumário

1 INTRODUÇÃO	10
2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	12
2.1 FOTOCATÁLISE E FOTOELETROCATÁLISE	12
2.2 SEMICONDUTORES	15
2.3 APLICAÇÕES AMBIENTAIS DA FOTOELETROCATÁLISE	21
2.3 SUBSTÂNCIAS EM ÁGUA COM POTENCIAL RISCO À SAÚDE HUMANA	28
3 OBJETIVOS	34
3.1 OBJETIVO GERAL	34
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 SÍNTESE DO SEMICONDUTOR CuWO_4	35
4.2 SÍNTESE DO SEMICONDUTOR Ag_3PO_4 E FORMAÇÃO DA HETEROJUNÇÃO	35
4.3 FORMAÇÃO DE FILMES	36
4.4 CARACTERIZAÇÕES	36
4.4.1 Difractometria de raios X (DRX)	36
4.4.2 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (ERD UV-Vis)	37
4.4.3 Análise morfológica e composicional	37
4.3.4 Ensaios de atividade fotocatalítica (Espectroscopia UV-Visível)	37
4.3.5 Ensaios fotoeletroquímicos.....	38
5 RESULTADO E DISCUSSÃO	39
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TUNGSTATO DE COBRE (CuWO_4) E FOSFATO DE PRATA (Ag_3PO_4).....	39
5.2 ESTIMATIVA DO VALOR DE ENERGIA DE BAND GAP	44
5.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE FILMES EM SUBSTRATO FTO	47
5.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.	48

5.4 APLICAÇÃO EM FOTOELETROCATÁLISE DE FILMES CuWO_4 e $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$	53
6 CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A água é essencial para a existência da vida e o acesso ao saneamento básico é direito garantido pela Constituição Federal. Todavia, com o aumento das atividades antropogênicas, somado ao crescimento populacional desorganizado e às fragilidades dos serviços de saneamento, os recursos hídricos podem ter a sua qualidade comprometida (TARTARI, 2005). Neste sentido, diferentes contaminantes químicos são encontrados em águas subterrâneas e superficiais e tal presença está intimamente relacionada às fontes industriais e agrícolas (FERNANDES NETO E SARCINELLI, 2000).

Uma classe de compostos emergentes encontrados nestas matrizes são os pesticidas. A quantidade e a diversidade de pesticidas utilizados na agricultura e horticultura aumentam proporcionalmente à necessidade de aumentar o rendimento e a eficiência da colheita e do processamento pela indústria agroalimentar visto que esses compostos são utilizados para eliminar formas de vida vegetal ou animal indesejáveis nas culturas agrícolas (MAGGI et al. 2019; SANCHES, 2003).

Basicamente dois processos estão envolvidos na contaminação das águas: o escoamento superficial, que possibilita a contaminação das águas superficiais e; a lixiviação, que viabiliza a contaminação das águas subterrâneas devido a locomoção dos pesticidas junto com a água que abastece os rios (FRAGA et al., 2016). Estes provocam não apenas efeitos potenciais sobre a saúde humana, mas também impactam a vida selvagem e os ecossistemas (DAMALAS; ELEFTHEROHORINOS, 2011). A longo prazo, o acúmulo destes produtos químicos pode provocar danos irreversíveis (MELLO et al., 2019).

Em razão aos altos índices de efluentes industriais e da agricultura moderna, uso abusivo de fertilizantes nitrogenados e o processo de desnitrificação abiótica incompleta no solo, a concentração de íons nitrito na água potável está aumentando significativamente (SEINFELD, 1989; VORLOP et al., 1992). Esse aumento da concentração nas águas potáveis pode causar vários riscos à saúde, como por exemplo, a síndrome do bebê azul devido à formação da metemoglobina e inclusive câncer gástrico em virtude da formação de nitrosamina no trato gastrointestinal (BALASUBRAMANIAN et al., 2018, GÓMEZ et al., 2015). A legislação vigente determina o valor máximo permitido desse íon como 1mg L^{-1} (PORTARIA GM/MS Nº 888, 2021). Neste sentido, têm-se a necessidade de quantificar e reduzir os níveis de íons nitrito na água potável para melhores condições de saúde.

Apesar do desenvolvimento das técnicas analíticas permitirem a determinação destes contaminantes em matrizes ambientais em concentrações cada vez mais reduzidas, o

conhecimento sobre os aspectos ecotoxicológicos dos contaminantes ainda é muito limitado (MONTAGNERA; VIDALA; ACAYABAB, 2017).

Diferentes estratégias vêm sendo realizadas com o objetivo de identificar, quantificar e degradar estas substâncias recalcitrantes. Os processos eletroquímicos de oxidação avançada se destacam neste cenário e foram desenvolvidos com o intuito de quantificar e de remover poluentes orgânicos residuais das águas, e assim reduzir os riscos à saúde devido ao acúmulo ambiental e reutilizar a água tratada para atividades humanas. A eficácia destes processos é baseada na produção “*in situ*” de espécies reativas de oxigênio (ROS), como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). A fotoeletrocatalise emergiu como uma alternativa promissora destes processos que combinam métodos fotocatalíticos e eletrolíticos (SEGURA; BRILLAS, 2017). O princípio deste método baseia-se na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em condições ambientes, estes, por sua vez são capazes de converter vários compostos orgânicos potencialmente tóxicos, inclusive os não biodegradáveis, em produtos finais, como CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (LIKODIMOS, D.D. DIONYSIOU, P. FALARAS, 2010).

Nesse sentido o presente estudo teve o intuito a avaliação da atividade fotocatalítica do CuWO_4 e sua heterojunção com Ag_3PO_4 a partir de ensaios de degradação de corante e aplicação dos eletrodos em processos fotoeletroquímicos.

2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 FOTOCATÁLISE E FOTOELETROCATÁLISE

A fotocatalise é um processo que utiliza um semicondutor sob iluminação da radiação (ultravioleta ou visível) para gerar pares elétron/lacuna (e^-/h^+) os quais podem ser utilizados para diferentes processos, tais como: oxidação e/ou redução direta, geração de espécies intermediárias de oxigênio, como por exemplo radical hidroxila (o qual é um forte agente oxidante) (SEGURA; BRILLAS, 2017). Um dos semicondutores mais utilizados é o TiO_2 , o qual quando iluminado com radiação na região do UV promove um número de elétrons da banda de valência para a banda de condução deixando lacunas altamente oxidantes na banda de valência e sítios negativos na banda de condução. No processo de degradação, as moléculas orgânicas podem então ser diretamente oxidadas pelas lacunas ou por radicais hidroxilas provenientes da água adsorvida na lacuna da banda de valência (ZAREI; OJANI, 2016). Essa técnica tem vantagens importantes, tais como: baixo custo relativo, degradação de moléculas recalcitrantes que não são convertidas por processos convencionais e possibilidade de mineralização completa (SEGURA; BRILLAS, 2017). Apesar destas características eficientes do TiO_2 , a utilização da fotocatalise do TiO_2 para a degradação de poluentes orgânicos exhibe restrições significativas, como, a) a presença de biofilmes ou sais depositados sobre a superfície do TiO_2 , que obstruem a absorção da radiação; b) propriedade altamente policristalina do TiO_2 , que causa a rápida recombinação do par elétron-lacuna; c) a ineficácia de absorção da luz visível.

O processo fotocatalítico ocorre em três etapas, são elas: (i) absorção de luz pelo semicondutor para gerar pares de elétrons/lacuna, (ii) separação de carga e migração para a superfície do semicondutor e (iii) reações de superfície para redução de água ou oxidação (HAN et. al, 2012). De acordo com esses processos, diferentes metodologias têm sido aplicadas para o aprimoramento de etapas fotocatalíticas.

Com relação a etapa (i) desenvolvimento de materiais semicondutores de *band gap* mais estreita (“engenharia de *band gap*”, cujo objetivo principal é reduzir o valor de E_g e alcançar maiores coeficientes de absorção no material) para absorver um espectro mais amplo de energia solar. Por exemplo, os semicondutores ZnO , Sb_2O_3 e TiO_2 absorvem a luz no faixa do UV. Existem estudos que recorrem a uma estratégia desenvolvida especialmente nos últimos anos a qual consiste em estender a absorção do TiO_2 puro para comprimentos de onda maiores (*band gap* do TiO_2 na estrutura anatase, 3,2 eV; início da absorção, 387 nm) realizando a dopagem do TiO_2 com ânions e/ou cátions (N, C, S, F e íons metálicos). O estudo de Asahi et al. foi

apresentado TiO_2 dopado com N ativo de luz visível (VLA) e ativaram os materiais TiO_2 de segunda geração, que são compostos principalmente por semicondutores dopados sintetizados para empurrar o início da absorção para comprimentos de onda mais longos, em formação para serem fotoativos sob radiação UV e grande parte da região da luz visível (EMELINE, SERPONE 2012).

A respeito da etapa (II) uma das formas utilizadas para melhorar a separação de carga e migração para superfície do semicondutor é engenharia de materiais para ajustar as propriedades físicas (estrutura cristalina, cristalinidade e tamanho de partícula, etc.) para obter separação e migração de carga eficiente (HAN, et al, 2012). De acordo com Kontos et al, a aplicação de filmes de óxidos semicondutores em métodos fotocatalíticos se favorece da estrutura porosa dos filmes, o que possibilita uma melhor difusão do eletrólito e propicia a remoção do catalisador do meio reacional após o processo catalítico (KONTOS et al, 2008). A transferência de cargas elétron-lacuna fotogeradas em filmes porosos decorre por meio das partículas coloidais e contornos da estrutura das partículas que compõem o filme. Nos semicondutores do tipo n, os elétrons são transferidos de partícula para partícula até alcançarem o substrato condutor e são coletados pelo circuito externo, à medida que as lacunas são transportadas em direção à solução eletrolítica (HAGFELD; GRAETZEL, 1995). Levando em consideração esse mecanismo, os eletrodos feitos de filmes porosos apresentam melhor eficiência catalítica do que os óxidos em suspensão.

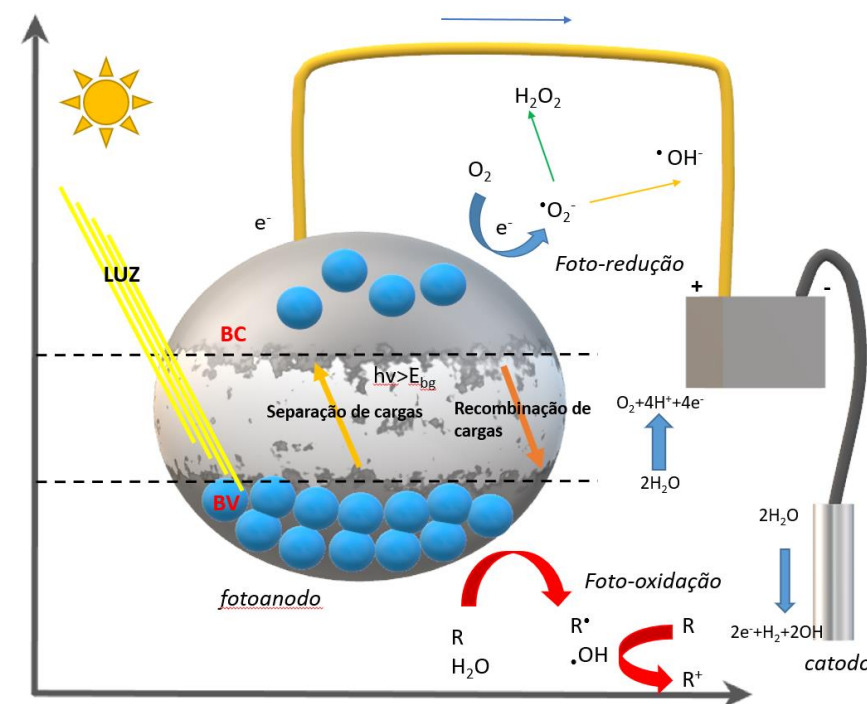
Quanto a etapa (III) uma das maneiras empregadas para aprimorarem as reações de superfície para redução de água ou oxidação é a engenharia de nível de banda para corresponder aos potenciais redox de redução e oxidação de água. De acordo com CHU et al, a estrutura de banda eletrônica de um fotocatalisador semicondutor controla propriamente seu nível de banda de condução (*CB*) e banda de valência (*VB*) e, assim, influencia sua atividade para diferentes reações fotocatalíticas. Ao incorporar o monômero de dianidrido piromelítico (PMDA) escasso em elétrons na rede de g- C_3N_4 (nitreto de carbono grafítico), a posição *VB* pode ser bastante reduzida e, assim, fornece uma intensa eficiência de fotooxidação. Como resultado, o fotocatalisador alterado mostra atividade preferencial para oxidação de água em relação ao g- C_3N_4 (CHU et al., 2013).

Para variados fins importantes, como imobilização, formação de membrana ou um eletrodo estável, fotocatalisadores em pó (como TiO_2) e podem ser fixados em uma matriz sólida usando distintas técnicas sem afetar a área de superfície catalítica (TUNG et. al, 2020) Além disso, a fotoeletrocatalise pode ser utilizada para exceder a rápida recombinação do par elétron-lacuna. Na fotoeletrocatalise, o material fotocatalisador atua como um fotoeletrodo

onde um potencial elétrico externo aplicado inibe altamente a recombinação do par elétron-lacuna para aumentar a transferência heterogênea de elétrons, aumentando assim também a função oxidante electrocatalítica (GARCIA-SEGURAS; BRILLAS, 2017)

Na Figura 1 é mostrada uma representação esquemática do processo de fotoeletrocatalise.

Figura 1- Representação esquemática da fotoeletrocatalise.



Fonte: o Autor

As vantagens da fotoeletrocatalise são a facilidade de automação e o controle de magnitude e forma do potencial externo aplicado. Suas desvantagens são as implicações de aumentar a infraestrutura elétrica e eletrônica necessária.

Diferentes materiais semicondutores vêm sendo utilizados para a degradação de poluentes orgânicos por meio de reações de transferência de carga de suas lacunas (h^+) com elevado poder oxidante, diretamente com o soluto orgânico ou, via reação indireta com a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Outras aplicações incluem a redução de contaminantes inorgânicos via transferência de carga de seus elétrons com a espécie em solução; inativação de microorganismos patogênicos pela reação de lacunas/radicais hidroxila com os compostos constituintes de sua membrana plasmática, organelas e até seu DNA; produção de hidrogênio a partir da decomposição da água, pela simultânea redução de algumas moléculas com os elétrons fotoexcitados ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) e oxidação de outras com as lacunas ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$) em fotopotencial de circuito aberto; e, a redução do gás carbônico a espécies de forte valor

comercial agregado, como hidrocarbonetos puros ou oxigenados (p. ex. $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$), com elevada eficiência de conversão (BESSEGATTO et al., 2015).

Além do TiO_2 , outros materiais possuem um promissor potencial fotocatalisador e fotoeletrocatalisador como por exemplo: ZnO , SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 e CdS , e já possuem estudos aplicados no tratamento de água contendo compostos orgânicos tóxicos, o que contribui para mudanças no campo ambiental e econômico, na geração de fotocatalisadores de alta eficiência (BAHNEMANN et al., 2009).

Neste sentido, o desenvolvimento de novos materiais semicondutores é fundamental para o sucesso da foto(eleto)catálise. A seguir, será apresentada uma visão dos semicondutores mais utilizados para tais processos e novas tecnologias de síntese.

2.2 SEMICONDUTORES

Muitos materiais semicondutores têm sido pesquisados, tais como: TiO_2 , ZnO e CuO , bem como óxidos complexos: CuWO_4 , BiVO_4 e LaFeO_3 (MOURA et al., 2020). A escolha de um catalisador semiconductor para uma função eficaz provem de propriedades como energia adequada de *band gap*, estabilidade adequada, alta mobilidade dos portadores de carga, posição correta da borda da banda para ampliar a faixa de resposta espectral da luz e/ou deslocar a borda da banda de condução para o potencial negativo e a borda da banda de valência para o potencial positivo que produzem um sistema de separação termodinâmica favorável de portadores de carga e absorção de luz eficiente (PIRHASHEMI; HABIBI-YANGJEH; POURAN, 2018).

Apesar dessas vantagens inerentes, as aplicações dos semicondutores permanecem limitadas devido a desvantagens como baixa velocidade de transferência e à rápida recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados (LEI et al. 2018; XIE et al. 2016).

Uma maneira de contornar esse problema é a utilização de uma estrutura porosa. Estudos na literatura têm descrito que a existência da estrutura porosa nos fotoeletrodos possibilita um acréscimo da área interfacial entre o eletrólito e o filme, o que pode facilitar a superação de possíveis limitações de separação de cargas (CHIN et al. 2011; HAGFELDT; GRAETZEL, 1995). Além disso, a conformação porosa pode proporcionar uma superior difusão do eletrólito e diminuir a recombinação de portadores de carga fotogerados antes de envolver-se na reação eletroquímica (BROWN et al. 2011)

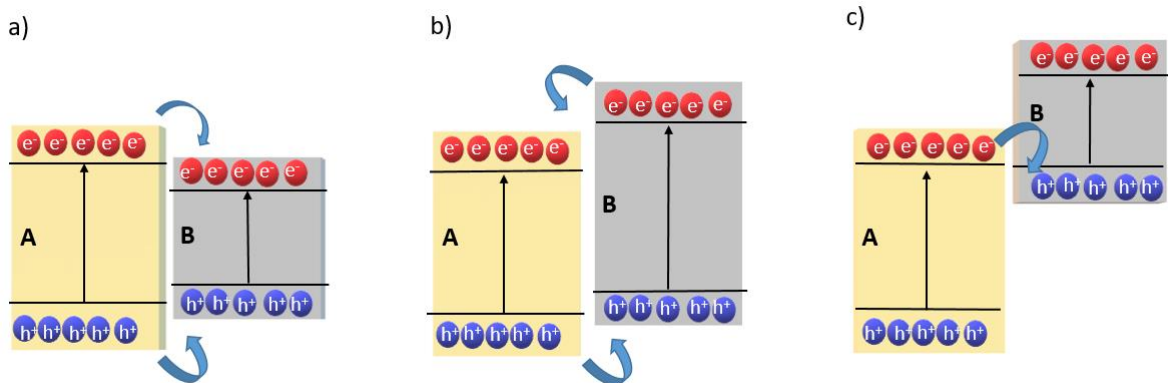
Outro método de evitar a rápida recombinação dos pares elétron-lacuna é a formação de uma heterojunção, isto é, a obtenção de um material que associe dois ou mais semicondutores para produzir novos materiais com propriedades elétricas, ópticas e catalíticas superiores, em

virtude da transferência da carga interfacial e um efeito sinérgico entre semicondutores agregados (KUMAR; OJHA; GANGULI, 2017). Como por exemplo a heterojunção do ZnO com catalisadores de óxido como ZnO/CuO (XU et al., 2019), ZnO/Fe₂O₃ (BOUHJAR; MARÍ; BESSAÏS, 2018), ZnO/WO₃ (HUNGE et al., 2017) e ZnO/BiVO₄ (HUANG et al., 2019) podem ser empregadas para melhorar as propriedades ópticas, fotoeletroquímicas e fotocatalíticas, assim como a estabilidade.

Diversos estudos vêm sendo realizados para elucidar os mecanismos das heterojunções, bem como desenvolver novos desings, métodos de fabricação e materiais. Existem quatro tipos gerais de heterojunções, são elas: i. tipo S-S ou semicondutor-semicondutor; ii. S-M ou semicondutor-metal; iii. S-C ou semicondutor- material à base de carbono e iv. heterojunção multicomponente. No caso particular das heterojunções do tipo S-S, a classificação ainda pode ser dada em termos de heterojunção semicondutora p-n e sistemas de heterojunção não-p-n. As heterojunções p-n merecem destaque uma vez que apresentam arquitetura eficaz para a coleta e separação de cargas. As principais características destas arquiteturas são rápida transferência de carga para o catalisador bem como maior tempo de vida dos portadores de carga (WANG, 2014).

Ademais, de acordo com o alinhamento das bandas de condução e valência de dois semicondutores, as heterojunções resultantes pode ser classificadas em: tipo I, II, III e esquema Z. As estruturas do tipo I são chamadas de junções “*straddling-gap*” ou junções transversais (Fig 2a). Nelas, os elétrons e lacunas se acumulam no semicondutor com um band gap menor e, eventualmente, eles têm uma grande chance de recombinação, resultando em baixo desempenho fotocatalítico. As heteroestruturas do tipo II são chamadas também de bandas escalonadas (Fig 2b) e são promissoras no aumento da fotoatividade de catalisadores pois podem prolongar o tempo de vida e reduzir a probabilidade de recombinação dos pares elétron-lacuna. Já as heteroestruturas do tipo III são chamadas de junções “*broken-gap*” ou junções quebradas (Fig 2c) e neste caso, tanto os elétrons quanto as lacunas permanecem em seus semicondutores sem transferência de carga. Logo, os semicondutores atuam separadamente sem efeito sinérgico (Xuan Li, 2021).

Figura 2 - Esquema das heteroestruturas a) tipo I b) tipo II e c) tipo III



fonte: autor

Assim, as heteroestruturas do tipo II apresentam maior interesse fotocatalítico uma vez que sua eficiência será aumentada em função da separação física dos portadores de carga. Além disso, os elétrons e lacunas se moverão para suas respectivas bandas de baixa energia, com os elétrons reunidos no fotocatalisador II. (Xuan Li, 2021)

Outra estrutura de destaque é o esquema Z o qual foi introduzido pela primeira vez por Liu et al. em 2010 (G. Liu et al., *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 831–843). Um esquema Z artificial é construído por dois fotossistemas similar ao sistema de fotossíntese. Um fotossistema apresenta lacunas oxidativas fortes enquanto o outro fotossistema apresenta fortes elétrons redutores. Logo, os elétrons fotogerados de um semiconductor com uma energia de Fermi mais baixa (denominado de PS II) será transportado e combinado com as lacunas do segundo semiconductor (PS I) com maior energia de Fermi, deixando então as lacunas (no PS II) e os elétrons (no PS I) com energias mais altas para reações redox. Efeitos sinérgicos serão observados entre os dois constituintes regulando a direção de transferência de carga e as aplicações adequadas serão dependentes das propriedades de dois semicondutores e suas interações, ou seja, a natureza do sistema material (Xuan Li, 2021).

Os fotocatalisadores de esquema Z podem ser classificados em três tipos:

- Fotocatalisadores de esquema Z tradicionais, onde um reversível par de íons redox é usado para atuar como meio de transferência de portadores de carga;
- Fotocatalisadores de estado sólido tal que um condutor de elétrons é usado para facilitar a carga transferência de transportadora;

-Fotocatalisadores diretos. Neste caso, um contato direto entre dois semicondutores é assegurado sem a presença de qualquer mediador de transferência de carga e um campo elétrico interno conduz a transferência do portador de carga.

Estes três tipos de fotocatalisadores de esquema Z exibem diferenças nos seus processos sintéticos, mecanismos, propriedades e aplicações (Quanlong Xu, 2018).

Entre os semicondutores emergentes, destacam-se os tungstatos metálicos. O tungstato de cobre CuWO_4 por exemplo é promissor nas aplicações foto(eleto)catalíticas, em especial, na formação de heterojunção. Este semicondutor tem atraído crescente interesse como fotocatalisador para a degradação de alguns poluentes orgânicos devido à sua estreita energia de *band gap* (E_{bg} variando de 2,0 a 2,4 eV), toxicidade reduzida, baixo custo de produção se comparado a outros semicondutores e estabilidade elevada contra fotocorrosão e corrosão química em meio neutro e ácido (DONG et al. 2019).

Todavia, a pequena energia do *band gap* muitas vezes leva à recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados, que precisa ser tratada de forma eficiente para adquirir desempenho fotocatalítico superior (ATUCHIN et al. 2011; CHUN et al. 2016). Um dos parâmetros que pode influenciar as propriedades fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas é estrutura cristalina (KUSTROWSKI et al. 2018; JIANG et al. 2017).

Geralmente, CuWO_4 tem uma estrutura cristalina do tipo wolframita contendo íons Cu^{+2} . CuWO_4 cristaliza na estrutura triclinica com parâmetros de célula unitária $a = 4,7026 \text{ \AA}$, $b = 5,8389 \text{ \AA}$, $c = 4,8784 \text{ \AA}$, $\alpha = 91,677^\circ$, $\beta = 92,469^\circ$, $\gamma = 82,805^\circ$ (GEBERT; KIHNBORG,1970). Existem diferentes morfologias que podem ser encontradas e designadas a partir das dimensões (D) como 0D (nanopartículas e pontos quânticos) (AHMADI et al., 2017), 1D (nanofios, nanotubos e nanobastões) (DING; WU; LU, 2019) 2D (nanofolhas, flocos de microesferas e filmes finos) (KALANUR; HWANG; SEO, 2017) e 3D (microesferas ocas/rígidas e semelhantes a flores) (RAIZADA et al., 2016) e estas morfologias dependerão da metodologia de síntese do CuWO_4 . A morfologia de um fotocatalisador pode influenciar as propriedades ópticas e a eficiência fotocatalítica de semicondutores como já discutido amplamente na literatura (KALANUR; HWANG; SEO, 2017).

Uma das possibilidades para aumentar a eficiência catalítica do semicondutor é a heterojunção com material semicondutor para CuWO_4 foi mostrado pelo estudo de Moura et al. Os autores utilizaram o semicondutor ZnO para formar a heterojunção (tipo n-n) de ZnO/ CuWO_4 usando a combinação dos métodos hidrotermal e o método “*doctor-blade*” para fabricação de filme de nanopartículas de ZnO/ CuWO_4 . O método “*doctor-blade*” consiste na deposição de filme fino onde é depositado a partir do arraste do menisco formando entre o

contato da solução e as duas extremidades da lâmina (ou a cabeça de deposição) que corresponde à interface líquido-ar conectada à lâmina ao substrato. Para a caracterização estrutural do filme obtido foi utilizada a técnica de Difratomia de Raio- X (DRX) onde foi verificado que as fases eram de wurtzita para o ZnO e triclínica para CuWO₄. Além disso, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a morfologia de nanobastões de ZnO (NRs) crescidos perpendicularmente ao substrato e um revestimento de superfície de nanopartículas de CuWO₄ no filme de ZnO/CuWO₄. A formação do filme de heterojunção permitiu maior aproveitamento da luz visível e melhor comportamento fotoeletroquímico para o filme de ZnO/CuWO₄ uma vez que o ZnO absorve no ultravioleta e CuWO₄ no visível (MOURA et al. 2020).

Em relação à aplicação, os autores avaliaram a degradação do corante Rodomida B. Os filmes CuWO₄, ZnO e ZnO/CuWO₄ apresentaram eficiência de degradação de 35%, 35% e 14%, respectivamente em condições de fotocatalise. Quando se utilizou ensaios fotoeletrocatalíticos as eficiências de degradação foram de 46%, 45% e 82%, respectivamente (MOURA et al. 2020).

Em outro estudo de Lima et al utilizando o nanocompósito CuWO₄-Pal formado por nanopartículas de tungstato de cobre com o mineral de argila paligorsquita (Pal), sintetizado pelo método de coprecipitação seguido pela técnica hidrotermal assistida por micro-ondas e aplicado na fotodegradação (fotocatalise) do antibiótico ciprofloxacina (CIP) utilizando radiação de luz visível. Verificou-se que a fotodegradação da CIP foi influenciada pelo poder de adsorção e pelo pH da solução. O nanocompósito de CuWO₄-Pal exibiu 92% de fotodegradação da CIP e 50% de remoção de carbono orgânico total (COT) usando uma concentração inicial de 8 mg L⁻¹ em pH 10 após 90 min.

Os estudos com CuWO₄, em especial na área de fotoeletrocatalise, ainda se encontram em desenvolvimento visto que diversos fatores limitam sua aplicação. A rápida recombinação é uma das principais limitações do uso deste semicondutor puro e assim, é uma barreira a ser vencida para aplicações ambientais e de energia.

Outro semicondutor que vem ganhando a atenção na área de fotocatalise é o Ag₃PO₄. Este semicondutor é do tipo n com energia de *band gap* em torno de 2,5 eV, sendo assim é ativo na região do visível do espectro eletromagnético. Como exemplo de aplicação, Katsumata et al., usaram o Ag₃PO₄ para degradação de bisfenol A (BPA). Os resultados obtidos mostram alta eficiência em fotocatalise com degradação de 100% em 10 minutos de ensaio; nas mesmas condições, a porcentagem de degradação do BPA com catalisadores N-TiO₂ foi de apenas 13%. Isso mostrou que, sob luz visível, o fotocatalisador Ag₃PO₄ exibiu maior atividade catalítica na

degradação do BPA do que o N-TiO₂. Os valores de carbono orgânico total (COT) indicam uma diminuição de carga orgânica de 82,8% após 180 min. Embora uma diminuição do COT de bisfenol A também tenha sido observada sobre N-TiO₂, a porcentagem de mineralização foi de apenas 34,2% após 180 min, sugerindo que Ag₃PO₄ foi um fotocatalisador útil para a mineralização e degradação de compostos tóxicos sob irradiação de luz visível (KATSUMATA et al, 2013).

Cao et al. obtiveram um eletrodo de BiVO₄ modificado com Ag₃PO₄ sobre substrato de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) e usado como fotoânodo para degradação fotoeletrocatalítica de contaminantes orgânicos. A fotocorrente gerada a partir do fotoeletrodo Ag₃PO₄/BiVO₄ sintetizado sob irradiação de luz visível foi mais do que o dobro do eletrodo de BiVO₄ puro, o que pode ser dado à menor taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados do fotoânodo Ag₃PO₄/BiVO₄, como comprovado pela espectroscopia de impedância eletroquímica e espectros de fotoluminescência. O eletrodo Ag₃PO₄/BiVO₄ foi eficiente para a oxidação de poluentes orgânicos em sistemas de fotoeletrocatalise em potenciais de polarização relativamente baixos. Os autores reportaram que com o uso do eletrodo de Ag₃PO₄/BiVO₄ o fármaco foi degradado em 90 min. A análise dos intermediários de degradação indicou que o anel piperazina e o grupo carboxila da norfloxacina foram atacados durante o processo de deterioração. O fotoânodo Ag₃PO₄/BiVO₄ também se mostrou eficiente para a degradação de outros dois antibióticos, sulfametoxazol e oxitetraciclina.

Uma limitação do semicondutor Ag₃PO₄ é ser muito susceptível à fotocorrosão e baixa estabilidade em sistemas eletroquímicos. Deste modo, normalmente para aplicações fotoeletroquímicas é necessária a junção com outro material para obter melhor estabilidade química e física. A heterojunção de CuWO₄ e Ag₃PO₄ foi avaliada para fotocatalise por Arabameri et al. Os autores avaliaram a degradação do corante reativo azul 19 e o nanocompósito formado proporcionou remoção de 100% da cor após 30 min sem adição de qualquer agente oxidante auxiliar, como H₂O₂ (ARABAMERI et al., 2021).

Uma técnica que tem sido utilizada na fotoeletrocatalise em sistemas de heteroestruturados para avaliar a presença e relevância de espécies oxidativas, são os *scavengers* substâncias orgânicas e inorgânicas capazes de interferir em na formação dos processos oxidativos avançados. Estas substâncias são denominadas *scavengers* e devem reagir rápida e especificamente com um radical, gerando uma espécie estável que não interfere na reação, eliminando assim o efeito desse radical na degradação. Muitas moléculas têm sido utilizadas como *scavengers* de radicais em fotocatalise heterogênea; por exemplo, para eliminar as lacunas na banda de valência, são empregadas espécies doadoras de elétrons, como oxalato

e ácido fórmico. Outros exemplos seriam álcool terc-butílico (t-BuOH), diaminotetraacetato de dissódio (EDTA_2Na), p-benzoquinona (p-BQ) e AgNO_3 que são empregados para capturar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), lacunas (h^+), radicais se superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$) e de elétrons (e^-), respectivamente (TRENCZEK-ZAJAC et al., 2022).

Ademais, os estudos reportados também mostram a importante aplicação dos materiais semicondutores na área ambiental, em especial na detecção, quantificação e degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, tais como, corantes, fármacos e pesticidas. Esta última classe merece destaque pela ampla utilização no território brasileiro e pela necessidade de desenvolver estratégias de degradação, especialmente para águas de lavagem de embalagens e de aviões pulverizadores e efluentes industriais.

2.3 APLICAÇÕES AMBIENTAIS DA FOTOELETROCATÁLISE

2.3.1 Degradação de poluentes orgânicos

Muitas organizações nacionais e internacionais estabeleceram regulamentos sobre pesticidas e as concentrações detectáveis permitidas no meio ambiente. A União Europeia por meio do Regulamento (EC) n. 396/2005 limita as concentrações de resíduos de ingredientes ativos e seus derivados no meio ambiente. Ao mesmo tempo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, *United States Environmental Protection Agency*) regulamenta ingredientes ativos de pesticidas e formulações por meio da Lei Federal de Inseticidas, Fungicidas e Rodenticidas (FIFRA) que é um estatuto federal americano que a Agência de Proteção Ambiental (EPA) impõe. O estatuto detalha o registro, distribuição, aplicação e comércio apropriados de pesticidas. Também estabelece que os agrotóxicos devem ser devidamente caracterizados, rotulados, manuseados por pessoal treinado, armazenados e/ou descartados. Além disso, deve haver registros de sua aplicação, inspeções rotineiras de locais onde são produzidos, vendidos ou distribuídos. Limites máximos de resíduos são as concentrações mais altas permitidas de pesticidas em plantas e animais. Há uma busca para degradar esses compostos como os citados a seguir.

Liu et al. utilizaram nanopartículas de Bi/ Bi_2O_3 depositadas na superfície de arranjos de nanotubos de TiO_2 (TiO_2 NTs) por um método solvotérmico simples alterando a concentração de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ entre 0 mmol, 1 mmol, 2 mmol, 3 mmol e 4 mmol para a degradação de corantes Randomida B (RhB) e alaranjando de metila (MO). De acordo os autores, o fotocatalisador de TiO_2 NTs puro sob irradiação solar tem baixa degradação de PEC

(fotoeletrocatalise) de MO e RhB devido ao amplo intervalo de banda e rápida recombinação do par elétron/lacuna, e as eficiências finais são de apenas 38% e 58%, respectivamente. No entanto, as atividades de PEC dos NTs aumentam significativamente após a sensibilização do Bi/Bi₂O₃. O fotoeletrodo com concentração de 2 mmol apresentou excelente conversão fotoelétrica e degradação PEC de MO e RhB. A fotocorrente de luz visível, fotovoltagem e densidade de concentração de portadores foram 6,42 mA cm⁻², -0,35 V e 2,21 10²² cm⁻³, respectivamente. 75% e 80% de MO e RhB foram removidos somente após irradiação solar por 3 h. O expressivo desempenho fotoeletroquímico dos fotocatalisadores Bi/Bi₂O₃/TiO₂ NTs foi atribuído à absorção eficiente de luz visível e rápida transferência de portadores da heterojunção.

Em relação à degradação de fármacos, Orimolade et al. em seu estudo degradaram acetaminofeno e ciprofloxacina, utilizando um fotoanodo de FTO/BiVO₄/BiOI e após 2 h de ensaio foram obtidos os níveis de remoção de 68% e 62%, respectivamente. Os processos de mineralização também foram estudados a partir da análise de TOC e a porcentagem máxima de remoção de TOC obtida para acetaminofeno e ciprofloxacina foi de 59%, 48% respectivamente.

Aljuboury et al. analisaram o desempenho do fotocatalisador solar combinado de TiO₂/ZnO com processos de aeração para tratamento de efluentes de petróleo. A taxa máxima de remoção de demanda química de oxigênio e de carbono orgânico total corresponderam a 99,3% e 76%, respectivamente, em condições operacionais ótimas de dosagem de TiO₂ (0,5 g L⁻¹), dosagem de ZnO (0,54 g L⁻¹), fluxo de ar (4,3 L min⁻¹), tempo de reação (170 min) e pH (6,8).

Komtchou et al. (2018) avaliaram a degradação de atrazina (ATZ) e seus principais subprodutos (DEA, DIA, DEDIA e ATZ-OH) por processo de oxidação fotoeletrocatalítica (PEC) sob luz solar. Os fotoanodos de TiO₂ não dopado, TiO₂ subestequiométrico (TiO_{2-x}) e TiO₂ codopado (TiO₂:WN) foram preparados por meio de um processo de deposição de radiofrequência *magnetron sputtering* (RF-MS). Após 180 minutos, a degradação da ATZ foi de 34,98%, 68,57% e 94,33% usando TiO₂, TiO_{2-x} e TiO₂:WN fotoanodos, respectivamente.

2.3.2 Geração de H₂

Nos últimos anos, houve um grande entusiasmo na geração de hidrogênio visto que este combustível é conceituado como sendo mais apropriado para células combustível. É considerado um vetor de energia e ecologicamente correto quando gerado a partir de fontes de energia renováveis (AYABE et al., 2003; OGDEN et al., 2001).

Uma das formas de se obter o gás hidrogênio é pela reforma a vapor, este processo consiste na reação entre vapor de água e um vapor de hidrocarboneto (metano, etanol, glicerol), gerando o gás sintético, conforme apresenta na Reação 1.1 do metano com vapor de água. A razão H_2/CO produzida neste processo é igual a 3, sendo, portanto, mais adequada à produção de hidrogênio. No entanto, ocorre paralelamente a reação de deslocamento gás-água (*shift*), representada pela Reação 1.2.



Reação 1.1



Reação 1.2

Apesar deste ser o método mais um dos utilizados industrialmente, ele possui a desvantagem de apresentar elevados gastos com energia, pois é um conjunto de reações globalmente endotérmico. Sendo assim, são necessárias altas temperaturas e pressões para se obter altos graus de conversão de metano. Além disto, produz-se CO que pode envenenar células combustível. Também a necessidade de operar nestas condições severas leva à desativação do catalisador pela sinterização (queda da atividade catalítica devido à perda de área superficial ativa) ou pela formação de coque (carbono depositado sobre a superfície do catalisador) uma vez que o catalisador passa a promover reações paralelas de formação de carbono, como a reação de decomposição do metano (Reação 1.3), o qual se deposita na superfície do catalisador (TRIMM, 1997).



Um método promissor de produção de H_2 é via fotoeletrocatalise, a redução de H^+ pode ocorrer durante reações catódicas que ocorrem em uma oxidação fotoeletrocatalítica, onde um semicondutor é usado como fotoânodo, conforme a figura 1. A redução de íons H^+ é responsável pela geração de H_2 a partir do consumo de elétrons que fluem do sistema para o cátodo. O eletrólito é responsável pela manutenção da condutividade e controle do pH (BESSEGATO et al., 2015).

Park et al. (2012) utilizaram multicamadas de eletrodos de $\text{BiO}_x\text{-TiO}_2$ para avaliar a oxidação de contaminantes químicos juntamente com a produção de H_2 . Foi observado que quando o ânodo $\text{BiO}_x\text{-TiO}_2$ foi acoplado a um cátodo de aço inoxidável em um eletrólito Na_2SO_4 com fenol e, irradiado com luz UV em uma voltagem corrente contínua aplicada, a taxa de oxidação do fenol anódico e as taxas de produção catódica de H_2 foram aumentadas por fatores de quatro e três, respectivamente; indicando que a camada $\text{BiO}_x\text{-TiO}_2$ funciona como o fotoeletrocatalisador chave.

Em outro estudo Zhang et al. (2020) conseguiram produzir uma quantidade de $22,44 \mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ de H_2 utilizando a fotoeletrocatalise na decomposição da água. Os autores utilizaram a incorporação da forma estrutural *flower* de CdS ativa de luz visível (com bordas afiadas expostas) em um filme de matriz de nanotubos de TiO_2 no substrato de folha de Ti. Foi avaliado que as flores de CdS podem coletar eficientemente a energia da luz visível, enquanto o TiO_2 coleta fotoelétrons, separando efetivamente os pares elétron-lacuna fotoexcitados e, portanto, aumentando a eficiência da fotocatalise na conversão fotoeletroquímica.

Lu et al., (2022) também pesquisaram a fotoeletrocatalise para geração de H_2 , em que conseguiram uma taxa de evolução de H_2 de $112,8 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$, dos quais a densidade de fotocorrente nesse meio tempo atinge $10,7 \text{ mA cm}^{-2}$. Na qual utilizaram uma dupla heterojunção de sulfeto de bismuto (Bi_2S_3) intercalado entre sulfeto de zinco (ZnS) e óxido de zinco (ZnO) como fotoeletrodo para extrair fotoeletroquimicamente H_2 de efluentes contendo sulfeto e sulfito, que é emitido em enormes quantidades das indústrias petroquímicas. Obtendo um desempenho superior que é atribuído, por um lado, à capacidade de captação de luz solar em banda larga do Bi_2S_3 , que dá origem a respeitáveis pares elétron-lacuna fotoexcitados. Esses portadores de carga fotogerados são posteriormente retificados pelo campo elétrico embutido nas heterojunções $\text{ZnS/Bi}_2\text{S}_3$ e $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ para fluir nas direções opostas para contornar bem as perdas de recombinação e por sua vez, contribuir consideravelmente para a reação de evolução de H_2 .

2.3.3 Redução de CO_2

A conversão de CO_2 em combustível ou produtos químicos à base de carbono de valor agregado para construir um sistema de reciclagem sustentável tem sido considerado um caminho eficaz para aliviar simultaneamente a crise energética e os problemas ambientais (GAO et al., 2016). Para que a redução do CO_2 ocorra, é necessário adsorver o CO_2 na superfície do catalisador e ativar o CO_2 via elétron único para formar o intermediário $\text{CO}_2^{\bullet-}$. Devido à

grande energia de reorganização entre a molécula linear de CO_2 e o ânion radical curvado de $\text{CO}_2^{\cdot-}$, este processo com um potencial de equilíbrio muito negativo ($-1,9$ V versus NHE) tem limitado a taxa de redução de CO_2 . A redução de CO_2 por meio de processos eletrocatalíticos ou fotocatalíticos pode ser uma abordagem eficaz (XU et al. 2017). Recentemente, Xu et al. (2017) demonstraram que as monocamadas de MoSe_2 , em comparação com as monocamadas de MoS_2 , apresentam atividade eletrocatalítica aprimorada para redução de CO_2 , que pode adquirir uma eficiência faradaica de até 45,2% para produção de CO em $-1,15$ V em comparação com eletrodo de hidrogênio reversível. Isso ocorre devido ao aumento da densidade dos estados próximo à borda da banda de condução na monocamada da liga MoSeS , o que possibilita um aumento da condutividade elétrica; além disso, a densidade de carga descentralizada do átomo de Mo pode ajudar a estabilizar o intermediário COOH^\bullet e também facilitar a dessorção de CO.

Em outra pesquisa de Hasan et al., (2015) no qual eles produziram um fotoeletrocatalisador de Cu (óxido de grafeno reduzido) TiO_2 pelo método de sol-gel depositado em filme de ITO (óxido de estanho de índio) via deposição eletroforética. Uma resposta de fotoluminescência mais baixa da amostra de Cu (óxido de grafeno reduzido) TiO_2 indica uma melhor separação elétron/lacuna após irradiação. Uma densidade de fotocorrente máxima de $1,31 \text{ mA cm}^{-2}$ foi observada em potencial de polarização de $0,61$ V sob irradiação do simulador solar durante a fotoeletrocatalise de CO_2 . Ácido fórmico e metanol foram os principais produtos, mas tempos de reação mais longos levaram ao aumento da formação de metanol. A eficiência atual estimada da produção de ácido fórmico e metanol foi de 32,47%, e as taxas estimadas de formação de ácido fórmico e metanol foram $255 \text{ mmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e $189,06 \text{ mmol h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente.

Cardoso et al. (2019) também realizaram um estudo da fotoeletrocatalise para redução de CO_2 em álcool, em que investigaram o efeito do ácido ascórbico como agente de sacrifício na redução. Os resultados mostram que a adição do agente doador de elétrons (ácido ascórbico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$) ao eletrólito (sulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5) levou a uma melhora de 22% e 12% em CO_2 em metanol e CO_2 em conversão de etanol respectivamente, após 3 h de fotoeletrolise conduzida em nanotubos de TiO_2 com nanopartículas de ZIF-8 (estrutura de imidazolato zeolítico-8) sob o potencial de $0,1$ V e irradiação UV-Vis. Os achados deste trabalho abrem uma perspectiva interessante para o uso de agente sacrificial em fotoeletrocatalise para uso na geração de H_2 e na degradação de poluentes entre outros.

2.3.4 Fotossensores

Os sensores eletroquímicos envolvem o uso de eletrodos para medir as mudanças eletroquímicas que ocorrem quando os produtos químicos interagem com uma superfície de detecção. Métodos eletroquímicos são mais baratos, simples e rápidos em comparação com vários métodos analíticos. No entanto, a maioria dos sensores eletroquímicos para várias substâncias apresenta baixa faixa de resposta linear ou não possui o limite de detecção e sensibilidade necessários para detecção. Atualmente, os dispositivos fotoeletroanalíticos têm se destacado como um sistema potencialmente útil e sensível com vantagem intervalo de resposta. A transdução fotoeletroquímica é baseada na detecção de fotocorrente após a excitação da luz de um material fotoativo (SANTOS et al., 2017).

Sensores fotoeletroquímicos ou também conhecidos como fotossensores têm ganhado destaque devido à sua alta sensibilidade, análise rápida, baixo custo e aplicação para detectar poluentes ambientais (XIAO et al., 2022). Pesquisas foram realizadas em materiais fotoelétricos, destacam os materiais nanofotoelétricos unidimensionais com grande área de superfície específica, como nanotubos de TiO_2 e nanofios de ZnO (NWs), têm recebido destaque devido à sua grande área de superfície específica que pode produzir estados de “*trap*” (TIAN et al., 2020; COSSUET et al., 2017).

Xiao et al. (2022) utilizaram a heterojunção $\text{ZnO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$ formada no eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) como sensor fotoeletroquímico para detectar o pesticida tiametoxam. O sensor foi construído usando uma impressora molecular que exibiu uma relação linear com a concentração de tiametoxam na faixa de $7,0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$ a $7,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ e o limite de detecção foi de $3,32 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$, que é menor que os valores relatados por outros métodos de detecção. A maioria dos agrotóxicos, como propoxur e isoprocarbend carbaril, não interferiram na determinação. O sensor demonstrou alta sensibilidade e estrutura estável, além de boa praticabilidade e adequação para a determinação de traços de tiametoxam em águas ambientais e soluções de lixiviação do solo, com uma recuperação de 99,6–102,1% ($\text{RSD} < 3,74\%$).

Em outra pesquisa Ribeiro et al., (2015) desenvolveram um sensor fotoeletroquímico utilizando um fotoânodo de BiVO_4 e a luz visível para detecção de nitrito. O BiVO_4 foi preparado por métodos hidrotérmicos e utilizado como sensor fotoeletroativo. A fotoexcitação com luz visível possibilita que os ânions de nitrito atuem como um *scavenger* de lacuna altamente eficaz em baixo potencial. A resposta da fotocorrente aumenta linearmente com a concentração de nitrito na solução. O dispositivo proposto opera na faixa de detecção (2,5 a $100,0 \mu\text{mol L}^{-1}$), com limite de detecção ($1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$), e com boa reprodutibilidade (4,1%) para análise de nitrito.

Alves et al., (2016) também produziram um fotossensor sensível à dopamina com reprodutibilidade e estabilidade, ampla faixa linear (53 a 155 μM) e com limite de detecção de 0,30 μM . Eles utilizaram filmes nanoestruturados de WO_3 que foram produzidos por um método simples usando tungstato de amônio dissolvido em diferentes solventes: etanol, PEG 300 e uma mistura de etilenoglicol com PEG 300. As suspensões foram depositadas em um substrato FTO pelo método de *drop casting* e calcinadas a 500 °C na atmosfera do ar. Amostras de etanol apresentaram maior fotocorrente para oxidação da água, em comparação com outros solventes, devido às trincas nos filmes utilizando etanol como solvente, espera-se uma maior área superficial e, conseqüentemente, maior resposta fotoeletroquímica. No entanto, esses eletrodos apresentaram alta fragilidade e a resposta não apresentou repetibilidade. Alta adesão foi obtida com PEG como solvente (sozinho ou misturado com etilenoglicol).

Wang et al. (2020) desenvolveram um fotossensor para detecção de glicose com uma sensibilidade ultra-alta de 4,061 $\text{mA cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$, baixo limite de detecção (0.001 mM) e um amplo nível de concentração de glicose na faixa de detecção de 0,005–15 mM. O sensor fotoeletroquímico foi desenvolvido utilizando os arranjos de nanofios híbridos Au-NiO_{1-x} ($0 < x < 1$) que foram construídos por um método simples de eletrodeposição. A estrutura única e os plasmons gerados na superfície do Au melhoram a transferência de elétrons nos arranjos de nanofios, proporcionando excelente transporte de massa para a oxidação da glicose. Tais resultados oferecem um método eficaz para orientar a exploração de heterojunções metal-semicondutor para fotoeletrocatalise assistida por plasmon de superfície.

Tabela 1 – Comparação dos eletrodos, técnicas eletroanalíticas, molécula eletroativa, limite de detecção, faixa linear de concentração em sensores fotoeletroquímicos.

Semicondutor	Técnica eletroanalítica	Molécula eletroativa	Limite de detecção	Faixa linear de concentração	Referência
$\text{ZnO/Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$	Voltametria de varredura linear	Tiametoxam	$3,32 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	$7,0 \times 10^{-13}$ a $7,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	Xiao et al. (2022)
BiVO_4	Voltametria de varredura linear	Nitrito	$1,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$	2,5 a 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Ribeiro et al., (2015)
WO_3	cronoamperometria	Dopamina	0,30 $\mu\text{mol L}^{-1}$	53 a 155 μM	Alves et al., (2016)
Au-NiO_{1-x}	Voltametria ciclica	Glicose	0,001 mmol L^{-1}	0,005–15 mmol L^{-1}	Wang et al., (2020)

Tabela 2- Comparação dos eletrodos, técnicas eletroanalíticas, molécula eletroativa, limite de detecção, faixa linear de concentração em sensores eletroquímicos.

Eletrodo	Técnica eletroanalítica	Molécula eletroativa	Limite de detecção	Faixa linear de concentração	Referência
Carbono vítreo modificado por nanoprata/surfactante SnO ₂ /Pt/Ti/SiO ₂ /Si	Voltametria ciclica	Tiametoxam	$4,7 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹	10×10^{-6} a 90×10^{-6} mol L ⁻¹	Kumaravel; Chandrasekaran. (2012)
Ni/Al-LDH/CILE	Voltametria ciclica	Nitrito	1,7 µmol L ⁻¹	10 a 400 µmol L ⁻¹	Lete et al., (2020)
Nanobastões ZnO	Voltametria ciclica	Dopamina	5×10^{-6} mol L ⁻¹	1×10^{-5} a 1.1×10^{-3} mol L ⁻¹	Zhu et al., (2010)
	Voltametria ciclica	Glicose	22 µmol L ⁻¹	0,6 a 1,4 mmol L ⁻¹	Marie et al., (2015)

Como pode se observar nas tabelas 1 e 2 os sensores fotoeletroquímicos geralmente têm um faixa mais ampla e um limite de detecção menor do que nos sensores eletroquímicos, isso demonstra um melhor potencial nos sensores fotoeletroquímicos.

Deste modo, os sensores fotoeletroquímicos são promissores na detecção e quantificação de diversas substâncias de interesse ambiental, clínico e forense com limites de detecção e quantificação consideráveis além de possibilitarem o desenvolvimento de eletrodos de baixo custo, duráveis e que podem ser utilizados *in situ*.

2.3 SUBSTÂNCIAS EM ÁGUA COM POTENCIAL RISCO À SAÚDE HUMANA

Os principais compostos químicos presentes em água com potencial risco à saúde humana incluem os compostos organoclorados (ainda usados em alguns países do cinturão tropical), organofosforados, carbamatos, piretróides, neonicotinóides, clorofenóis, alquilfenóis, triclosan e fenilestanhos os quais são usados atualmente ou têm uso restrito em uma variedade de aplicações como biocidas, inseticidas, pesticidas, fungicidas, entre outros. Além destes, têm-se produtos químicos industriais como bifenilas policloradas PCBs, clorofenóis, análogos/derivados de bisfenol, ftalatos, percloratos, retardadores de chama bromados/organofosforados, substâncias perfluoroalquil e siloxanos. Além disso, resíduos de produtos químicos utilizados em produtos farmacêuticos e de higiene pessoal também são encontrados nos recursos hídricos. Alguns desses compostos são altamente persistentes e

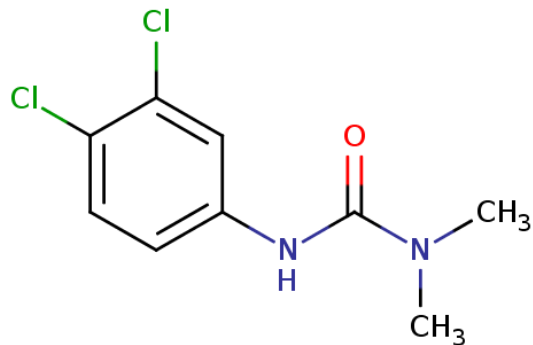
bioacumuláveis, provocando efeitos tóxicos mesmo em concentrações muito baixas (níveis de partes por trilhão e de partes por bilhão). A exposição humana a alguns destes poluentes ambientais desempenha um papel na prevalência mundial de câncer, defeitos congênitos, defeitos do sistema imunológico, redução do quociente de inteligência (QI), obesidade, anormalidades comportamentais, equilíbrio hormonal sexual alterado, diminuição da fertilidade e disfunção orgânica específica.

Os pesticidas podem ser classificados pela sua estrutura, uso, formulação, fonte, modo de ação ou entrada no organismo alvo, toxicidade, função e praga a ser manejada. Ao classificar os pesticidas por sua composição química, eles podem ser divididos em orgânicos e pesticidas inorgânicos. Os pesticidas orgânicos incluem elementos como flúor, cloreto de enxofre, fósforo, oxigênio e estrutura de carbono, enquanto que os inorgânicos incluem elementos como enxofre e cobre (ARROIO et al. 2022).

Em relação aos herbicidas, isto é, pesticidas que possuem ação tóxica contra determinadas plantas, são os produtos fitossanitários mais empregados no mundo e essenciais para a produção de alimentos em grande escala. Entretanto, os mesmos podem exibir impactos negativos a diversos outros organismos (SANTOS et al, 2013). Somente no Brasil, maior consumidor de produtos fitossanitários atualmente, são registrados 540 herbicidas formulados, distribuídos em 142 ingredientes ativos (BRASIL, 2013).

Dentre eles, o diuron, N-(3,4-diclorofenil) -N,N-dimetil-ureia, é um herbicida que pertence ao grupo das fenilamidas e à subclasse das fenilureias (Figura 3). É um composto cristalino incolor em sua forma pura, não iônico com uma solubilidade moderada em água de 42 mg L^{-1} a 20°C . Permanece como um sólido à temperatura ambiente com um ponto de fusão de $158\text{-}159^\circ \text{C}$. A pressão de vapor é $0,009 \text{ mPa}$ a 25°C e uma constante da lei de Henry calculada de $0,000051 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ sugerindo que o diuron não é volátil da água ou do solo. Este herbicida de uréia substituída inibe a fotossíntese impedindo a produção de oxigênio (WESSELS e VAN DER VEEN, 1956) e bloqueia a transferência de elétrons ao nível do fotossistema II de microrganismos fotossintéticos e plantas.

Figura 3 - Estrutura química do herbicida diuron.



Em razão da sua alta persistência variando da composição do solo (um mês a um ano), o diuron pode ser detectado em diversos ambientes como solo, sedimentos e água (FIELD et al., 2003; OKAMURA et al., 2003). Os herbicidas de N-fenilureia parecem ser degradados no solo, mas deve-se considerar que essa degradação biótica ou abiótica pode desencadear o acúmulo de compostos derivados muito tóxicos, como o 3,4-DCA. A dissipação de diuron também pode ser atribuída à lixiviação por efeito da chuva intensa, levando a uma das principais razões da poluição das águas subterrâneas (GOODDY et al., 2002), em razão a esta conduta, seus resíduos podem poluir o solo, águas subterrâneas e pequenas nascentes de rios podendo ser detectados em água de abastecimento público.

Há vários estudos de toxicidade do diuron realizados em cães e ratos avaliando: efeitos sobre a saúde dos mamíferos, toxicidade aguda, toxicidade crônica, efeitos reprodutivos, efeitos teratogênicos, efeitos mutagênicos, cancerígenos e nos órgãos.

Hayes estudou o efeito do diuron em humanos. O autor constatou que o diuron é absorvido pelos sistemas gastrointestinal e respiratório. Além disso, é metabolizado em poucas horas por hidroxilação e N-desalquilação, e então excretado pela urina (HAYES, 1982). Hodge et al também estudaram os efeitos em ratos e cães, onde observaram que um sexto até a metade da eliminação total foi encontrado nas fezes, após a ingestão de diuron de nove meses a dois anos, notou-se também pouco armazenamento em qualquer tecido com os níveis mais altos observados no fígado e rim (HODGE et al., 1967).

O diuron parece ser ligeiramente tóxico para os mamíferos. Juvens e animais em dietas deficientes em proteínas são mais suscetíveis que os adultos aos efeitos tóxicos do diuron baseado no LD₅₀ (HAYES, 1982). A LD₅₀ oral em ratos é de 3,4 g kg⁻¹. O LD₅₀ dérmico é superior a 2g kg⁻¹.

Alguns sinais de depressão do sistema nervoso central foram observados em níveis elevados de exposição ao diuron, mas os principais efeitos tóxicos da ingestão crônica de diuron foram perda de peso e anormalidades no sangue, fígado e baço. Não foram presenciados sintomas significativos após a exposição oral de humanos ao diuron.

Foram conduzidos dois estudos de alimentação crônica com diuron. O primeiro estudo foi realizado com cães ingerindo diuron por dois anos variando a sua concentração de 0 e intervalos de valores até $31,25 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. O segundo estudo foi realizado em ratos variando suas doses de 0 a $120 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (Hodge et al., 1967). Nas concentrações $3,125 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ em cães e $6,25 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ em ratos foram observados traços de pigmentos sanguíneos anormais em alguns animais, mas não foram significativos. Nas concentrações $6,25 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ em cães e $12,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ em ratos e acima foram observadas alterações hemolíticas, perda de peso, hemossiderose do fígado e hiperplasia eritróide.

Doses baixas diárias de diuron fornecidas a ratas por três gerações sucessivas, a taxa de fecundidade não aparenta ser alterada pelo diuron, porém ocorreu uma diminuição do peso corporal da prole na segunda e terceira ninhadas.

Foi administrado, a ratas grávidas do 6º ao 15º dia de gestação, doses variadas até no máximo de $250 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, onde nesta dose foi averiguado que causaram costelas onduladas, costelas extras e formação óssea retardada, expondo que o diuron é teratogênico em altas doses (Biblioteca Nacional de Medicina dos EUA, 1995).

Existem indícios limitados para mostrar que o baixo nível de exposição ao diuron não causa câncer (US PROTECTION AGENCY, 1983). Com estudos realizados na cepa *Salmonella typhimurium*, o diuron mostrou-se não mutagênico com ou sem ativação metabólica (SEILER, 1978).

Apesar do diuron ser potencialmente perigoso ao meio ambiente no Brasil ainda é utilizado, apesar de ir contra a lei Nº 7.802 de 11 de julho de 1989, onde ressalta-se no artigo 6:

“§ 6º Fica proibido o registro de agrotóxicos, seus componentes e afins:

a) para os quais o Brasil não disponha de métodos para desativação de seus componentes, de modo a impedir que os seus resíduos remanescentes provoquem riscos ao meio ambiente e à saúde pública;

b) para os quais não haja antídoto ou tratamento eficaz no Brasil;

c) que revelem características teratogênicas, carcinogênicas ou mutagênicas, de acordo com os resultados atualizados de experiências da comunidade científica;

d) que provoquem distúrbios hormonais, danos ao aparelho reprodutor, de acordo com procedimentos e experiências atualizadas na comunidade científica;

e) que se revelem mais perigosos para o homem do que os testes de laboratório, com animais, tenham podido demonstrar, segundo critérios técnicos e científicos atualizados;

f) cujas características causem danos ao meio ambiente.”

Ademais, a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, onde o diuron é estabelecido seu valor máximo permitido de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2021).

Outro composto que causa grandes danos à saúde humana é o nitrito. Os íons NO_2^- são frequentemente usados na indústria como aditivo alimentar, inibidor de corrosão, indicador de contaminação bacteriana e aditivos na fabricação de corantes (LIU et al., 2018). Em virtude das amplas aplicações de nitrito, não é inesperado encontrar uma pequena quantidade dele em águas superficiais e subterrâneas. Lamentavelmente, se a concentração de nitrito extrapola um certo limite, causa muitos desastres graves para a saúde de animais e humanos. Por exemplo, no meio ácido do estômago, os íons NO_2^- formam óxido nitroso. Este pode reagir ainda com aminas e amidas secundárias formando nitrosaminas cancerígenas e compostos nitrosamidas que levam ao câncer gástrico (GÓMEZ et al., 2015). No caso em que os íons NO_2^- existem em excesso na corrente sanguínea, eles diminuem a capacidade da hemoglobina de se ligar ao oxigênio uma vez que o NO_2^- pode oxidar irreversivelmente a ferrohemoglobina em ferrihemoglobina. Essa conversão irreversível reduz o nível de oxigênio no sangue e, assim, eleva o nível da metemoglobina (síndrome do bebê azul) (BALASUBRAMANIAN et al., 2018). Em uma concentração superior a $4,5 \text{ mg L}^{-1}$, os íons NO_2^- podem danificar o sistema nervoso, baço e rins (WANG et al., 2014).

Além de que a Organização Mundial da Saúde (OMS) regulamentou que a quantidade de íons NO_2^- na água bruta não deve exceder $3,0 \text{ mg L}^{-1}$. Os íons NO_2^- na água potável são regulados como $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. De acordo com a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 estabeleceu o valor máximo permitido de 1 mg L^{-1} (BRASIL, 2021). Conseqüentemente, há uma demanda crescente para o desenvolvimento de um método barato e confiável para a detecção e determinação de íons NO_2^- dentro desta faixa.

Um meio de combater esses poluentes como o diuron pode ser visto na pesquisa de Fernández-Domene onde ele publicou um estudo para a degradação desse herbicida, utilizando a degradação fotoeletrocatalítica (PEC). O diuron foi degradado usando duas nanoestruturas de WO_3 obtidas por anodização de tungstato, na estrutura de nanofolhas/nanoplaquetas como

fotoânodo. A nanoestrutura foi sintetizada por anodização em meio ácido na presença de uma quantidade muito pequena (0,05 M) de H_2O_2 . O diuron foi degradada em 73% e um grau mínimo de mineralização de 50% após 360 minutos, indicando o excelente comportamento PEC desta nanoestrutura de WO_3 .

Shams et al. (2016) desenvolveram um sensor eletroquímico para detecção do diuron usando um eletrodo serigrafado (SPE) modificado com óxido de grafeno e nanopartícula de ouro (rGO-AuNP). Sob condições otimizadas, a corrente de pico catódica foi proporcional à concentração de diuron em uma ampla faixa de 0,5–30,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, com um limite de detecção de 0,125 $\mu\text{g mL}^{-1}$. O sensor proposto foi fabricado pela simples co-redução eletroquímica de óxido de grafeno e ácido cloroáurico usando uma técnica de voltametria cíclica (CV) e aplicado à detecção eletroquímica direta de resíduo de diuron em água sem o uso de qualquer mediador. O sensor eletroquímico de diuron proposto também exibiu um desvio padrão relativo de 4,25% para uma análise de seis réplicas de 10,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de diuron, e a resposta do eletrodo diminuiu 20% após 30 dias à temperatura ambiente.

Em outro estudo realizado por Rasmussen e Minteer. (2013) foi desenvolvido um biossensor auto-alimentado com luz para a detecção de herbicidas na água. Consiste em uma célula bio-solar que incorpora membranas tilacóides no bioânodo para fotoeletrocatalise direta com um cátodo de platina que respira ar. A célula biosolar produz energia na presença de luz, mas a inibição dos fotossistemas dos tilacóides por herbicidas leva a uma diminuição na saída de corrente. Esta diminuição atual pode ser usada para determinar a concentração de herbicida. Este sensor foi capaz de detectar vários herbicidas comerciais, incluindo: atrazina, bromacil e diuron com resposta linear até concentrações de 15 mg L^{-1} e limites de detecção (LOD) abaixo de 0,5 mg L^{-1} .

Hu et al., (2021) utilizou nanofolha de Bi_2WO_6 bidimensionais (2D) ultrafinas aplicadas para detectar o antibiótico sulfametoxazol (SMX). O eletrodo de nanofolhas 2D Bi_2WO_6 ultrafino mostra capacidade de detecção eficiente e uma boa capacidade fotoquímica renovável sob iluminação de luz. Possuindo uma excelente capacidade de regeneração fotoquímica das nanofolhas 2D Bi_2WO_6 ultrafinas. Nesse trabalho fornece uma abordagem de monitoramento eletroquímico avançado e estável e um sensor de oxidação fotoquímico eficiente, simples e de baixo custo para detecção de SMX.

Neste sentido, ainda é necessário o desenvolvimento científico e tecnológico para o desenvolvimento de fotossensores para identificar e quantificação de espécies de interesse ambiental e de saúde pública, como o nitrito e o diuron.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste estudo é a síntese e caracterização de materiais heteroestruturados à base de CuWO_4 e aplicação em processos fotoeletroquímicos.

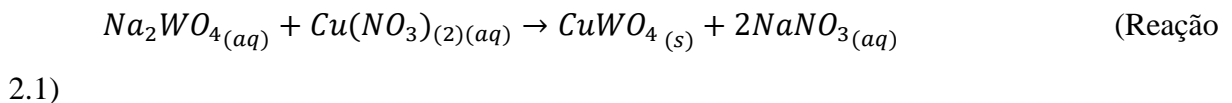
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Síntese dos semicondutores CuWO_4 e Ag_3PO_4 via precipitação química;
- Síntese de filmes de CuWO_4 , $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CuWO}_4$ depositados sobre substrato de FTO (óxido de estanho dopado com flúor);
- Caracterização morfológica e estrutural dos semicondutores e dos filmes formados pelos mesmos;
- Avaliação da atividade fotocatalítica a partir de ensaios de degradação de corante;
- Avaliação da aplicabilidade dos materiais produzidos em sistemas fotoeletroquímicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DO SEMICONDUTOR CuWO₄

Para a síntese do CuWO₄ foi aplicado o método de precipitação química adaptado da literatura, tal que se utilizou 0,05 mol de Na₂WO₄ e 0,05 mol de Cu(NO₃)₂. Os reagentes Na₂WO₄ (100 mL) e Cu(NO₃)₂ (100 mL) foram misturados gota a gota (1 gota por segundo) utilizando uma bureta. A mistura foi agitada por agitador mecânico FISATOM 713D a 80° C, assim obteve um precipitado verde pálido (CuWO₄) de acordo com a reação 2.1. Em seguida foi adicionada solução de NaOH (0,5 mol L⁻¹) para elevar o pH até o valor de pH 7 para o CuWO₄ ficar mais insolúvel. A mistura contendo o precipitado foi filtrada e lavado com álcool isopropílico o pó resultante foi seco em estufa por 24 h (BARZGARI, ASKARI, GHAZIZADEH, 2016).

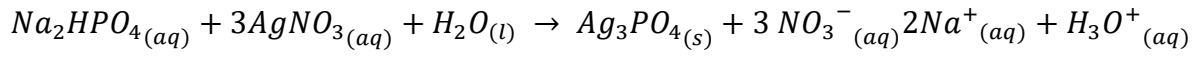


Depois disso, o CuWO₄ foi submetido à calcinação em forno tipo mufla, nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C para cada amostra por 1 h em atmosférica estática. Os materiais então foram peneirados utilizando malha de 200 mesh (adaptado de AHMADI; RAHIMI-NASRABADI; EGHBALI-ARANI, 2016).

4.2 SÍNTESE DO SEMICONDUTOR Ag₃PO₄ E FORMAÇÃO DA HETEROJUNÇÃO

Os cristais de Ag₃PO₄ foram obtidos pelo método de precipitação empregando soluções de AgNO₃ e Na₂HPO₄ anidro.

Utilizou-se metodologia adaptada da literatura tal que uma solução aquosa de 100 mL de Na₂HPO₄, 0,06 mol L⁻¹ foi gotejada em solução de 100 mL de AgNO₃, 0,018 mol L⁻¹, em meio aquoso. Ao início do gotejamento a solução obteve aspecto amarelo pálido e turvo, posteriormente substituído por uma coloração amarela (Ag₃PO₄) de acordo com a reação 2.2. A reação foi interrompida no momento em que as gotas de fosfato de sódio dibásico anidro não produziam a coloração amarela pálida ao entrar em contato com a solução de nitrato de prata.



(Reação 2.2)

Após a síntese foi realizada a filtração do precipitado e a lavagem com álcool isopropílico colocado na estufa para secagem a 100°C por 24 h. Após a secagem os pós foram desaglomerados utilizando peneiras de 200 mesh (HUANG et al, 2015).

Para formação da heterojunção CuWO₄ (amostra calcinada a 500°C) e Ag₃PO₄ foi realizada a mistura na proporção 1:1 e colocada em álcool isopropílico com agitação. Após período de 30 minutos a mistura foi filtrada e colocada em estufa.

4.3 FORMAÇÃO DE FILMES

Primeiramente foi realizado a lavagem das placas de FTO usando detergente e água. A seguir, foi colocado em banho ultrassônico com álcool isopropílico por 5 min, e depois foi colocado no forno a 500° C por 1 h com lado condutor para cima.

Em seguida foram formados filmes por deposição por gotejamento *drop casting*, para as soluções foi utilizado polietilenoglicol para solubilizar o CuWO₄ e o Ag₃PO₄ que foram colocados em frascos separadamente, em seguida utilizou banho ultrassônico por 30 min para uma solubilização mais eficiente. Após isso foi usado uma micropipeta para depositar a solução nas placas de FTO (15µL cm⁻²), posteriormente foi secado no forno a 170°C por 1 h, e depois a 260°C por 1 h para remover o polietilenoglicol em atmosférica estática. Também foram feitos por camadas como Ag₃PO₄/CuWO₄ e CuWO₄/Ag₃PO₄ utilizando o mesmo procedimento, em todos os filmes foram adicionados Nafion 1% para melhor a fixação do filme no substrato.

Também foram feitos filmes com mais camadas até um limite de 4 camadas, alterando entre CuWO₄ e Ag₃PO₄. Por exemplo Ag₃PO₄/CuWO₄/Ag₃PO₄/CuWO₄. Entretanto esses filmes com mais camadas não tiveram resistência mecânica apropriada.

4.4 CARACTERIZAÇÕES

4.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

Para a caracterização estrutural das amostras de CuWO₄ e de Ag₃PO₄, utilizou-se o equipamento RIGAKU ULTIMA IV (40 kV, 30 mA) utilizando radiação CuKα para obtenção

dos difratogramas de raios X sendo as análises realizadas no C-LABMU da UEPG e também no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar nas mesmas condições, de intervalo de 2 a 90 graus 2θ e na velocidade 2 graus/min.

4.4.2 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (ERD UV-Vis)

Os valores de *band gap* das amostras de CuWO_4 foram estimados por meio da reflectância difusa (espectrofotômetro Cary 50 / Varian), sendo as análises realizadas no C-LABMU da UEPG. O padrão utilizado na obtenção dos espectros foi sulfato de bário (BaSO_4) com varredura nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

Para o cálculo da *band gap* foi utilizado a função de Kubelka-munk (equação 1) e o gráficos de Tauc.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

4.4.3 Análise morfológica e composicional

A análise morfológica das amostras de CuWO_4 foi realizada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), modelo TESCAN MIRA3 LM acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (EDS), disponível no C-LABMU da UEPG.

As amostras foram previamente metalizadas em alto vácuo com duas camadas de ouro, com cada recobrimento levando 180 s. As micrografias foram realizadas com ampliações variando de 2500 a 30000x. Por meio do EDS obtiveram-se os mapas composicionais das amostras utilizando feixe de elétrons com energia de 20 KV.

4.3.4 Ensaios de atividade fotocatalítica (Espectroscopia UV-Visível)

A atividade fotocatalítica das amostras de CuWO_4 e Ag_3PO_4 e do compósito $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ foi analisada por meio da degradação fotocatalítica de solução de azul de metileno. Os ensaios se deram no interior de um reator utilizando 250 mL de solução de azul de metileno 10 mg L^{-1} com a adição de 2 g L^{-1} das amostras de semicondutores em pó, mantendo-se agitação magnética constante. Utilizou-se uma lâmpada Taschibra® Prime LED TKL 60, 6500 K, potência de 9 W, fluxo luminoso igual a 803 lm e eficiência de 89 lm/W, a qual foi mantida apagada nos 30 minutos iniciais do ensaio para avaliar a ocorrência de adsorção no material.

O momento em que a lâmpada foi acesa foi considerado como $t = 0$ (min) e foram retiradas alíquotas da mistura nos tempos de - 30, -15 minutos (referindo-se ao período no qual a lâmpada estava apagada) e 0, 15, 30, 60 e 90 minutos (período no qual a lâmpada permaneceu acesa).

A avaliação da atividade fotocatalítica foi feita a partir da degradação do corante e se deu por meio da espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível - UV-Vis - (espectrofotômetro Cary 50 / Varian) utilizando uma cubeta de quartzo 10 mm, disponibilizados no C-LABMU da UEPG. Obtiveram-se os espectros de absorbância na faixa de 200 a 800 nm para as alíquotas retiradas em diferentes tempos, sendo as alíquotas centrifugadas a 8000 rpm por 10 minutos a 20 °C utilizando a ultracentrífuga refrigerada Himac CR21GII / Hitachi disponível no C-LABMU da UEPG. Uma curva de calibração de padrão externo foi obtida para soluções de azul de metileno com faixa de concentração entre 1 a 10 mg L⁻¹.

A partir da curva de calibração construída e da respectiva regressão linear foram obtidos os valores das concentrações das alíquotas utilizando-se como referência o ponto de maior absorbância, sendo posteriormente plotados gráficos da razão da concentração (C/C_0) em função do tempo do ensaio, para avaliar a remoção da cor do corante.

4.3.5 Ensaio fotoeletroquímico

Para os ensaios fotoeletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato Methrom com *Software* Nova 2.1. A solução de eletrólito suporte foi Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, eletrodo auxiliar de platina e referência de Ag/AgCl/KCl saturado empregando a técnica de voltametria de varredura linear com os seguintes parâmetros: faixa de potencial de 0 a 1,2 V, velocidade de varredura 20 mVs⁻¹ onde foram analisados os filmes no escuro e com a lâmpada ligada, com adição do Ca₂C₂O₄ e H₂O₂ (*scavengers*) bem como adição de soluções de diuron e do NaNO₂.

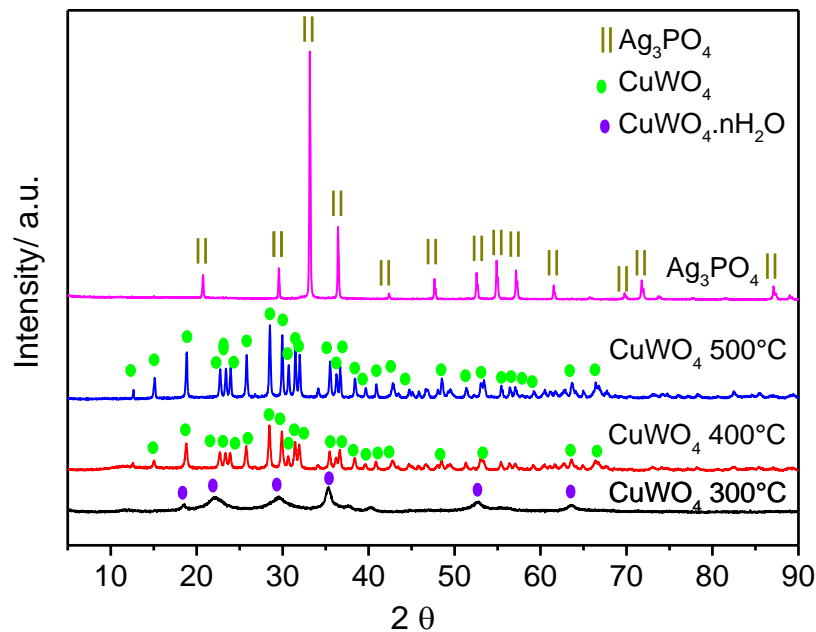
5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO TUNGSTATO DE COBRE (CuWO_4) E FOSFATO DE PRATA (Ag_3PO_4)

A reação de precipitação do CuWO_4 se deu pelo gotejamento da solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ na solução de tungstato de sódio. Os materiais resultantes possuíam coloração verde, característica do CuWO_4 sendo tal coloração mais escura para os pós obtidos em temperatura de calcinação mais elevadas. Com relação ao Ag_3PO_4 , reação de precipitação se deu pelo gotejamento da solução de fosfato de sódio na solução de AgNO_3 .

Inicialmente, para confirmar sua formação, bem como avaliar a cristalinidade e a fase cristalina formada, foram realizadas análises de difratometria de raios-X, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Difratogramas de raios X de semicondutores CuWO_4 com diferentes temperaturas de calcinações (300, 400 e 500 °C) e Ag_3PO_4 .



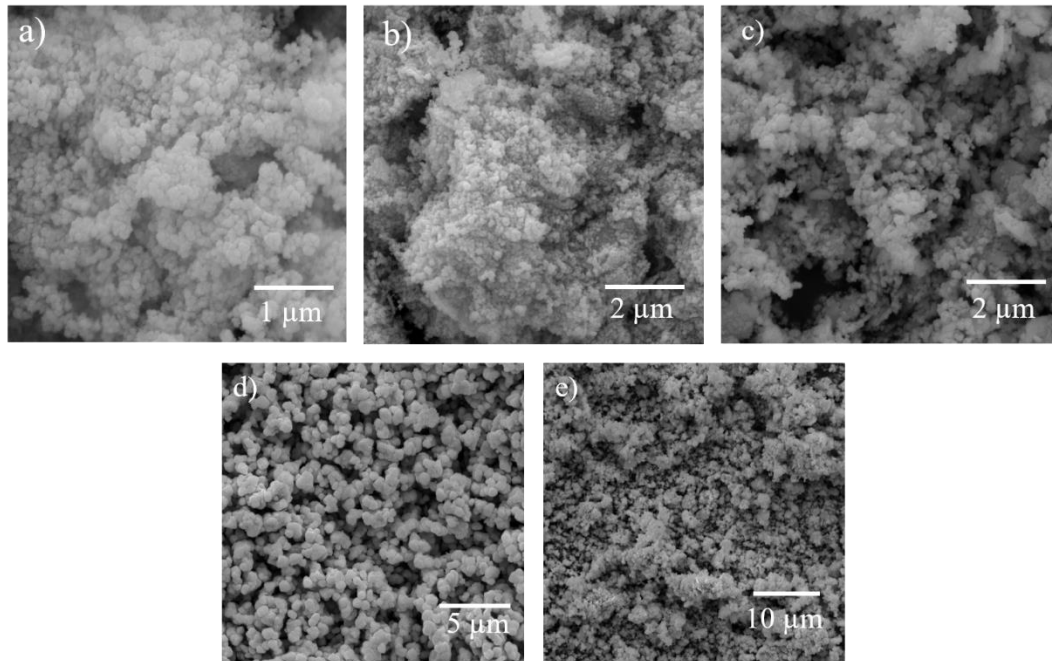
A identificação do pico foi realizada usando o software *Crystallography Search-Match* (versão de teste gratuito). No caso do semicondutor CuWO_4 , observou-se que os picos correspondem à estrutura triclínica do tungstato de cobre presente nas amostras PDF nº 88-269 a 400 e 500°C. Pode-se observar que com o aumento da temperatura o semicondutor apresenta

maior cristalinidade evidenciada pelas características dos picos mais intensos. Na temperatura de 300°C a amostra apresentou características amorfas e por esta razão o difratograma a 300°C apresenta mais ruído e picos difíceis de identificar. Neste caso, a semelhança é dada com CuWO_4 hidratado com PDF No. 33-503.

Em relação ao semicondutor Ag_3PO_4 sintetizado, foi relacionado ao PDF nº 71-1836, demonstrando a ausência de fases secundárias resultantes das sínteses realizadas e do sistema cúbico. Além disso, é importante ressaltar que para este semicondutor não foi realizado nenhum tratamento térmico, o que implica em menor custo de obtenção e as características ideais de um semicondutor para aplicações foto(eleto)catalíticas são mantidas como a cristalinidade. Em geral, a separação de carga e a transferência de fotogeradores são fortemente afetadas pelas características estruturais cristalinas dos materiais, ou seja, cristalinidade, defeitos e qualquer distorção da estrutura cristalina. Além disso, propriedades de superfície como tamanho de partícula, área de superfície, estrutura de superfície e sítios de reação ativos, que estão principalmente relacionadas à morfologia dos materiais, são fundamentais. Portanto, esforços são feitos para obter materiais com melhor eficiência na separação de cargas (WANG et al., 2014).

A caracterização morfológica das amostras obtidas foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo. As micrografias obtidas para cada amostra são mostradas nas Figuras 5a-e.

Figura 5 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras: a) CuWO_4 300°C, b) CuWO_4 400°C, c) CuWO_4 500°C, d) Ag_3PO_4 e) $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CuWO}_4$

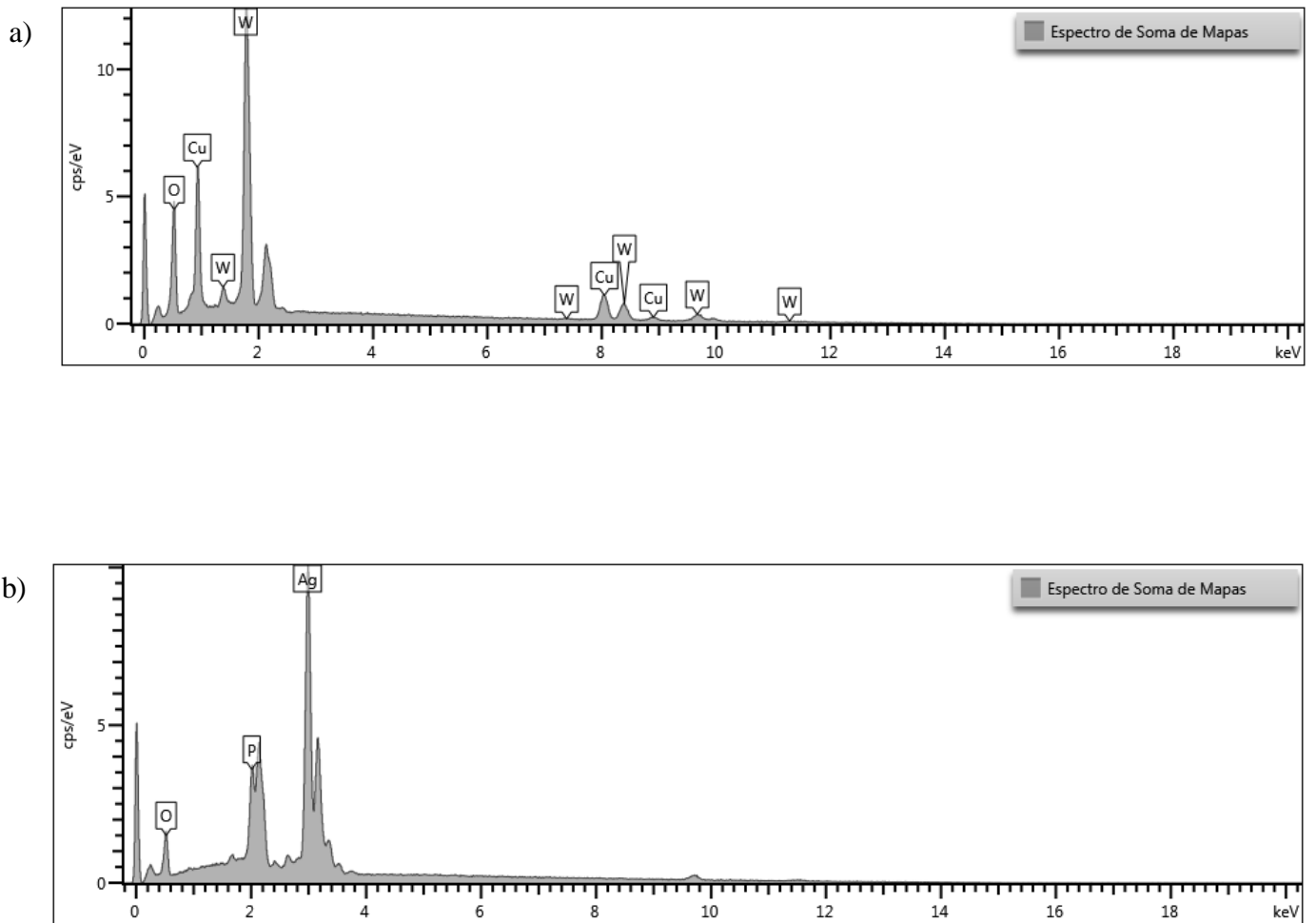


As imagens da microscopia de varredura são usadas para confirmar a morfologia da superfície dos materiais obtidos. O semicondutor CuWO_4 apresentou estrutura de forma esférica e uniforme, semelhantes às apresentadas por Karthika et al., 2019 e Thirupathi et al., 2019. Todavia, pode-se observar diferenças em relação às diferentes temperaturas de calcinação. A diferença que pode ser observada entre os CuWO_4 e suas temperaturas de calcinação e que o de 500°C possui uma morfologia mais uniforme com partículas em formato esférico.

Com relação à micrografia da amostra de Ag_3PO_4 apresenta homogeneidade no tamanho e morfologia das partículas, sendo estas arredondadas, semelhantes às apresentadas por Huang, K., et al., 2015 e Wang et al., 2018.

Para avaliação semi-quantitativa dos elementos constituintes dos materiais semicondutores foram realizadas análises de EDS. Nas Figuras 6a e 6b mostram os espectros obtidos para os semicondutores CuWO_4 500°C e Ag_3PO_4 .

Figura 6 - Espectro de energia dispersiva da amostra de a) CuWO_4 500°C e b) Ag_3PO_4



Pode-se observar que no espectro de CuWO_4 500°C, os principais picos são do W e do Cu e O, respectivamente, o que confirma elementos presentes no CuWO_4 . No outro espectro de Ag_3PO_4 é possível constatar os maiores picos são do Ag, P e O, respectivamente, o que comprova os elementos presentes no Ag_3PO_4 .

Na Tabela 3 são apresentados os dados de porcentagem em termos de massa (% m) e atômica (% at) de cada amostra com seus desvios padrões.

Tabela 3 - Dados obtidos por EDS pontual das amostras de CuWO_4 e Ag_3PO_4 .

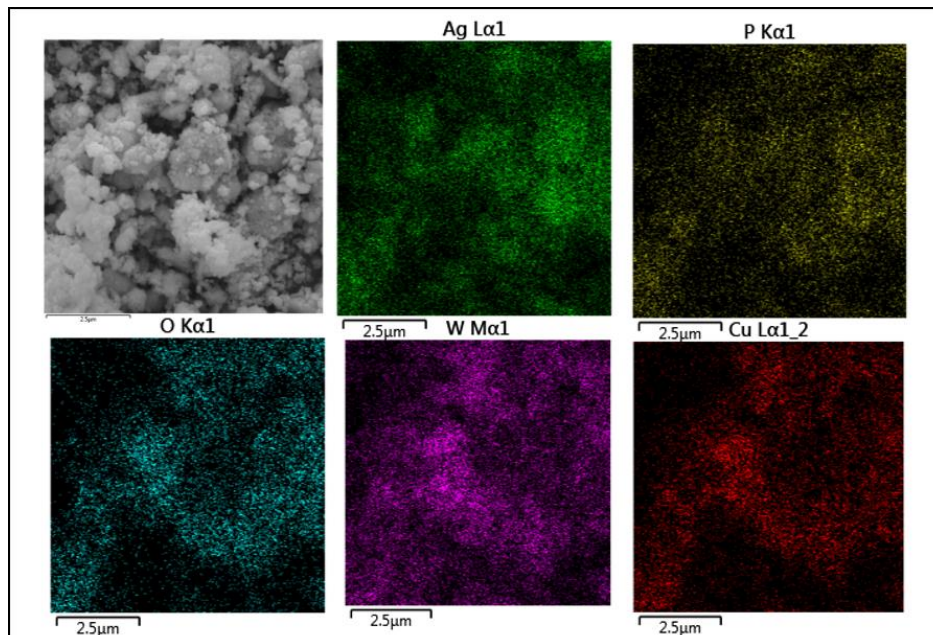
Amostra	CuWO_4 300°C	CuWO_4 400°C	CuWO_4 500°C	Ag_3PO_4
Elemento % m	Cu 22,87 ($\pm 0,26$)	Cu 23,18 ($\pm 0,27$)	Cu 24,86 ($\pm 0,25$)	Ag 74,64 ($\pm 0,39$)
Elemento % m	W 57,23 ($\pm 0,3$)	W 55,76 ($\pm 0,31$)	W 53,86 ($\pm 0,29$)	P 5,85 ($\pm 0,12$)
Elemento % m	O 19,89 ($\pm 0,27$)	O 21,07 ($\pm 0,28$)	O 21,86 (0,26)	O 19,5 ($\pm 0,4$)
Total	100	100	100	100
Amostra	CuWO_4 300°C	CuWO_4 400°C	CuWO_4 500°C	Ag_3PO_4
Elemento % at	Cu 18,85	Cu 18,18	Cu 19,02	Cu 32,86
Elemento % at	W 16,23	W 15,15	W 14,15	W 9,05
Elemento % at	O 64,92	O 66,67	O 66,83	O 58,09
Total	100	100	100	100

Como é possível verificar os valores de CuWO_4 são similares, os elementos que tiveram maior porcentagem de massa foram o W por ter uma massa elevada (183,84 u) em segundo vem o Cu por também ter uma massa alta (63,546 u) e por último o O (15,999u), deste modo tipificando o composto do CuWO_4 . Os dados de porcentagem atômica corroboram com a fórmula molecular esperada.

No que se refere ao Ag_3PO_4 os elementos que expressaram os maiores valores de porcentagem de massa foram o Ag por ter uma massa atômica superior de 107,868 u e conter três elementos na molécula, em seguida o O por ter uma massa atômica de 15,999 u e englobar 4 átomos na molécula, e finalmente o P que contém uma massa inferior, assim caracterizando a molécula de Ag_3PO_4 . Isto também demonstra a pureza dos compostos.

A distribuição dos elementos presentes na heterojunção da mistura física por agitação magnética de Ag_3PO_4 - CuWO_4 é apresentada pelos mapas elementares da Figura 7.

Figura 7 - Mapa elementar da amostra de mistura física de $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CuWO}_4$.



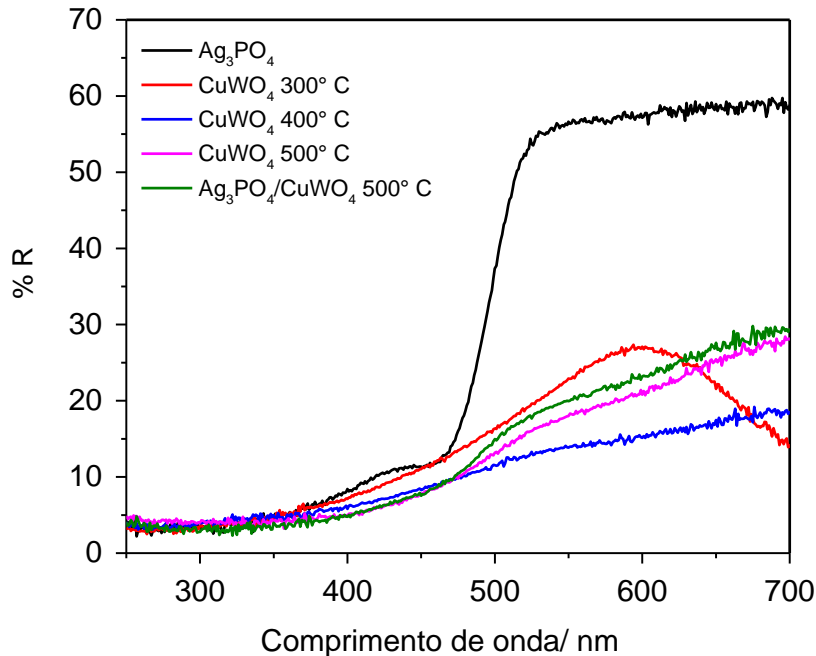
A partir das imagens é possível visualizar uma distribuição homogênea dos elementos confirmando então a efetividade da mistura física dos materiais semicondutores precursores.

5.2 ESTIMATIVA DO VALOR DE ENERGIA DE BAND GAP

Nos semicondutores, o *band gap* é um intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução, onde os estados dos elétrons são proibidos. Ao contrário dos condutores, os elétrons em um semicondutor devem obter energia (por exemplo, a partir de radiação ionizante) para atravessar a folga da banda e alcançar a banda de condução. As folgas de banda são naturalmente diferentes para diferentes materiais, O *band gap* é uma propriedade muito importante de um semicondutor porque determina sua cor e condutividade. Muitas das aplicações de semicondutores estão relacionadas ao *band gap* (BACARRO; GUTZ, 2017.)

A estimativa da energia de *band gap* das amostras dos semicondutores foi realizada a partir da aplicação da equação de Kubelka-Munk (equação 1) utilizando os resultados obtidos na análise da reflectância difusa na região do UV-Vis. Primeiramente, são apresentados os gráficos de reflectância difusa de acordo com a Figura 8 para as amostras obtidas e da síntese do CuWO_4 e suas diferentes temperaturas de calcinação, Ag_3PO_4 e a heterojunção do $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CuWO}_4$ (500°C)

Figura 8 - Espectros de reflectância difusa das amostras de CuWO_4 300°C, 400°C, 500°C, Ag_3PO_4 e mistura física por agitação magnética Ag_3PO_4 - CuWO_4 .



Analisando os dados dos espectros de refletância difusa nota-se que os compostos de CuWO_4 absorvem eficientemente na luz visível e no ultra violeta, enquanto o Ag_3PO_4 exibe a absorção pelos comprimentos de onda principalmente na faixa de 230 a 500 nm, refletindo comprimentos de 550 a 800 nm, o que também ocasiona sua coloração amarelada. No que se refere à heterojunção, manteve a característica do CuWO_4 de absorver luz na região do visível e do ultravioleta.

A equação de Kubelka-Munk (equação 1) permite o cálculo para obter um valor estimado de energia de *band gap* utilizando para tanto em conjunto com o método gráfico de Tauc. O método de Tauc permite a extrapolação dos dados apresentados em gráficos do tipo $(f(R) * hv)^n$ VS hv para a obtenção do *band gap*, considerando o tipo de transição, sendo utilizados valores de n iguais a 2 para transições diretas permitidas e $1/2$ para indiretas (CHEN et. al., 2013). Os gráficos de Tauc plotados para as amostras são expostos nas Figuras de 9, contendo as linhas de extrapolação para obtenção do *band gap*, enquanto os valores de energia obtidos por este método são agrupados na tabela 4.

Figura 9- Gráficos de Tauc para amostra a) CuWO_4 300°C, b) CuWO_4 400°C, c) CuWO_4 500°C, e) Ag_3PO_4 puro e d) $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

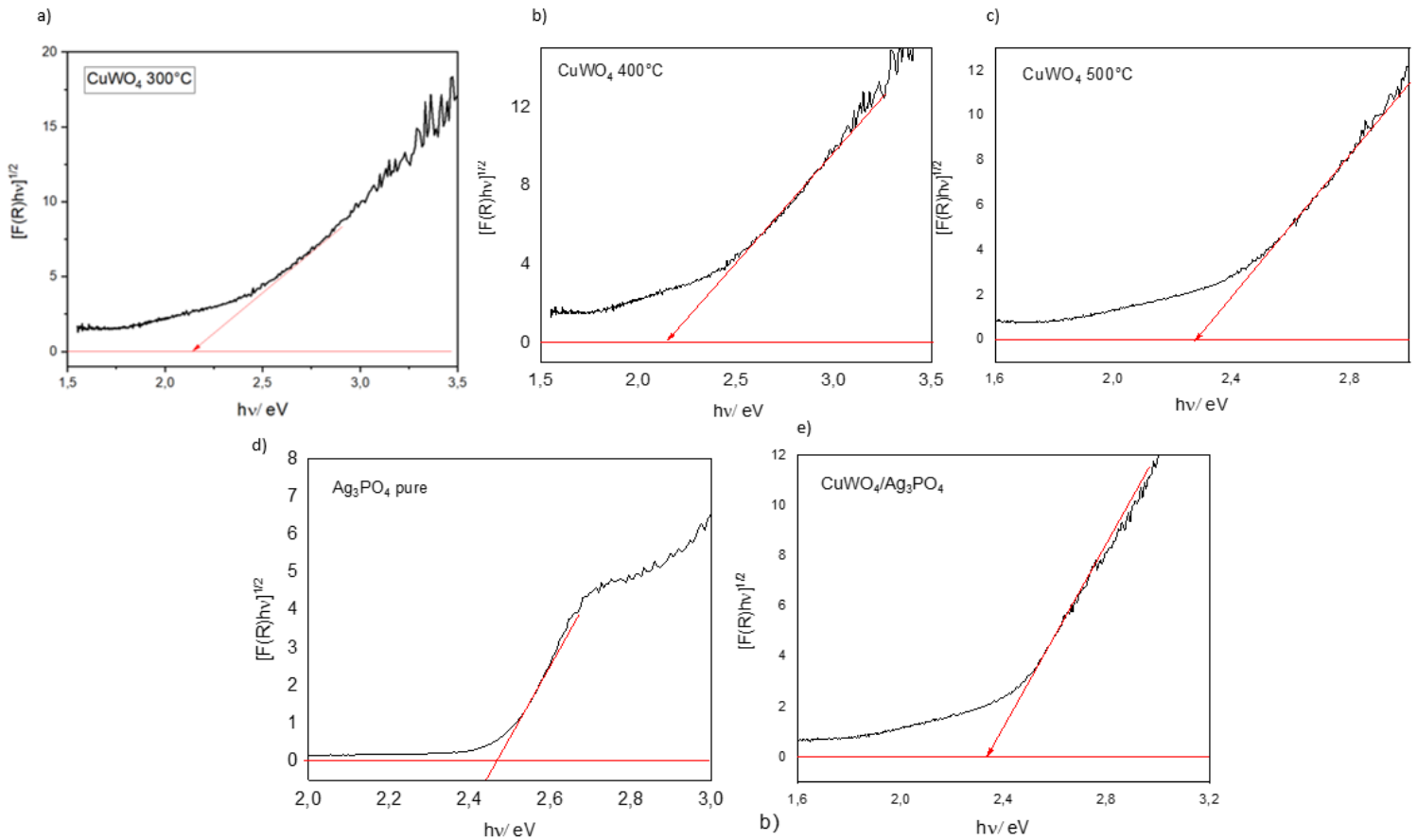


Tabela 4 - Valores de energia de *band gap* obtidos pelo método gráfico de Tauc.

Amostra	Energia de <i>band gap</i> (eV)	Comprimento de onda (nm)
CuWO_4 300°C	2,12	539
CuWO_4 400°C	2,15	577
CuWO_4 500°C	2,28	544
Ag_3PO_4	2,48	500
Ag_3PO_4 - CuWO_4 (500°C)	2,34	530

Como pode-se observar os semicondutores de CuWO_4 que apresentam temperatura menor de calcinação tem uma energia de *band gap* menor que os de temperatura maior, isso se

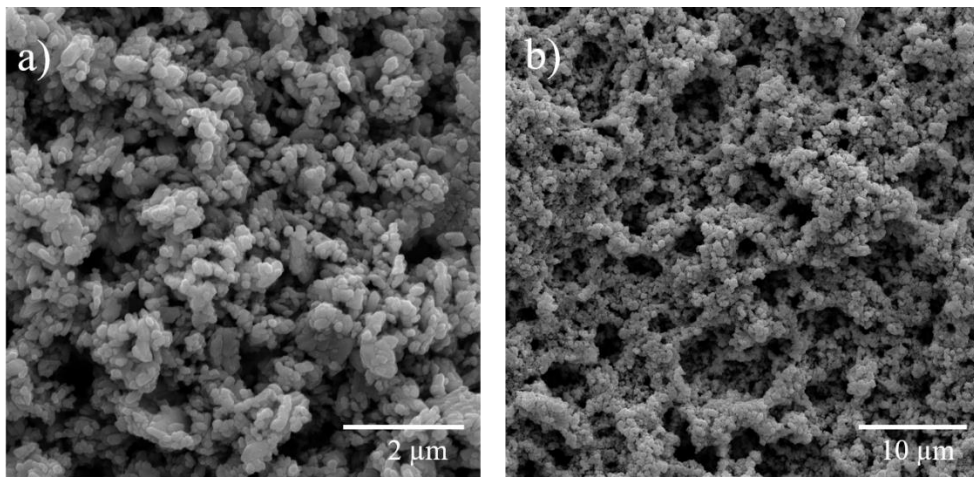
deve a sua melhor cristalização. Assim, a absorção de radiação das amostras de CuWO_4 a 300 e 400° C são próximas na região final da parte do visível do espectro (~700 nm) e a amostra calcinada em 500 °C absorve em torno de 600 nm.

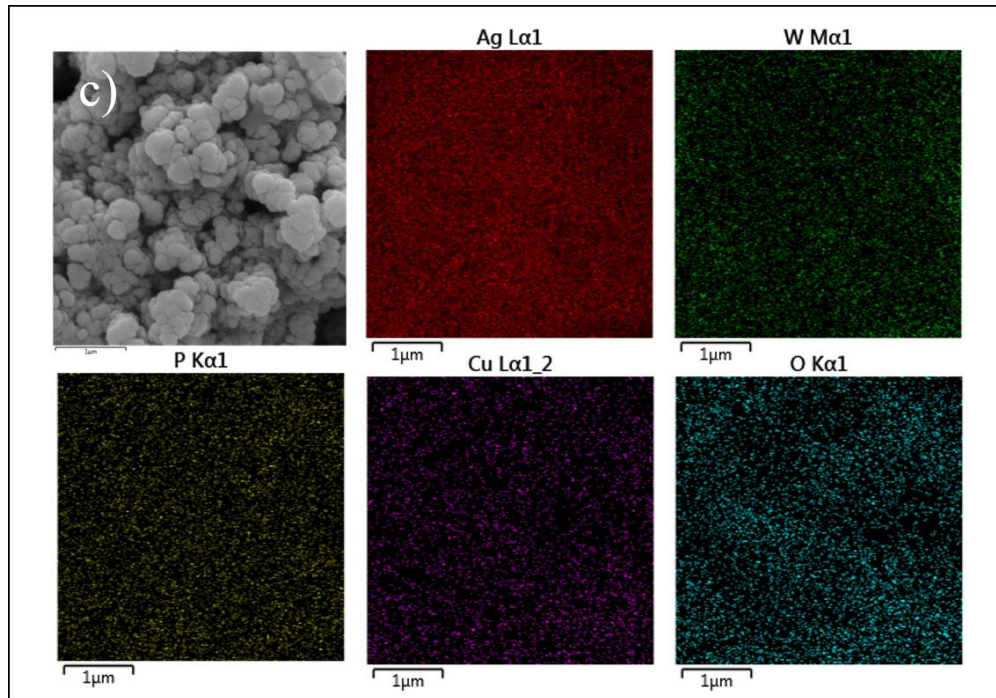
Em relação ao Ag_3PO_4 , o mesmo apresenta uma energia de *band gap* elevada com absorção em torno de 550 nm. Por fim, a heterojunção contendo os dois materiais apresentou energia de *band gap* de 2,34 eV. Logo, a união dos dois materiais não alterou os valores de energia de *band gap*. Tal comportamento é esperado para heterojunções onde a junção de dois semicondutores proporciona uma melhora na separação e migração de cargas e assim, as reações de oxidação e redução são favorecidas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE FILMES EM SUBSTRATO FTO

Para avaliar a atividade fotoeletroquímica dos materiais, os mesmos foram depositados sobre substratos condutores (FTO) pela técnica de *drop casting*. As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura são mostradas nas Figuras 10a e 10b.

Figura 10 - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para os seguintes eletrodos: a) FTO/ CuWO_4 500°C, b) FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ e c) mapa elementar do eletrodo FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.





O CuWO_4 foi depositado de forma homogênea sobre o substrato condutor e manteve a forma esférica com certos aglomerados. No filme que foi depositado CuWO_4 e posteriormente Ag_3PO_4 , os formatos foram mantidos mas com algumas cavidades, o que pode reduzir a eficiência do transporte de portadores de carga pela estrutura do material. Para avaliar semi-quantitativamente a distribuição elementar no eletrodo FTO/ CuWO_4 / Ag_3PO_4 , foi realizada uma análise EDS, obtendo-se o mapa elementar deste eletrodo conforme mostrado na Figura 10c. Observou-se que os elementos semicondutores utilizados estão distribuídos uniformemente pelo substrato e assim, ambos os semicondutores estão presentes no filme.

5.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.

A atividade fotocatalítica dos semicondutores puros de CuWO_4 , Ag_3PO_4 e da junção Ag_3PO_4 - CuWO_4 , todos em pó, foi avaliada por meio da degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, utilizando uma lâmpada de LED como fonte de iluminação. Foram obtidos espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções de azul de metileno em concentrações conhecidas, para a elaboração de uma curva de calibração de padrão externo. Os espectros obtidos destas soluções, bem como a curva de calibração obtida, constam nas figuras 11 e 12, respectivamente.

Figura 11 - Espectros de absorção na região do UV-Vis de soluções de azul de metileno para construção de curva de calibração.

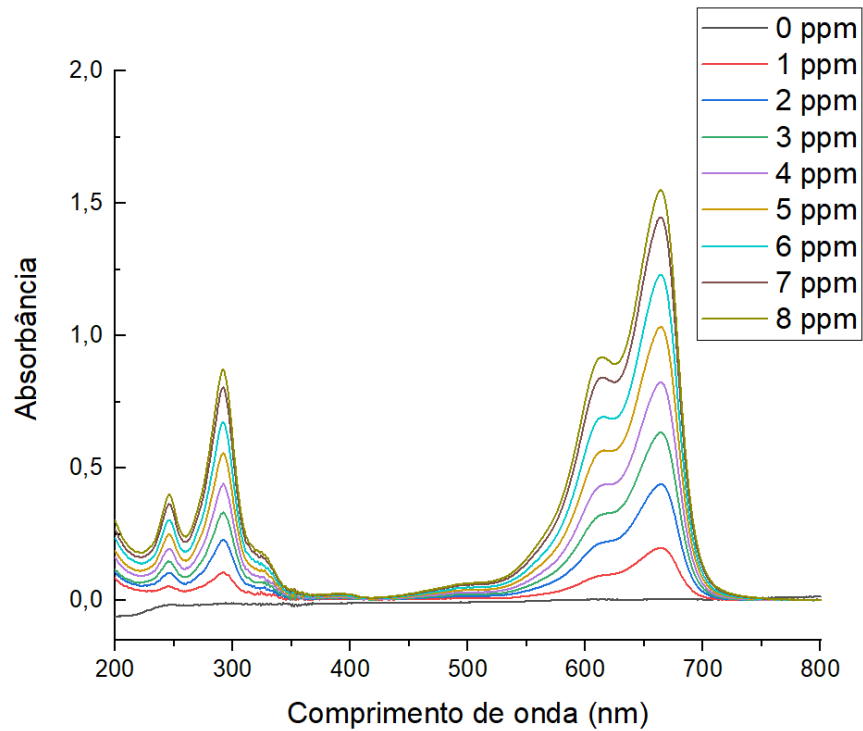
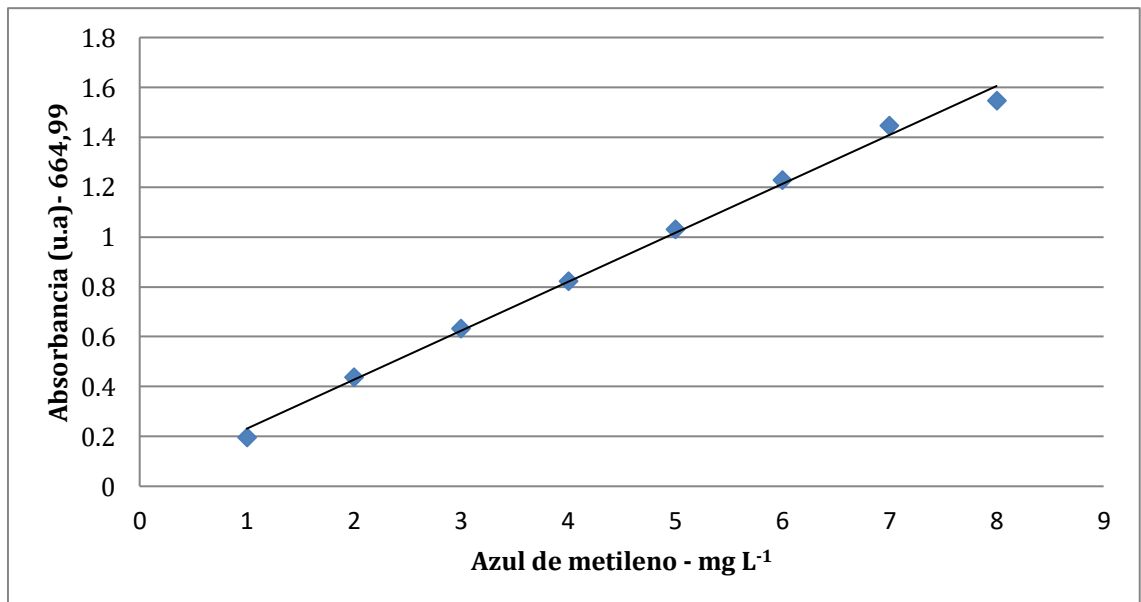


Figura 12 - Curva analítica para as soluções de azul de metileno.



A curva analítica das amostras foi obtida empregando-se a lei de Beer-Lambert, considerando a relação linear entre a absorbância da amostra e sua concentração com R^2 igual a 0,996.

Os ensaios de degradação foram realizados com a amostra que apresentou melhor perfil de cristalinidade e absorção máxima na região do visível, isto é, a amostra de 500 °C. Para tanto, utilizaram-se 0,5 g das amostras de CuWO_4 500°C, Ag_3PO_4 e da heterojunção Ag_3PO_4 em 250 mL de solução de azul de metileno na concentração de 10 mg L^{-1} . Os espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras são mostrados nas figuras 13 a 15, respectivamente. Os tempos negativos estão relacionados com experimentos sem a presença de luz.

Figura 13 - Espectros de absorção UV-Vis para a degradação do azul de metileno com CuWO_4 500°C.

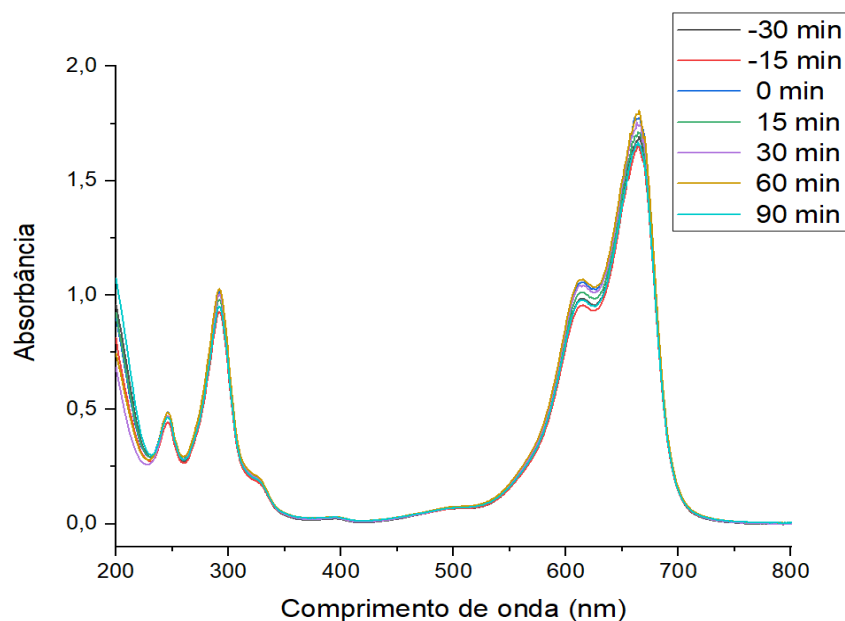


Figura 14 - Espectros de absorção UV-Vis para a degradação do azul de metileno com Ag_3PO_4 .

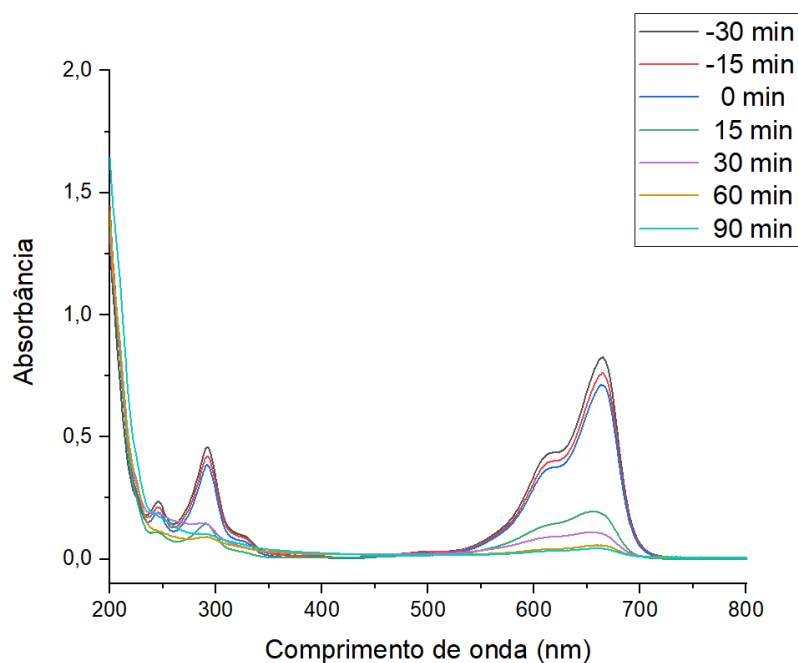
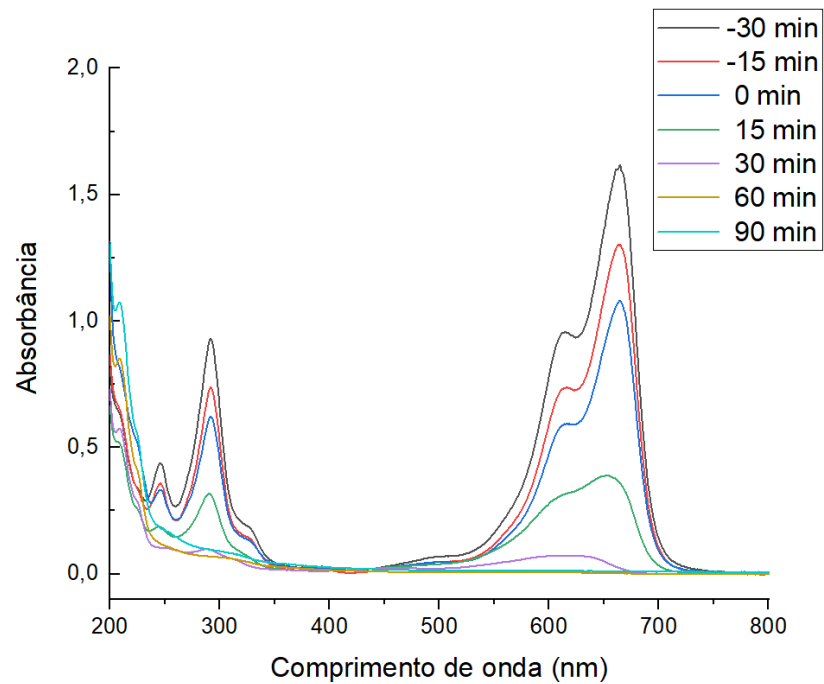


Figura 15 - Espectros de absorção UV-Vis para a degradação do azul de metileno com $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{CuWO}_4$.



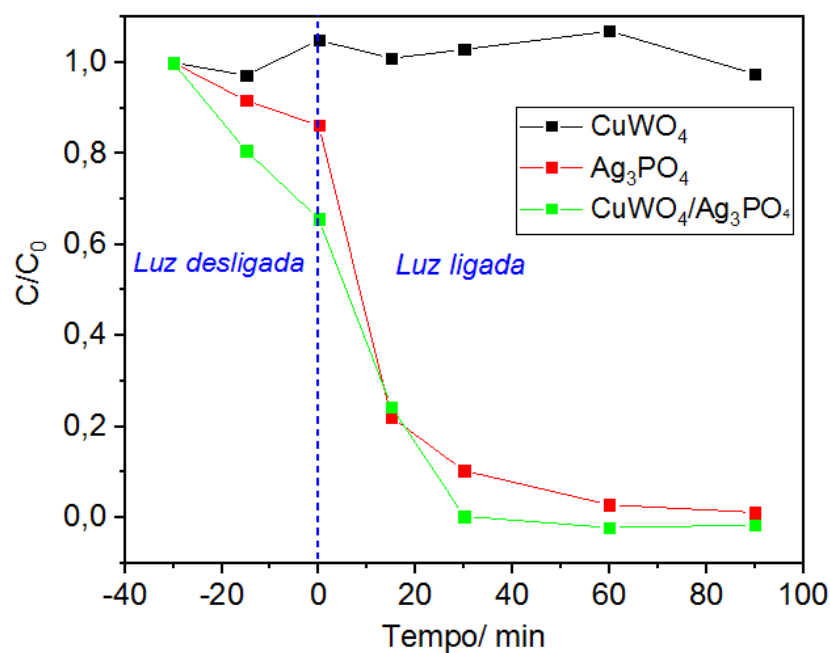
Os espectros de absorção das alíquotas retiradas exibem uma redução dos valores de absorbância à medida que os tempos de retirada das alíquotas aumentam. A diminuição dos valores de absorbância é acompanhada por um deslocamento dos picos de absorção na região entre 250 e 300 nm em direção a comprimentos de onda maiores, à direita.

Uma das possibilidades para a ocorrência deste deslocamento é que à medida que o corante é degradado, seus subprodutos apresentam valores diferenciados de absorção em determinados comprimentos de onda, tornando este comportamento mais expressivo à medida que se aproxima do final do teste de degradação, onde a concentração original do corante estaria baixa.

Os testes de degradação foram realizados com o objetivo de verificar a atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas, sendo esta atividade confirmada pela degradação do corante evidenciada pela diminuição dos valores de absorbância e do deslocamento das bandas supracitadas. Também se verifica o poder de fotocatalise das amostras mostrando que o $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-CuWO}_4$ tem um dos melhores resultados, posterior o Ag_3PO_4 e em seguida o CuWO_4 500°C. As amostras de CuWO_4 com temperatura de calcinação de 300 e 400 °C foram testadas, mas não atingiram o equilíbrio de adsorção no tempo de estudo bem como atividade fotocatalítica.

A partir da curva de calibração mostrada na Figura 12, foram obtidos os valores de concentração para a construção do gráfico C/C_0 versus tempo. Os testes de degradação para as 3 amostras sendo a média das concentrações obtidas no valor de 664,9 nm utilizadas para o gráfico ilustrado na Figura 16. O gráfico em questão utiliza os dados das alíquotas obtidas enquanto a lâmpada era mantida apagada, para estabelecer uma condição próximo do equilíbrio entre o adsorvente e adsorbato visto que a adsorção pode ter contribuição em um processo de fotocatalise heterogênea.

Figura 16 - Gráfico C/C_0 das amostras de CuWO_4 , Ag_3PO_4 e da junção $\text{CuWO}_4\text{-Ag}_3\text{PO}_4$.



O gráfico exposto na figura 16 demonstra uma constante no caso do CuWO_4 havendo pequenas variações devido à adsorção e a dessorção. No que se refere ao Ag_3PO_4 e $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ os dois adsorveram no período -30 e -15 no referente ao escuro, e possuem um grande potencial fotocatalítico reduzindo a 100% a coloração do azul de metileno, mas o que teve mais eficiência entre os dois foi a heterojunção $\text{CuWO}_4\text{-Ag}_3\text{PO}_4$ com remoção da cor evidente nos primeiros 15 minutos de ensaio. Assim, a heterojunção foi eficaz na cinética do processo de degradação. Além disso, almeja-se com a heterojunção proporcionar uma melhor estabilidade e diminuir efeitos de fotocorrosão causados em experimentos que envolvem semicondutores, em especial à base de prata. O semicondutor Ag_3PO_4 puro exibe excelente atividade catalítica. No entanto, estudos mostram que possui pouca fotoestabilidade devido ao processo de fotocorrosão. Neste processo, o Ag é lixiviado sobre o Ag_3PO_4 . A melhora desta

limitação pode ser dada pela combinação com outros materiais formando heteroestruturas (esquema dos tipos I, II, III ou Z) (JATAV et al., 2022; XU et al., 2022).

Nesse sentido, You et al. desenvolveram uma heterojunção formada por Ag_3PO_4 e WO_3 (esquema Z). A eficiência fotocatalítica foi avaliada pela degradação do corante Rodamina B (30 mg L^{-1}), que foi de 99,9% após 7 min, sendo superior às taxas obtidas por semicondutores puros (Ag_3PO_4 : 89% e WO_3 : 0,16%). Além disso, os autores investigaram o mecanismo de transferência de elétrons entre Ag_3PO_4 e WO_3 . A estrutura de junção apresentou ganhos para a geração, transferência e também para a inibição da recombinação de pares elétron/lacuna.

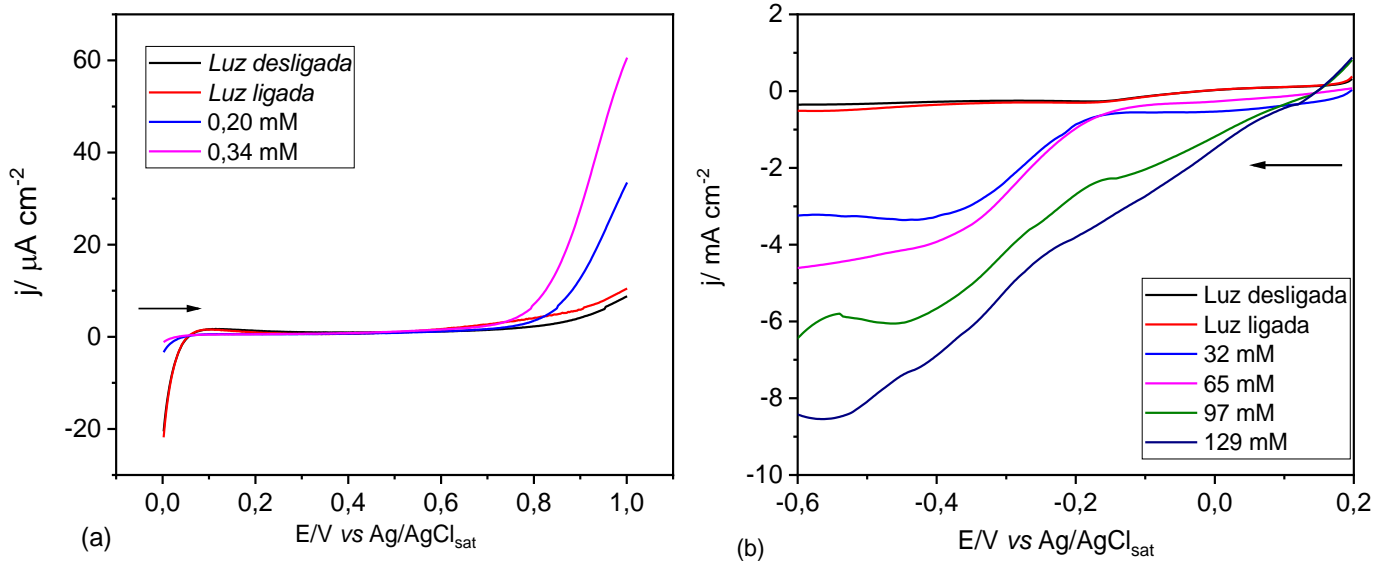
Jatav et al. avaliaram a atividade fotocatalítica da heterojunção $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ para degradação de ciprofloxacina (CIP) e tetraciclina sob irradiação de luz visível. As degradações apresentaram maiores taxas de eficiência em relação ao uso de semicondutores puros com tempo total de 180 min. Os autores exploraram o mecanismo da reação fotocatalítica de dados XPS e experimentos com espécies *scavengers*. A heterojunção tem um mecanismo do tipo esquema Z, ou seja, os elétrons foto-excitados do CuWO_4 migram para o Ag_3PO_4 , enquanto as lacunas se concentram no CuWO_4 (banda de valência, VB) e as lacunas são extintas pela oxidação do composto orgânico. Composto e H_2O . Concomitantemente, os elétrons foto-excitados no Ag_3PO_4 reduzem as moléculas de oxigênio para gerar as espécies de superóxido.

5.4 APLICAÇÃO EM FOTOELETROCATÁLISE DE FILMES CuWO_4 e $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$

Os semicondutores CuWO_4 e Ag_3PO_4 puros, bem como a heterojunção, foram aplicados em estudos fotoeletroquímicos para produção de H_2 e degradação de espécies orgânicas poluentes conforme literatura. No entanto, não há estudos publicados sobre o potencial dos mesmos em sistemas de detecção de espécies químicas. Tais dispositivos podem detectar e quantificar espécies orgânicas e inorgânicas sob irradiação (solar ou simulada) com limites de detecção e sensibilidade comparáveis ou superiores aos sensores eletroquímicos.

No experimento foram realizados ensaios fotoeletroquímicos na presença de duas espécies *scavengers*: oxalato de cálcio, CaC_2O_4 (captador de h^+) e H_2O_2 (captador de e^-) com os eletrodos FTO/ CuWO_4 e FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, conforme Figuras 17a e 17b.

Figura 17 - Voltamogramas lineares para a) adições de CaC_2O_4 com eletrodo FTO/ CuWO_4 e b) adições de H_2O_2 com eletrodo FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$.



O mecanismo na utilização da fotoeletrocatalise tem sido discutido e elucidado nos últimos anos com o objetivo de melhorar os processos de degradação e detecção, bem como desenvolver materiais cada vez mais eficientes ao reduzir a recombinação do par e^-/h^+ . Substâncias chamadas *scavengers* reagem rapidamente com um radical e podem reduzir o efeito desse radical em processos de degradação via processos oxidativos avançados. A Figura 17a mostra os resultados com *scavengers* e o eletrodo FTO/ CuWO_4 . Tal semiconductor é considerado promissor, principalmente devido à sua síntese de fácil obtenção, baixo custo de produção e baixa toxicidade. No entanto, a rápida recombinação do par elétron/lacuna limita sua aplicação. No caso da presença de $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$, observou-se um aumento na densidade da fotocorrente, que está relacionada à captação de h^+ .

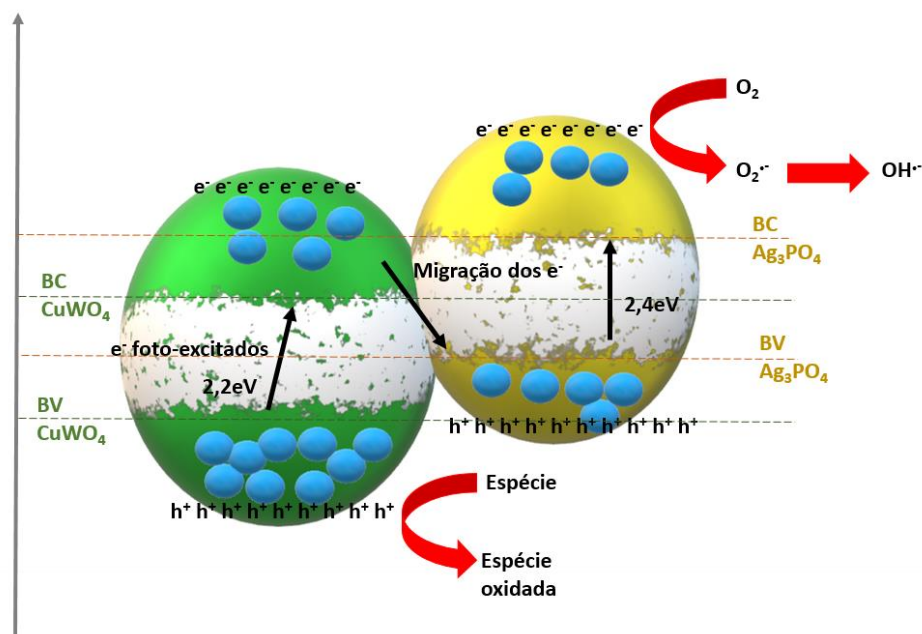
Portanto, é possível observar que de fato o semiconductor CuWO_4 apresenta baixa atividade fotoeletrocatalítica mas com a presença de $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ela é aumentada pois as lacunas formadas reagem rapidamente com este *scavenger* reduzindo o efeito indesejável de recombinação. O eletrodo FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ não apresentou aumento na densidade da fotocorrente. Isso evidencia a formação da heterojunção e, neste caso, não houve efeito de reação com o h^+ formado.

Outra espécie utilizada como *scavenger* foi o H_2O_2 . Neste caso, este composto é conhecido por ser captador de e^- . A Figura 17b mostra a densidade da fotocorrente na direção de redução na presença deste *scavenger* para o eletrodo FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$. Observou-se um

aumento da fotocorrente relacionado ao processo redutivo, indicando que os elétrons formados pela heterojunção são consumidos pelo H_2O_2 , proporcionando um aumento da fotocorrente, e ocorre o aumento da produção de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

Este efeito não é observado em CuWO_4 puro. Isso corrobora o mecanismo exposto anteriormente, de forma que esse semiconductor tem predominância de formação de h^+ . Diante destes resultados, o mecanismo da reação da heterojunção pode ser atribuída ao esquema Z (Figura 18). Os elétrons foto-excitados do CuWO_4 migram para Ag_3PO_4 , enquanto as lacunas se concentram no CuWO_4 banda de valência. As lacunas agora são extintas pela oxidação da espécie. Este último também produz oxigênio que participa da reação do lado Ag_3PO_4 . Ao mesmo tempo, elétrons foto-excitados em Ag_3PO_4 reduzem as moléculas de oxigênio para gerar as espécies de superóxido ou como pode ser observado reduzem o H_2O_2 quando adicionado. Esses radicais superóxido geram novamente vários oxidantes de radicais livres que oxidam as moléculas de nitrito ou diuron, parecido com estudo de Jatav et al. 2022.

Figura 18 - Mecanismo da reação da heterojunção Esquema Z



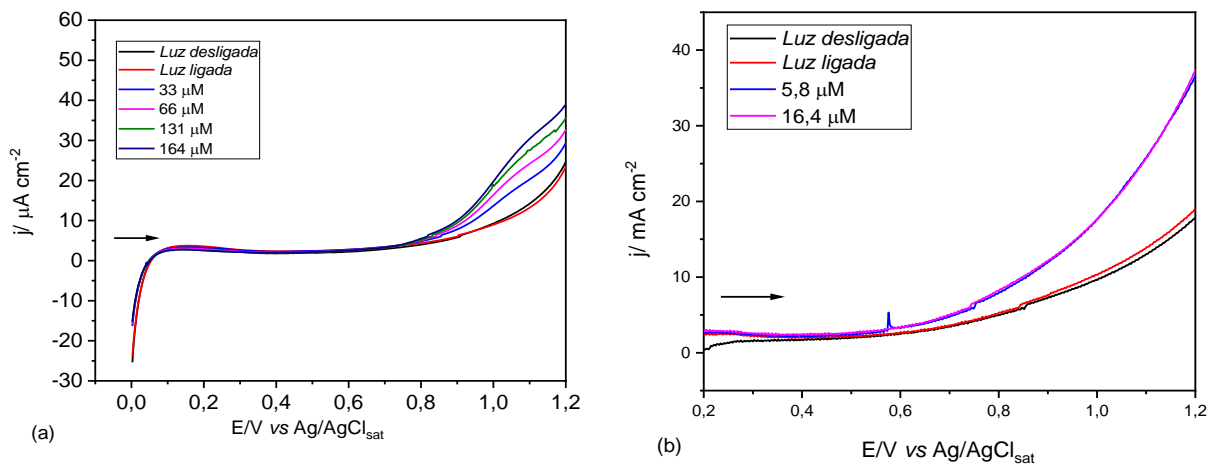
Fonte: O autor

Visando a aplicação dos eletrodos produzidos como fotossensores para a detecção e quantificação de espécies químicas de interesse ambiental e de saúde pública, foram realizadas medições na presença de NO_2^- (Figura 19a) e do pesticida Diuron (Figura 19b). No primeiro caso, a quantificação das espécies de nitrogênio em águas e efluentes torna-se fundamental para

avaliar a contaminação ambiental por compostos que contenham esse elemento e sejam provenientes de fontes antrópicas, como fertilizantes agrícolas e efluentes domésticos e industriais.

O nitrito, em particular, pode estar presente em estações de tratamento de efluentes, sistemas de abastecimento de água e águas naturais. Além disso, é um composto de interesse para a saúde pública, pois é o agente causador da doença da metemoglobina (diminuição da disponibilidade de oxigênio para as células do corpo) e potencial para a formação de compostos cancerígenos (nitrosaminas). Na legislação brasileira, por exemplo, o valor máximo permitido na água é de 1 mg L^{-1} (BRASIL, 2021). O mesmo valor é considerado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (www.epa.gov/).

Figura 19 - Voltamogramas lineares para a) adições de NaNO_2 com eletrodo FTO/ CuWO_4 e b) adições de diuron com eletrodo FTO/ $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$. Eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .



O interessante é que o aumento da concentração de nitrito proporciona um aumento da intensidade da fotocorrente. Portanto, isso pode ser usado como sinal analítico para detecção de íons nitrito sobre eletrodos CuWO_4/FTO e $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{FTO}$. Estudos anteriores mostraram que o íon nitrito pode ser fotocataliticamente oxidado em outros materiais para produzir íons nitrato (HORI, NAKATSU, SUZUKI.,1985). O nitrito é oxidado diretamente por lacunas geradas na superfície da partícula após a separação de carga, evitando assim a recombinação elétron/lacuna, resultando em um aumento da fotocorrente (RIBEIRO et al.,2015).

Mesmo o menor valor de concentração adicionado de nitrito de $33 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($2,29 \times 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$), ocorreu alteração dos valores de fotocorrente, isso demonstra que, de acordo com o

regulamento para nitrito estabelecido pela legislação brasileira e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos o nível máximo de contaminante é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ na água potável (Portaria GM/MS N° 888 de 2021). Com base nessas informações, o sinal obtido pelo eletrodo FTO/CuWO₄ é baixo o suficiente para determinação de íons nitrito em água potável, comprovando que este dispositivo eletroquímico é promissor para ser utilizado em análises ambientais.

Finalmente, o eletrodo FTO/CuWO₄/Ag₃PO₄ foi aplicado na resposta fotoeletroquímica na presença de diuron (Figura 19b). Observou-se que o sinal analítico aumentou à medida que esta espécie eletroativa foi adicionada em solução. Tal composto é considerado emergente uma vez que as questões regulatórias ainda não são efetivas para estabelecer limites em diferentes matrizes ambientais bem como na ecotoxicologia. Assim, esses estudos indicam o potencial tanto do CuWO₄ quanto da heterojunção com o Ag₃PO₄ em aplicações fotoeletroquímicas.

Como é descrito na legislação brasileira o valor máximo permitido de diuron é de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ((Portaria GM/MS N° 888 de 2021). Notou-se que o menor valor de adição de $5,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($1,35 \text{ mg L}^{-1}$) houve a presença de sinal, porém medidas adicionais devem ser feitas para avaliar a potencialidade como sensor.

6 CONCLUSÃO

As sínteses de CuWO_4 foram realizadas com sucesso em diferentes temperaturas de calcinação. Com as três temperaturas utilizadas foi possível obter diferenças nos difratogramas de Raios X, revelando que quanto mais elevada a temperatura mais cristalino é o semicondutor. Com relação à síntese do semicondutor Ag_3PO_4 mesmo utilizando uma síntese relativamente simples e sem tratamento térmico o material obteve uma boa cristalinidade e uniformidade das partículas.

Na formação da heterojunção de $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ obteve-se a vantagem de um valor de energia de *band gap* intermediário em relação ao tungstato de cobre e o fosfato de prata e absorver na luz do visível com o tungstato de cobre.

Com relação aos ensaios de atividades fotocatalíticas os que apresentaram melhor desempenho foram a heterojunção de $\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ e o Ag_3PO_4 , isso demonstra o potencial que pode ser explorado em aplicações fotocatalíticas, em especial as de interesse ambiental, como fotoeletrodegradação de compostos orgânicos emergentes, produção de hidrogênio e redução de CO_2 .

Em referência aos experimentos de fotoeletrocatalise os eletrodos CuWO_4/FTO junto com o *scavenger* de NaNO_2 apresentou potencial para detecção de nitrito, até o seu menor valor de $2,29 \times 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$, menor que valor máximo permitido pela legislação brasileira de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ na água potável mostrando seu potencial para um fotossensor. No que se refere ao eletrodo de $\text{FTO}/\text{CuWO}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ também tem potencial para ser um fotossensor para o diuron mais necessita mais medidas devem ser realizadas. Esse estudo demonstra a sua importância para área de eletroquímica ambiental pelo fato de a capacidade do fotossensor de nitrito atingir valores de detecção menores que os estabelecidos pela legislação brasileira.

REFERÊNCIAS

AHMADI, F.; RAHIMI-NASRABADI, M.; EGHBALI-ARANI, M. The synthesise of CuWO₄ nano particles by a new morphological control method, characterization of its photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 7, p. 5244–5249, 1 abr. 2017a.

AHMADI, F.; RAHIMI-NASRABADI, M.; EGHBALI-ARANI, M. The synthesise of CuWO₄ nano particles by a new morphological control method, characterization of its photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 7, p. 5244–5249, 1 abr. 2017b.

ALJUBOURY, D. A. D. A. et al. Evaluating photo-degradation of COD and TOC in petroleum refinery wastewater by using TiO₂/ZnO photo-catalyst. **Water Science and Technology**, v. 74, n. 6, p. 1312–1325, 1 set. 2016.

ALVES, S. A. et al. Solvent effects on the photoelectrochemical properties of WO₃ and its application as dopamine sensor. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 9, p. 2461–2470, 1 set. 2016.

AMBROŽOVÁ, N. et al. Copper and platinum doped titania for photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 475–487, 1 fev. 2018.

ARABAMERI, A. et al. Fabrication and photocatalytic degradation of reactive blue 19 by CuWO₄, Ag₃PO₄, and CuWO₄-Ag₃PO₄ composites under visible light irradiation. **J. Nanoanalysis**, v. 8, n. 4, 2021.

ASAHI, R. et al. Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. **Chemical Reviews**, , 8 out. 2014.

ATUCHIN, V. V. et al. Electronic Properties of h-WO₃ and CuWO₄ Nanocrystals as Determined from X-ray Spectroscopy and First-Principles Band-Structure Calculations. **International Journal of Applied Physics and Mathematics**, p. 19–23, 2011.

AYABE, S. et al. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. **Applied Catalysis A: General.**, 2003.

AZEVEDO MELLO, F. et al. agrotóxicos: impactos ao meio ambiente e à saúde humana. **COLLOQUIUM VITAE**, v. 11, n. 2, p. 37–46, 1 ago. 2019.

BACCARO, Alexandre L.B. e GUTZ, Ivano G.R. Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Quimica Nova.** , 1 Mar 2018

BALASUBRAMANIAN, P. et al. A Single-Step Electrochemical Preparation of Cadmium Sulfide Anchored ERGO/β-CD Modified Screen-Printed Carbon Electrode for Sensitive and Selective Detection of Nitrite. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 8, p. B690–B696, 2019.

BARZGARI, Z.; ASKARI, S. Z.; GHAZIZADEH, A. Fabrication of nanostructured CuWO₄ for photocatalytic degradation of organic pollutants in aqueous solution. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 4, p. 3293–3298, 1 fev. 2017.

BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; DE BRITO, J. F.; BRUGNERA, M. F.; ZANONI, M. V. B. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. **Electrocatalysis**, 27. set. 2015.

BOUHJAR, F.; MARÍ, B.; BESSAÏS, B. Hydrothermal fabrication and characterization of ZnO/Fe₂O₃ heterojunction devices for hydrogen production. **Journal of Analytical & Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 3, 7 jun. 2018.

CAO, D. et al. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of norfloxacin by an Ag₃PO₄/BiVO₄ electrode with low bias. **Journal of Catalysis**, v. 360, p. 240–249, 1 abr. 2018.

CARDOSO, J. C. et al. The effective role of ascorbic acid in the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ preconcentrated on TiO₂ nanotubes modified by ZIF-8. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 856, 1 jan. 2020.

TARTARI, C.L. **AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DO CHORUME DO ATERRO SANITÁRIO DE NOVO HAMBURGO**. 2003, 11f. Tese (Mestrado em Energia, Ambiente e Materiais) - Universidade Luterana do Brasil Programa de Pós-graduação em Engenharia, 2003.

CHIN, S. et al. Preparation of TiO₂ ultrafine nanopowder with large surface area and its photocatalytic activity for gaseous nitrogen oxides. **Powder Technology**, v. 206, n. 3, p. 306–311, 30 jan. 2011.

CHU, S. et al. Band structure engineering of carbon nitride: In search of a polymer photocatalyst with high photooxidation property. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 5, p. 912–919, 3 maio 2013.

CHUN, H. H. et al. Enhanced Photocatalysis of Graphene and TiO₂ Dual-Coupled Carbon Nanofibers Post-treated at Various Temperatures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 1, p. 45–53, 13 jan. 2016.

COSSUET, T. et al. Polarity-Dependent Growth Rates of Selective Area Grown ZnO Nanorods by Chemical Bath Deposition. **Langmuir**, v. 33, n. 25, p. 6269–6279, 27 jun. 2017.

DAMALAS, C. A.; ELEFTHEROHORINOS, I. G. Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 2011.

DING, W.; WU, X.; LU, Q. Structure and photocatalytic activity of thin-walled CuWO₄ nanotubes: An experimental and DFT study. **Materials Letters**, v. 253, p. 323–326, 15 out. 2019.

FERNÁNDEZ-DOMENE, R. M. et al. Visible-light photoelectrodegradation of diuron on WO₃ nanostructures. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 249–255, 15 nov. 2018.

FIELD, J. A. et al. Diuron Occurrence and Distribution in Soil and Surface and Ground Water Associated with Grass Seed Production, **Journal of Environmental Quality**, 2003.

FRAGA, M. review fungos entomopatogenicos: enzimas, toxinas e fatores que afetam a diversidade, **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.18, n.3, p.335-349, 2016

GAO, S. et al. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. **Nature**, v. 529, n. 7584, p. 68–71, 6 jan. 2016.

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

GODDY, D. C.; ALLEN, D.; HANNAY, S.; et al. The fate of diuron and its metabolites in calcareous sediments-second annual report Bibliographical reference, **British Geological Survey Internal Report**, 2003.

HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, **Chemical Reviews**, v.95, n.1, 1995

HASAN, M. R. et al. A sol-gel derived, copper-doped, titanium dioxide-reduced graphene oxide nanocomposite electrode for the photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol and formic acid. **RSC Advances**, v. 5, n. 95, p. 77803–77813, 7 set. 2015.

HAYES Jr., W.J., Pesticides Studied in Man. **Williams and Wilkins**, 1982.

HE, D. et al. Synergistic effect of TiO₂-CuWO₄ on the photocatalytic degradation of atrazine. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 12, p. 12359–12367, 1 abr. 2019.

HERNÁNDEZ-GÓMEZ, E. et al. Supplementary calcium ameliorates ammonium toxicity by improving water status in agriculturally important species. **AoB Plants**, v. 7, p. 105, 2015.

HODGE, H. C. et al. Oral Toxicity and Metabolism of Diuron (N-(3,4-Dichlorophenyl)-N',N'-dimethylurea) in Rats and Dogs **Fd Cosmet. Toxtcol**, 1967.

HUANG, K. et al. One-step synthesis of Ag₃PO₄/Ag photocatalyst with visible-light photocatalytic activity. **Materials Research**, v. 18, n. 5, p. 939–945, 1 set. 2015.

HUANG, X. et al. Photoelectrochemical properties of ZnO/BiVO₄ nanorod arrays prepared through a facile spin-coating deposition route. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 97, p. 106–111, 1 jul. 2019.

HUNGE, Y. M. et al. Photoelectrocatalytic degradation of phthalic acid using spray deposited stratified WO₃/ZnO thin films under sunlight illumination. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 764–772, 31 out. 2017.

JATAV, N. et al. Experimental and molecular dynamics investigations on Z-scheme visible light Ag₃PO₄/CuWO₄ photocatalysts for antibiotic degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, 1 jun. 2022.

JIANG, L.; YUAN, X.; PAN, Y.; et al. Doping of graphitic carbon nitride for photocatalysis: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2017.

KALANUR, S. S.; HWANG, J. Y.; SEO, H. Facile fabrication of bitter-gourd-shaped copper (II) tungstate thin films for improved photocatalytic water splitting. **Journal of Catalysis**, v. 350, p. 197–202, 2017.

KARTHIKA, A.; KARUPPASAMY, P.; SELVARAJAN, S.; SUGANTHI, A.; RAJARAJAN, M. Electrochemical sensing of nicotine using CuWO₄ decorated reduced graphene oxide immobilized glassy carbon electrode. **Ultrasonics Sonochemistry**, 1. jul. 2019.

KATSUMATA, H. et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A by Ag₃PO₄ under visible light. **Catalysis Communications**, v. 34, p. 30–34, 5 abr. 2013.

KOMTCHOU, S. et al. Removal of atrazine by photoelectrocatalytic process under sunlight using WN-codoped TiO₂ photoanode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 48, n. 12, p. 1353–1361, 1 dez. 2018.

KONTOS, A. I. et al. Nitrogen modified nanostructured titania: Electronic, structural and visible-light photocatalytic properties. **Physica Status Solidi - Rapid Research Letters**, v. 2, n. 2, p. 83–85, 2008.

KUMAR, S.; OJHA, K.; GANGULI, A. K. Interfacial Charge Transfer in Photoelectrochemical Processes. **Advanced Materials Interfaces**, 7. abr. 2017.

KUMARAVEL, A. e CHANDRASEKARAN, M. **Nanosilver/surfactant modified glassy carbon electrode for the sensing of thiamethoxam**. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 174, p. 380–388, Nov 2012.

LARS KIHNBORG AND, B.; GEBERT, E. **Structural Chemistry and Molecular Biology** Los Alamos Scientific Laboratory Reports. [s.l: s.n.].

LETE, Cecilia e colab. Nitrite electrochemical sensing platform based on tin oxide films. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 316, 1 Ago 2020.

LI, Q. et al. Remarkable positive effect of Cd(OH)₂ on CdS semiconductor for visible-light photocatalytic H₂ production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 229, p. 8–14, 5 ago. 2018.

LI, X.; GARLISI, C.; GUAN, Q.; et al. A review of material aspects in developing direct Z-scheme photocatalysts. **Materials Today**, 1. jul. 2021.

LIKODIMOS, V.; DIONYSIOU, D. D.; FALARAS, P. CLEAN WATER: Water detoxification using innovative photocatalysts. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 9, n. 2, p. 87–94, jun. 2010.

LIMA, A. E. B. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuWO₄-palygorskite nanocomposite for enhanced visible photocatalytic response. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 863, 15 maio 2021.

LIU, W. et al. APTES-functionalized thin-walled porous WO₃ nanotubes for highly selective sensing of NO₂ in a polluted environment. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 23, p. 10976–10989, 2018.

LIU, Z. et al. Solvothermal preparation of Bi/Bi₂O₃ nanoparticles on TiO₂ NTs for the enhanced photoelectrocatalytic degradation of pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 815, 30 jan. 2020.

LU, Y. et al. Highly Efficient Recovery of H₂ from Industrial Waste by Sunlight-Driven Photoelectrocatalysis over a ZnS/Bi₂S₃/ZnO Photoelectrode. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 6, p. 7756–7767, 16 fev. 2022.

MAGGI, F. et al. PEST-CHEMGRIDS, global gridded maps of the top 20 crop-specific pesticide application rates from 2015 to 2025. **Scientific Data**, v. 6, n. 1, 1 dez. 2019.

MARCOS SANCHES, S. et al. PESTICIDAS E SEUS RESPECTIVAS RISCOS ASSOCIADOS À CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, jan./dez. 2003

MARIE, M.; MANDAL, S.; MANASREH, O. An electrochemical glucose sensor based on zinc oxide nanorods. **Sensors (Switzerland)**, v. 15, n. 8, p. 18714–18723, 2015.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. **Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. Química Nova** Sociedade Brasileira de Química, , 1 set. 2017.

MOURA, J. P. C. et al. Improved photoelectrocatalytic properties of ZnO/CuWO₄ heterojunction film for RhB degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 401, 1 out. 2020.

OGDEN, J. M. **REVIEW OF SMALL STATIONARY REFORMERS FOR HYDROGEN PRODUCTION**. 2001.

OKAMURA, H.; AOYAMA, I.; ONO, Y.; NISHIDA, T. Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. *Marine Pollution Bulletin*. **Anais**, v. 47, p.59–67, 2003.

ORIMOLADE, B. O. et al. Visible light driven photoelectrocatalysis on a FTO/BiVO₄/BiOI anode for water treatment involving emerging pharmaceutical pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 307, p. 285–292, 1 jun. 2019.

PARK, H. et al. Photoelectrochemical performance of multi-layered BiO_x-TiO₂/Ti electrodes for degradation of phenol and production of molecular hydrogen in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 47–54, 15 abr. 2012.

PARRA-ARROYO, L. et al. Highly hazardous pesticides and related pollutants: Toxicological, regulatory, and analytical aspects. **Science of the Total Environment**, v. 807, 10 fev. 2022.

PILLI, S. K. et al. Cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst modified Mo-doped BiVO₄ photoelectrodes for solar water oxidation. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 12, p. 5028–5034, dez. 2011.

PIRHASHEMI, M.; HABIBI-YANGJEH, A.; RAHIM POURAN, S. Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 25. jun. 2018.

RAIZADA, P. et al. Performance improvement strategies of CuWO₄ photocatalyst for hydrogen generation and pollutant degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 2020.

RASMUSSEN, M.; MINTEER, S. D. Self-powered herbicide biosensor utilizing thylakoid membranes. **Analytical Methods**, v. 5, n. 5, p. 1140–1144, 2013.

RIBEIRO, F. W. P. et al. New application for the BiVO₄ photoanode: A photoelectroanalytical sensor for nitrite. **Electrochemistry Communications**, v. 61, p. 1–4, 1 dez. 2015.

SANTOS, M. S. F. et al. Adsorption of paraquat herbicide on deposits from drinking water networks. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 324–333, 1 ago. 2013.

SEILER, J. P. **HERBICIDAL PHENYLALKYLUREAS AS POSSIBLE MUTAGENS I. MUTAGENICITY TESTS WITH SOME UREA HERBICIDES**. 1978.

SEINFELD, J. H. Urban Air Pollution: State of the Science. **Science**, v. 243, 1989.

SERPONE, N.; EMELINE, A. V. Semiconductor photocatalysis - Past, present, and future outlook. **Journal of Physical Chemistry Letters**, 1. mar. 2012.

SHAMS, N. et al. A promising electrochemical sensor based on Au nanoparticles decorated reduced graphene oxide for selective detection of herbicide diuron in natural waters. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, n. 6, p. 655–666, 1 jun. 2016a.

SHAMS, N. et al. A promising electrochemical sensor based on Au nanoparticles decorated reduced graphene oxide for selective detection of herbicide diuron in natural waters. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 46, n. 6, p. 655–666, 1 jun. 2016b.

THANH TUNG, M. H. et al. Novel direct Z-scheme AgI/N–TiO₂ photocatalyst for removal of polluted tetracycline under visible irradiation. **Ceramics International**, v. 46, n. 5, p. 6012–6021, 1 abr. 2020.

THIRUPPATHI, M. et al. CuWO₄ Nanoparticles: Investigation of Dielectric, Electrochemical Behaviour and Photodegradation of Pharmaceutical Waste. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 19, n. 11, p. 7026–7034, 1 maio 2019.

TIAN, J. et al. Platinum and iridium oxide co-modified TiO₂ nanotubes array based photoelectrochemical sensors for glutathione. **Nanomaterials**, v. 10, n. 3, 1 mar. 2020.

TRENCZEK-ZAJAC, A.; SYNOWIEC, M.; ZAKRZEWSKA, K.; et al. Scavenger-Supported Photocatalytic Evidence of an Extended Type I Electronic Structure of the

TiO₂@Fe₂O₃Interface. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 33, p. 38255–38269, 2022.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, 1997.

VODOP, K.-D.; MUSCAT, A.; BEYERSDORF, J. ENTRAPMENT OF MICROBIAL CELLS WITHIN POLYURETHANE HYDROGEL BEADS WITH THE ADVANTAGE OF LOW TOXICITY. **BIOTECHNOLOGY TECHNIQUES**, v. 6, n. 6, 1992.

WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, 7. ago. 2014.

WANG, L. et al. A photoelectrochemical sensor for highly sensitive detection of glucose based on Au–NiO_{1-x} hybrid nanowires. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 304, 1 fev. 2020.

WANG, S. et al. Novel Ag₃PO₄/boron-carbon-nitrogen photocatalyst for highly efficient degradation of organic pollutants under visible-light irradiation. **Journal of Environmental Management**, v. 292, 15 ago. 2021.

XIAO, W. et al. Chitosan-based molecularly imprinted photoelectric sensor with ZnO/Bi₂O₃/Bi₂S₃ sensing layer for thiamethoxam determination. **Microchimica Acta**, v. 189, n. 7, 1 jul. 2022.

XIE, S. et al. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. **Chemical Communications**, v. 52, n. 1, p. 35–59, 2016.

XU, J. et al. Carbon Dioxide Electroreduction into Syngas Boosted by a Partially Delocalized Charge in Molybdenum Sulfide Selenide Alloy Monolayers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 31, p. 9121–9125, 24 jul. 2017.

XU, L. et al. Enhanced photocatalytic performance of porous ZnO thin films by CuO nanoparticles surface modification. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 248, 1 set. 2019.

XU, Q.; ZHANG, L.; YU, J.; et al. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. **Materials Today**, 1. dez. 2018.

YANG, J. et al. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1900–1909, 20 ago. 2013.

ZAREI, E.; OJANI, R. Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 1. fev. 2017.

ZHANG, H.; CHEN, G.; BAHNEMANN, D. W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 29, p. 5089–5121, 7 ago. 2009.

ZHANG, Y. et al. Enhancing hydrogen evolution by photoelectrocatalysis of water splitting over a CdS flowers-loaded TiO₂ nanotube array film on the Ti foil substrate. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 17606–17613, 1 ago. 2020.

ZHU, Zhihong e colab. Electrochemical detection of dopamine on a Ni/Al layered double hydroxide modified carbon ionic liquid electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 151, n. 1, p. 146–152, 26 Nov 2010.