

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE
MOXIFLOXACINA SOBRE HETEROJUNÇÃO DE
ESQUEMA Z DIRETO DE $\text{CuWO}_4|\text{TiO}_2$**

RAYZA BORBA DE LIMA

ORIENTADOR: PROF. DR. GERALDO EDUARDO DA LUZ JÚNIOR

COORIENTADORA: DRA. ALINE ESTEFANY BRANDÃO LIMA

Teresina – PI

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE
MOXIFLOXACINA SOBRE HETEROJUNÇÃO DE
ESQUEMA Z DIRETO DE $\text{CuWO}_4/\text{TiO}_2$**

RAYZA BORBA DE LIMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior
Coorientadora: Dra. Aline Estefany Brandão Lima

Teresina – PI

2024

L732d Lima, Rayza Borba de.

Degradação fotoeletrocatalítica de moxifloxacina sobre heterojunção de esquema Z direto de $\text{CuWO}_4/\text{TiO}_2$ / Rayza Borba de Lima. - 2024.
79 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do Piauí – UESPI, Programa de Pós- Graduação em Química - PPGQ, Mestrado em Química, *Campus Poeta* Torquato Neto, Teresina - PI, 2024.

“Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior.”

“Coorientadora: Profª. Dra. Aline Estefany Brandão Lima.”

1. Semicondutores. 2. Tratamento de água poluída. 3. Poluente emergente. 4. Antibiótico. 5. Processo de oxidação avançado. I. Título.

CDD: 540


DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE MOXIFLOXACINA SOBRE HETEROJUNÇÃO DE ESQUEMA Z DIRETO DE $\text{CuWO}_4/\text{TiO}_2$

RAYZA BORBA DE LIMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.


Aprovada em 20 de junho de 2024.

Membros da Banca:

Documento assinado digitalmente
 **GERALDO EDUARDO DA LUZ JÚNIOR**
Data: 09/07/2024 15:26:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

(Presidente da Banca – UESPI)

Documento assinado digitalmente
 **ALINE ESTEFANY BRANDAO LIMA**
Data: 09/07/2024 14:48:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Dra. Aline Estefany Brandão Lima

(Membro Titular – UESPI)

Documento assinado digitalmente
 **TIAGO PINHEIRO BRAGA**
Data: 26/06/2024 08:47:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga

(Membro Titular – UFRN)

Documento assinado digitalmente
 **EVERSON THIAGO SANTOS GERONCIO DA SILVA**
Data: 09/07/2024 15:00:39-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Everson Thiago Santos Gerônimo da Silva

(Membro Titular – UFPI/UESPI)

Prof. Dr. Roosevelt Delano de Sousa Bezerra

(Membro Suplente – IFPI)

Teresina – PI

2024

À Deus Pai, que além de seu amor infinito, me fortalece e me cerca de pessoas que contribuem diariamente para o meu crescimento: família, professores e amigos queridos.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Ao meu Senhor e Deus pelo sustento e capacitação.
- ❖ Aos meus pais (Lúcia e Reginaldo) e irmãos (Raila e Rivaldo) por todo apoio na realização deste sonho. Estendo os agradecimentos à minha professora de Química do ensino médio, Vitória Jardenia, que se tornou uma amiga forte e fiel motivadora na carreira acadêmica.
- ❖ Ao meu orientador, Prof. Dr. Geraldo Luz, pela disponibilidade, estímulo permanente, e pelo aconselhamento assertivo, nos quais contribuíram para aumentar o desafio e alcançar profundidade e clareza na pesquisa.
- ❖ À minha coorientadora, Dra. Aline Lima, pelo tempo dedicado e parceria, e ao Prof. Dr. Reginaldo Santos por promover discussões construtivas na realização deste trabalho.
- ❖ À Universidade Estadual do Piauí (UESPI) pela bolsa de pesquisa e financiamento concedidos, e por todo suporte para a realização das atividades laboratoriais, aulas e estágio à docência.
- ❖ Aos meus amigos queridos, Rejane Silva e Francisco de Assis por serem meu suporte nesta universidade, por promoverem discussões científicas, por me transmitirem segurança e acalento nas horas amargas.
- ❖ Aos meus amigos e parceiros fortes do laboratório GErATEC-GrEEN&TeC da UESPI. De forma muito especial: Sâmia Dantas, Aline Aparecida, Gabriel Sales, Joseíta Santos, Gilson Santos, João Paulo, Jakeline Santos, João Filho, Antônio Gabriel, Renato Pereira, Marcelo Lopes, Gleidson Thiago, Tália Sousa e muitos outros.
- ❖ À Ana Gabriele por todo suporte nas caracterizações de XPS, MEV e EDX nos laboratórios do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF) – UFSCar e *Laboratory of Nanomaterials and Advanced Ceramics* (NaCA) – IFSC-USP e consequentemente, aos professores Dr. Valmor Mastelaro, Dra. Maria Inês Bernardi e Dr. Elson Longo.
- ❖ Ao técnico Luciano Lima da Universidade Federal do Piauí (UFPI) pela caracterização de DRX.

*“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas,
mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma
humana.”*

(Carl Gustav Jung)

RESUMO

LIMA, R. B. **Degradação fotoeletrocatalítica de moxifloxacina sobre heterojunção de esquema Z direto de CuWO₄/TiO₂**. 2024. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Semicondutores de CuWO₄ e TiO₂ foram sintetizados, respectivamente, pelos métodos de eletrodeposição e sol-gel, e suportados em substrato condutor transparente (óxido de estanho dopado com flúor – FTO) visando a formação de heterojunções para serem utilizadas na degradação da moxifloxacina (MOX) sob irradiação policromática. Os materiais individuais e as heterojunções foram sistematicamente caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), confirmando a formação das heterojunções a partir dos materiais puros. A densidade de fotocorrente, obtida a partir da técnica de voltametria de varredura linear (LSV), indicou valores de 2,19, 18,28, 17,54 e 8,28 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (0,7 V vs. Ag/AgCl) para os filmes FTO|TiO₂, FTO|CuWO₄, FTO|CuWO₄|TiO₂ e FTO|TiO₂|CuWO₄, respectivamente. Dessa forma, caracterizações eletroquímicas indicaram maior fotocorrente e melhor transporte de carga para a heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂ quando comparada a heterojunção inversa. Com isso, a atividade fotocatalítica da heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂ foi investigada para degradação de MOX, na qual uma taxa de 54,4% de degradação empregando a configuração fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE) foi alcançada. Essa heterojunção indicou uma eficiência de aproximadamente 2,5 vezes maior do que a obtida pelos eletrodos formados a partir dos filmes puros. Estudos de sequestradores de radicais mostraram que os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) são as principais espécies responsáveis pelo processo de oxidação da MOX. Por fim, os resultados obtidos a partir das análises de XPS, capturadores de radicais, atividades fotoeletrocatalítica e fotoeletroquímica indicaram um mecanismo de transferência de carga associado a um esquema Z direto, promovendo eficiente separação de cargas fotogeradas e considerável atividade fotocatalítica. Além disso, o filme FTO|CuWO₄|TiO₂ mostrou-se promissor para a degradação de poluentes orgânicos.

Palavras-chave: Semicondutores. Tratamento de água poluída. Poluente emergente. Antibiótico. Processo de oxidação avançado.

ABSTRACT

CuWO₄ and TiO₂ semiconductors were synthesized, respectively, by electrodeposition and sol-gel methods, and supported on a transparent conductive substrate (fluorine-doped tin oxide – FTO) aiming at the formation of heterojunctions to be used in the degradation of moxifloxacin (MOX) under polychromatic irradiation. The individual materials and heterojunctions were systematically characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-rays spectroscopy (EDX), confirming the formation of the heterojunctions from pure materials. The photocurrent density, obtained from the linear sweep voltammetry (LSV) technique, indicated values of 2.19, 18.28, 17.54 and 8.28 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (0.7 V vs. Ag/AgCl) for the FTO|TiO₂, FTO|CuWO₄, FTO|CuWO₄|TiO₂ and FTO|TiO₂|CuWO₄ films, respectively. Thus, electrochemical characterizations indicated higher photocurrent and better charge transport for the FTO|CuWO₄|TiO₂ heterojunction when compared to the inverse heterojunction. With this, the photocatalytic activity of the FTO|CuWO₄|TiO₂ heterojunction was investigated for MOX degradation, in which a degradation rate of 54.4% employing the configuration of electrochemically assisted heterogeneous photocatalysis (EHP) was achieved. This heterojunction indicated an efficiency approximately 2.5 times greater than that obtained by electrodes formed from pure films. Studies of radical scavengers have shown that hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) are the main species responsible for the MOX oxidation process. Finally, the results obtained from XPS analysis, radical scavenging, photoelectrocatalytic and photoelectrochemical activities indicated a charge transfer mechanism associated with a direct Z-scheme, promoting efficient separation of photogenerated charges and considerable photocatalytic activity. Furthermore, the FTO|CuWO₄|TiO₂ film shows promise for the degradation of organic pollutants.

Keywords: Semiconductors. Polluted water treatment. Emerging pollutant. Antibiotic. Advanced oxidation process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura da moxifloxacina.....	23
Figura 2.2. Processo de fotocatalise heterogênea.....	25
Figura 2.3. Mecanismo do sistema de fotoeletrocatalise.....	26
Figura 2.4. Representação do equilíbrio na interface entre eletrodo/eletrólito na condição de banda plana e encurvamento ascendente das bandas no semicondutor tipo n (fotoanodo).....	27
Figura 2.5. Estrutura cristalina do CuWO_4	28
Figura 2.6. Estruturas cristalinas do TiO_2 (a) anatase, (b) rutila e (c) brookita.....	29
Figura 2.7. Tipos de heterojunções convencionais (a) tipo I, (b) tipo II e (c) tipo III.....	30
Figura 2.8. Representação do esquema Z (a) estado líquido, (b) estado sólido e (c) direto.....	31
Figura 2.9. Esquema de representação da heterojunção do esquema S (a) antes do contato, (b) após o contato e (c) processo de transferência de cargas fotogeradas.....	33
Figura 3.1. Representação esquemática de preparo dos fotoanodos (a) TiO_2 , (b) CuWO_4 e (c) heterojunções.....	35
Figura 4.1. Voltamogramas de deposição eletroquímica de $0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ e $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$ (pH 1,1) em vidro-FTO a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}	40
Figura 4.2. Estudo do efeito do contra eletrodo no processo de eletrodeposição.....	41
Figura 4.3. Influência do número de ciclos na eletrodeposição $0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ e $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$	42

Figura 4.4. Padrões de DRX para os filmes FTO CuWO ₄ , FTO TiO ₂ , FTO CuWO ₄ TiO ₂ e FTO TiO ₂ CuWO ₄ com cartões cristalográficos ICSD n° 16009 para estrutura de CuWO ₄ e para TiO ₂ o ICSD n° 202243 para anatase, ICSD n° 31322 para rutila, ICSD n° 15328 para brookita	43
Figura 4.5. Refinamento Rietveld do filme FTO CuWO ₄ tratado termicamente a 500 °C.....	44
Figura 4.6. Refinamento Rietveld da amostra de TiO ₂ tratada termicamente a 500 °C.....	46
Figura 4.7. Espectros <i>survey</i> de XPS de FTO TiO ₂ , FTO CuWO ₄ , FTO TiO ₂ CuWO ₄ e FTO CuWO ₄ TiO ₂	48
Figura 4.8. Espectros de XPS de alta resolução de (a) Cu 2 <i>p</i> , (b) W 4 <i>f</i> , (c) O 1 <i>s</i> e (d) Ti 2 <i>p</i>	49
Figura. 4.9. Imagens de MEV de (a) FTO CuWO ₄ , (b) FTO TiO ₂ , (c) FTO TiO ₂ CuWO ₄ e (d) FTO CuWO ₄ TiO ₂ ; espectros de EDX e mapeamento da distribuição dos átomos nos filmes de (e-f) FTO CuWO ₄ TiO ₂ e (g-h) FTO TiO ₂ CuWO ₄	51
Figura 4.10. Curvas de transmitância UV-vis dos filmes FTO CuWO ₄ e FTO TiO ₂	52
Figura 4.11. Energia de banda proibida estimada pelo método Wood-Tauc considerando transição indireta para (a) FTO CuWO ₄ e transição direta para (b) FTO TiO ₂	53
Figura 4.12. Curvas de cronopotenciometria dos filmes FTO CuWO ₄ , FTO TiO ₂ , FTO TiO ₂ CuWO ₄ e FTO CuWO ₄ TiO ₂ no intervalo escuro-claro-escuro sob condição de potencial de circuito aberto (corrente zero).....	54
Figura 4.13. (a) Curvas LSV sob iluminação com interrupção de luz (2 mV s ⁻¹) e (b) gráficos de Nyquist sob iluminação para filmes puros e heterojunções.....	55
Figura 4.14. (a) Gráficos de Mott-Schottky dos filmes FTO CuWO ₄ e FTO TiO ₂ sob condições de escuro e (b) diagrama proposto para o processo de separação e transporte de cargas para heterojunções.....	57

Figura 4.15. (a) Curvas de CA com luz cortada de 300s ligada/desligada a 0,7 V vs. Ag/AgCl (inserção: ampliação da curva de fotocorrente transitória para filme FTO|CuWO₄), (b) gráfico ln(R) versus tempo para FTO|CuWO₄, FTO|CuWO₄|TiO₂ e FTO|TiO₂|CuWO₄ e (c) curvas de densidade de fotocorrente-tempo em potencial aplicado de 0,7 V vs. Ag/AgCl durante 4 h para todos os fotoanodos.....59

Figura 4.16. (a) Eficiência de degradação de MOX em solução aquosa sob irradiação policromática via fotólise, FH e FHE usando filmes FTO|CuWO₄, FTO|TiO₂, FTO|CuWO₄|TiO₂ e FTO|TiO₂|CuWO₄ (inserção: espectro de absorção durante a degradação de MOX utilizando FHE|CuWO₄|TiO₂), (b) cinética para degradação de MOX reação de pseudo-primeira ordem, (c) reúso do filme FTO|CuWO₄|TiO₂ e (d) efeito de sequestradores de radicais na fotodegradação de MOX em FTO|CuWO₄|TiO₂ sob irradiação policromática...61

Figura 4.17. (a) Voltamograma cíclico (20 mV s⁻¹) usando o filme FTO|CuWO₄|TiO₂ sem iluminação, com eletrólito suporte de Na₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹ contendo MOX na concentração de 1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ (inserção: espectro de absorção máximo da MOX) e (b) diagrama de energia considerando a BV e a BC dos filmes de CuWO₄ e TiO₂ e o HOMO e LUMO da MOX.....63

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Coordenadas atômicas fracionárias, parâmetros estruturais e índices de confiabilidade do filme FTO|CuWO₄.....44

Tabela 4.2. Parâmetros de célula obtidos pelo método quantitativo de fase/método Rietveld para as amostras de CuWO₄ e TiO₂.....44

Tabela 4.3. Coordenadas atômicas fracionárias, parâmetros de estrutura e índices de confiabilidade das fases anatase, rutila e brookita presentes na amostra.....46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

E_{bg} – Energia de banda proibida

E_{fb} – Potencial de banda plana

e^- – Elétron

h^+ – Buraco

Ag/AgCl – Prata/cloreto de prata

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CA – Cronoamperometria

CP – Cronopotenciometria

CuWO₄ – Tungstato de sódio

DRX – Difração de raios X

E_{BC} – Potencial de banda de condução

EDX – *Energy-dispersive X-rays spectroscopy* (espectroscopia de energia dispersiva de raios X)

E_F - Potencial de Fermi

EIS – *Electrochemical impedance spectroscopy* (espectroscopia de impedância eletroquímica)

EL – Energia de ligação

ETA – Estações de tratamento de água

eV – Elétron-volts

FH – Fotocatálise heterogênea

FHE – Fotocatálise heterogênea eletroquimicamente assistida

F-I – Fotocatalisador I

F-II – Fotocatalisador II

FO – Fotocatalisador de oxidação

FR – Fotocatalisador de redução

FTO – Dióxido de estanho dopado com flúor

HOMO – *Highest occupation molecular orbital* (maior orbital molecular ocupado)

ICSD - *Inorganic crystal structure data* (dados de estrutura cristalina inorgânica)

IPA – Álcool isopropílico

LSV - *Linear sweep voltammetry* (voltametria de varredura linear)

LUMO – *Lowest unoccupation molecular orbital* (menor orbital molecular desocupado)

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

MOX – Moxifloxacina

pH – Potencial hidrogeniônico

POAs – Processos oxidativos avançados

Pt – Platina

RHE – *Reversible hydrogen electrode* (eletrodo reversível de hidrogênio)

SA – Semicondutor A

SB – Semicondutor B

TiO₂ – Dióxido de titânio

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta visível

VC – Voltametria cíclica

vs. – Versus

XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy* (espectroscopia de fotoelétrons de raios X)

λ – Comprimento de onda

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivos	20
1.1.1 Geral	20
1.1.2 Específicos	20
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
2.1 Poluentes emergentes.....	21
2.1.1 Antibióticos	21
2.1.2 Moxifloxacina	22
2.2 Tratamento de efluentes.....	23
2.2.1 Processos oxidativos avançados.....	24
2.2.2 Fotocatálise heterogênea	24
2.2.3 Fotoeletrocatalise heterogênea	25
2.2.4 CuWO_4	27
2.2.5 TiO_2	28
2.3 Heterojunções entre semicondutores	29
2.3.1 Heterojunção convencional	30
2.3.2 Heterojunção do esquema Z.....	30
2.3.3 Heterojunção do esquema S	32
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	34
3.1 Materiais e Reagentes	34
3.2 Procedimentos experimentais	34
3.2.1 Síntese e preparo de fotoanodo de TiO_2	34
3.2.2 Fotoanodo de CuWO_4	36
3.2.3 Preparo das heterojunções.....	36
3.3 Caracterizações	37
3.3.1 Morfológica, estrutural e composição elementar	37
3.3.2 Energia de banda proibida.....	38
3.3.3 Propriedades fotoeletroquímicas	38
3.3.4 Testes fotoeletrocatalíticos.....	39
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

4.1 Otimização dos parâmetros na eletrodeposição dos precursores de CuWO_4	40
4.2 Caracterização estrutural.....	42
4.3 Análise por XPS.....	47
4.4 Análises por MEV e EDX	50
4.5 Caracterização óptica.....	52
4.6 Caracterização fotoeletroquímica	53
4.7 Atividade fotocatalítica.....	60
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS	66

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Dentre os poluentes orgânicos encontrados nos sistemas aquáticos, os mais investigados são os anti-inflamatórios, hormônios femininos e antibióticos ^[1]. Os antibióticos, como poluentes nos sistemas aquáticos, causam preocupação devido a geração de bactérias resistentes aos medicamentos, as chamadas superbactérias ^[2]. A moxifloxacina (MOX) é um antibiótico pertencente à classe das fluoroquinolonas, assim como a levofloxacina, ciprofloxacina, norfloxacina, etc. ^[3]. A remoção ou mineralização completa destes compostos farmacêuticos não ocorre de maneira efetiva por meio dos sistemas convencionais de tratamento de água, os quais incluem os sistemas físico-químicos e biológicos ^[4]. Sendo necessário, portanto, a utilização de tecnologias mais avançadas.

Nesse sentido, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo amplamente aplicados no tratamento de diferentes tipos de águas residuais, de forma que as espécies reativas de oxigênio conseguem degradar poluentes orgânicos recalcitrantes e remover certos poluentes inorgânicos ^[5]. Além disso, os POAs fotoquímicos oferecem a possibilidade de utilizar a energia solar, fonte de luz naturalmente disponível e renovável, para ativar semicondutores que funcionam como fotocatalisadores em reações de remediação ambiental ^[6].

Nos últimos anos, o tungstato de cobre (CuWO_4) surgiu como um semicondutor de óxido colorido robusto e promissor para estudos de fotocatalise. Este material possui energia de banda proibida (E_{bg}) entre 2,2 e 2,4 eV, apresentando ampla faixa de absorção de luz visível ^[7, 8]. Outra vantagem, que torna o CuWO_4 atraente para estudos fotocatalíticos, é sua relativa estabilidade química em uma ampla faixa de pH ^[9]. Por outro lado, este semicondutor possui baixa mobilidade de portadores de carga e alta taxa de recombinação de carga fotogerada ^[10] e, portanto, sua eficiência para algumas aplicações ainda é considerada baixa.

Devido a isso, modificações no semicondutor, com o intuito de diminuir a recombinação de cargas fotogeradas, são empregadas de diversas formas, com destaque para a modificação da superfície do óxido por nanopartículas metálicas ^[11, 12], combinação de estruturas para formar compósitos ^[13, 14], ou deposição sucessiva de filmes semicondutores para formar homo ou heterojunções ^[15–17]. Vários estudos ^[18–20] demonstraram o desempenho fotocatalítico

aprimorado do CuWO_4 quando combinado com outros materiais semicondutores para formar heterojunções^[21–23]. Por exemplo, Cui *et al.* (2022) relataram que a construção da heterojunção $\text{CuWO}_4|\text{CuS}$ proporcionou um aumento da área superficial específica, o que contribuiu para a separação eficiente de elétrons e buracos, e potencializou a degradação fotocatalítica da rodaminas B^[21]. Além disso, Luo *et al.* (2022) prepararam uma heterojunção magnética de ZnFe_2O_4 baseada no esquema Z, na qual exibiu fotoatividade superior na degradação da tetraciclina^[22]. Essa heterojunção melhorou a capacidade de adsorção e promoveu a separação eficiente dos portadores de cargas.

Entre os diferentes tipos de óxidos, o dióxido de titânio (TiO_2) ainda é o material semicondutor mais investigado devido à sua excelente estabilidade química. Os estudos de Fujishima e Honda em 1972^[24] desencadearam muitas outras pesquisas com óxidos semicondutores por meio da fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 como material fotoabsorvente. Além da ótima estabilidade química, o TiO_2 também apresenta baixa toxicidade e boa atividade catalítica^[25, 26]. Entretanto, o TiO_2 tem a desvantagem de ser fotoativado apenas sob luz ultravioleta (UV), fato que limita sua aplicação sob irradiação solar^[27]. Desta forma, assim como discutido para o CuWO_4 , várias estratégias têm sido implementadas para melhorar suas propriedades ópticas e fotocatalíticas. No caso do TiO_2 , expandindo sua região de absorção para o visível, por exemplo^[28, 29].

Considerando as características abordadas anteriormente para esses materiais, a combinação desses dois semicondutores a fim de obter uma heterojunção com boas propriedades fotocatalíticas torna-se interessante. Em geral, ambos os semicondutores já foram investigados separadamente e de forma combinada para aplicações fotocatalíticas^[20, 30, 31]. Esses semicondutores mostraram sinergismo devido à formação de esquema Z ou esquema S, adequado para a fotooxidação de poluentes orgânicos^[32–35].

No entanto, heterojunções entre CuWO_4 e TiO_2 suportadas em substrato condutor (FTO - óxido de estanho dopado com flúor), sob ordem de deposição de camadas diferentes ainda é uma novidade para esse campo de estudo. Trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa (GrEEN&TeC) mostram que a posição relativa dos potenciais da banda de condução (BC) e banda de valência (BV) de cada semicondutor na heterojunção pode afetar diretamente suas propriedades fotoeletroquímicas e fotocatalíticas^[8, 17, 36–38]. Em concordância com isso, construir heterojunções em ordem de deposições diferentes (na forma de filme) com o intuito de avaliar uma potencial atividade fotoeletrocatalítica, investigar as propriedades em suas formas de conformações ($\text{FTO}|\text{CuWO}_4|\text{TiO}_2$ e $\text{FTO}|\text{TiO}_2|\text{CuWO}_4$) e compará-las entre si é bastante promissor para promover um fotocatalisador satisfatório em aplicações ambientais.

Estudos fotoeletrocatalíticos demonstraram que em condições de polarização (aplicação de potencial externo), os filmes semicondutores apresentam maior eficiência para a oxidação de poluentes orgânicos [38, 39]. Desta forma, no presente estudo, os semicondutores CuWO_4 e TiO_2 foram suportados em substrato condutor transparente (vidro-FTO) como filme em duas configurações, rotuladas como $\text{FTO}|\text{CuWO}_4|\text{TiO}_2$ e $\text{FTO}|\text{TiO}_2|\text{CuWO}_4$. As propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas desses materiais foram investigadas e comparadas com os respectivos filmes puros. O desempenho fotocatalítico de cada amostra foi investigado a partir da degradação da MOX sob irradiação policromática. Além disso, durante a realização desse trabalho, não foram encontrados estudos de degradação da MOX utilizando a heterojunção entre CuWO_4 e TiO_2 .

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Degradar o antibiótico moxifloxacina por meio de processo fotocatalítico assistido eletroquimicamente, realizado sobre filme heterojunção de $\text{CuWO}_4|\text{TiO}_2$ irradiada com luz policromática.

1.1.2 Específicos

- Sintetizar fotoanodos de CuWO_4 por meio do método de eletrodeposição.
- Sintetizar TiO_2 pelo método sol-gel e preparar fotoanodos pelo método de *drop-casting*.
- Preparar heterojunções de CuWO_4 e TiO_2 com bicamadas em ordem de deposição diferentes.
- Investigar as propriedades estruturais, elementares, morfológicas, ópticas e fotoeletroquímicas dos filmes puros e de suas heterojunções.
- Avaliar as propriedades fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas dos filmes na degradação de MOX com irradiação policromática.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Poluentes emergentes

A água é uma fonte natural, escassa, indispensável e essencial para a preservação da vida humana e para sustentabilidade ambiental. Contudo, poluentes e resíduos descarregados de diferentes fontes estão deteriorando os recursos hídricos disponíveis de maneira alarmante ^[40]. Os poluentes hídricos emergentes são definidos como um grupo de produtos químicos que ainda não estão registrados pelas autoridades reguladoras de descarga ^[41]. Desta forma, seus efeitos adversos à saúde não são totalmente conhecidos.

A principal fonte identificadora destes poluentes emergentes são as estações de tratamento de águas residuárias (ETA), nas quais realizam a coleta dos descartes de residências, indústrias, hospitais, clínicas veterinárias e farmácias ^[42]. Dentre estes poluentes se encontram os produtos químicos farmacêuticos ativos, produtos de cuidados pessoais, pesticidas, produtos orgânicos industriais, hormônios, entre outros ^[43]. Os medicamentos sintéticos são moléculas que pertencem a uma classe de micropoluentes emergentes, que mesmo em pequenas concentrações, como ng/L e µg/L, podem causar efeitos indesejáveis em organismos terrestres e aquáticos ^[44, 45].

As águas contaminadas por produtos farmacêuticos apresentam diferentes propriedades físicas, como pH, demanda biológica, demanda química de oxigênio, carbono orgânico total, sólidos totais dissolvidos e sólidos suspensos totais ^[46]. Diante dessas características físico-químicas, da composição do esgoto e da eficácia dos métodos de tratamento, é necessário um protocolo de remoção abrangente ^[47].

2.1.1 Antibióticos

Os antibióticos são produtos químicos que possuem benefícios medicinais relevantes, os quais podem destruir ou prevenir o crescimento de bactérias e, além disso, são empregados para tratar infecções bacterianas ^[48]. De modo geral, os antibióticos revolucionaram o campo da medicina, pois são essenciais no tratamento de doenças transmissíveis, no transplante de

órgãos e no combate e tratamento de doenças infecciosas ^[49]. As bactérias são denominadas resistentes aos medicamentos quando perdem a inibição por determinado antibiótico. Estudos recentes mostram que com a pandemia da COVID-19 o consumo de medicamentos tornou-se mais frequente e, com isso, bactérias resistentes a antibióticos também se tornaram recorrentes, implicando na geração de novos medicamentos para combatê-las ^[50, 51].

Segundo Sharma e colaboradores (2021), os principais fatores que impulsionam a resistência aos antibióticos diz respeito ao consumo desnecessário de medicamentos em larga escala, prescrição de combinações de doses fixas de antibióticos mesmo sem o conhecimento de uma vantagem comprovada, automedicação, acesso a antibióticos sem receita médica, uso excessivo de antibióticos em animais para alimentação, instalações de saneamento ambiental precárias e poluição da indústria farmacêutica ^[52].

Geralmente, após o consumo de produtos farmacêuticos, os agentes ativos e seus metabólitos, os quais não são totalmente metabolizados e absorvidos pelo corpo humano ou animal, são excretados e inseridos no meio ambiente por diversas formas, incluindo descargas hospitalares, domésticas, fluxo de medicamentos veterinários, descarte direto de águas residuárias da pecuária e fabricantes inadequados ^[53, 54]. Além disso, o descarte inadequado de antibióticos indesejados ou vencidos, despejados em aterros sanitários ou na rede de esgoto, são pontos de contaminação significativos, posto que podem seguir o destino para rios e mares, próprios do consumo de seres vivos ^[55]. Desta forma, a presença de antibióticos em sistemas aquáticos promove a proliferação de bactérias resistentes à estes medicamentos.

2.1.2 Moxifloxacina

A moxifloxacina (MOX) ou ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-1,4-di-hidro-4-oxo-7-(octahidropirrolo[3,4-b]piridina)-8-metoxi-quinolina-3-carboxílico, como pode ser visto na Figura 2.1, é um antibiótico conhecido por sua atividade melhorada contra bactérias gram-positivas, principalmente contra cepas da *Streptococcus pneumoniae* sensíveis e resistentes à penicilina ^[56]. Este antibiótico apresenta amplas propriedades antimicrobianas e farmacocinética desejáveis ^[57].

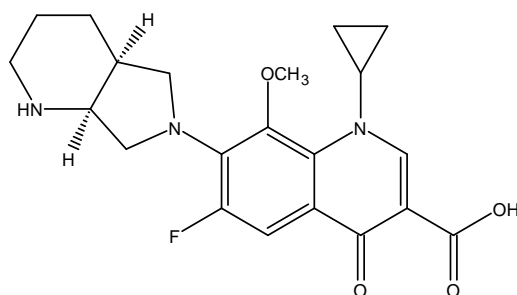


Figura 2.1. Estrutura da moxifloxacina

As propriedades únicas do átomo de flúor, como a elevada eletronegatividade e a capacidade de criar ligações carbono-flúor (C-F) extremamente fortes e altamente polarizadas, conferem às moléculas orgânicas características particulares que as tornam comercialmente atrativas, mas também as transformam em compostos altamente recalcitrantes, com baixa suscetibilidade à degradação microbiana ^[58]. Devido as características farmacocinéticas, maior estabilidade metabólica e menor toxicidade, muitos produtos farmacêuticos fluorados tornaram-se disponíveis no mercado da saúde ^[59].

As fluoroquinolonas (FQs) constituem a quarta maior classe de antibióticos utilizados na medicina humana e veterinária para o tratamento de infecções bacterianas graves ^[60]. Além disso, a MOX apresenta potente atividade contra patógenos respiratórios, e é aprovada como uma alternativa aos β -lactâmicos e macrolídeos para o tratamento de sinusite bacteriana aguda e infecções do trato respiratório inferior ^[61].

Um estudo realizado por Jia e colaboradores ^[62], desenvolveu um método de análise de dezenove antibióticos quinolônicos e FQs em amostras de lodo, investigando a ocorrência e o destino em estações de tratamento de esgoto. Os compostos encontrados incluem, ofloxacina, fleroxacina, norfloxacina, gatifloxacina, ciprofloxacina, ácido pipemídico e dentre outros, a MOX. As concentrações totais de FQs foram 2573 ± 241 ng/L, 1013 ± 218 ng/L e $18,4 \pm 0,9$ mg/kg em esgoto bruto, efluente secundário e lodo, respectivamente. Eles indicaram que as eficiências médias de remoção de FQs nas ETAs foram de 56 a 75 %, exceto para medicamentos da nova geração, como a MOX ($40 \pm 5\%$) e gatifloxacino ($43 \pm 13\%$).

2.2 Tratamento de efluentes

A liberação de efluentes tratados de forma ineficaz pode impor uma série de ameaças ao solo, às culturas, à biota e aos seres humanos ^[63]. A maioria dos poluentes emergentes são frequentemente considerados persistentes e de natureza cancerígena, onde a exposição a longo prazo pode criar impactos adversos à saúde de humanos e animais ^[64].

As tecnologias convencionais, como adsorção, biodegradação, incineração, cloração e osmose reversa, que simplesmente transferem os poluentes de uma fase para outra, resultam em poluições secundárias, afetadas pela toxicidade dos poluentes e exigem altos custos operacionais ^[65]. Portanto, há uma necessidade significativa de investigar estes poluentes, a fim de identificar e desenvolver uma abordagem de purificação sustentável para remediação ambiental ^[66].

2.2.1 Processos oxidativos avançados

Diante disso, os processos oxidativos avançados (POAs), como fotólise, ozonização, reações Fenton e fotocatalise se destacam nesse meio ^[67]. A sua vantagem se deve ao fato de que seus poluentes alvos sejam degradados em produtos não tóxicos e/ou menos tóxicos ou mesmo mineralizados com mínima e/ou nenhuma formação de poluentes secundários ^[68]. Os POAs são caracterizados pela geração de espécies reativas como radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), os quais podem reagir com poluentes orgânicos em meio aquoso, promovendo sua completa mineralização em dióxido de carbono (CO_2) e água ^[69, 70].

2.2.2 Fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é o ramo desenvolvido da catálise química em que a fase do catalisador é diferente daquela dos reagentes ^[71]. No processo de fotocatalise heterogênea, quando um semicondutor é irradiado por luz com energia de fótons equivalente ou superior a sua energia de banda proibida (E_{bg}), pares de elétrons (e^-)/buracos (h^+) são gerados pela migração de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), como pode ser observado na Figura 2.2. Na sequência, são fotogeradas espécies reativas (radicais peróxidos, hidroxilas, elétrons e buracos) com forte potencial de oxidação, que podem degradar efetivamente os contaminantes orgânicos adsorvidos na superfície do fotocatalisador ^[72, 73].

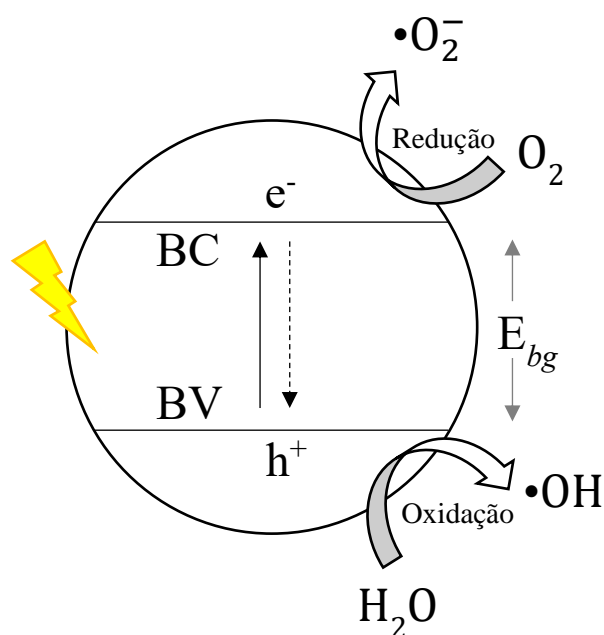


Figura 2.2. Processo de fotocatalise heterogenea

De maneira geral, uma reação fotocatalítica em um semicondutor inclui pelo menos cinco etapas principais, como aborda Low e colaboradores (2017): i) absorção de luz pelo semicondutor, ii) formação de pares elétron-buraco fotogerados, iii) migração e recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados, iv) adsorção de reagentes e dessorção de produtos, e v) ocorrência de reações redox na superfície do semicondutor ^[74].

Com isso, alguns fatores são importantes para garantir um desempenho apropriado na fotocatalise. Um semicondutor ideal deve ser eficiente na promoção seletiva da reação alvo, estável contra a fotocorrosão e corrosão química, seguro para o ecossistema e para a saúde humana, responsivo à luz visível e, por fim, possuir baixo custo suficiente para produção em larga escala ^[75]. Para que esses objetivos sejam alcançados, as propriedades físico-químicas dos semicondutores e os processos fundamentais da fotocatalise devem ser considerados, sendo estes, absorção óptica favorável, posição otimizada da sua E_{bg} , considerável separação e transferência de carga, e melhor cinética de reação de superfície na recombinação do par elétron/buraco ^[76].

2.2.3 Fotoeletrocatalise heterogenea

Um dos mecanismos que pode reduzir consideravelmente a taxa de recombinação é a fotocatalise heterogenea eletroquimicamente assistida (FHE) ^[77]. A oxidação eletroquímica é um processo em que a substância orgânica é oxidada e/ou convertida em substâncias não tóxicas

e inofensivas sob a ação de uma corrente elétrica ^[78]. Para que isso ocorra, o óxido semiconductor é suportado em um substrato condutor, para melhor escoamento dos elétrons, e é utilizado como fotoanodo de trabalho em uma célula eletroquímica ^[79], como pode ser observado na Figura 2.3.

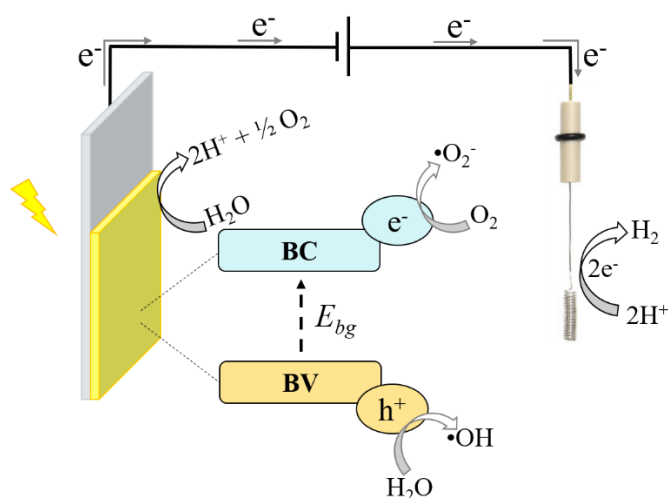


Figura 2.3. Mecanismo do sistema de fotoeletrocatalise

Nesse processo, a oxidação eletroquímica é combinada com a fotocatalise, o que permite que os elétrons foto gerados da BC de um fotocatalisador possam reagir com o oxigênio evoluído para produzir radicais superóxidos de oxigênio ($\bullet\text{O}_2^-$), os quais podem reagir com os prótons para formar o radical hidróperóxido ($\text{HO}_2\bullet$) ^[80]. Com isso, os radicais $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OH}$ e $\text{HO}_2\bullet$ sofrem reações com as espécies dos poluentes orgânicos, degradando efetivamente em moléculas simples e menos prejudiciais, como CO_2 , H_2O e N_2 ^[81].

Um dos benefícios de se empregar um catalisador suportado na forma de filme é a recuperação do material no meio reacional, o que diminui custos de produção e aumenta a aplicação deste mesmo semiconductor na degradação de poluentes ^[82]. Além disso, a melhor atividade fotoeletrocatalítica apresentada na configuração FHE se deve a separação eficiente dos elétrons presente no sistema eletroquímico. Isso pode ser explicado através da junção semiconductor e solução eletrolítica, como pode ser observado na Figura 2.4.

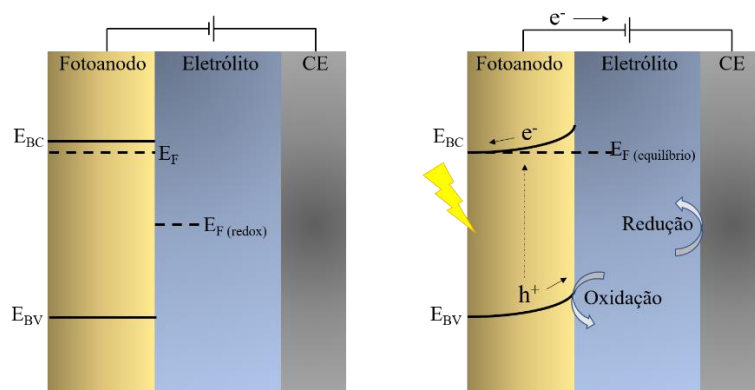


Figura 2.4. Representação do equilíbrio na interface entre eletrodo/eletrólito na condição de banda plana e encurvamento ascendente das bandas no semiconductor tipo n (fotoanodo)

Para tanto, considerando um semiconductor do tipo n, o potencial do nível de Fermi (E_F) antes do contato com a solução se encontra próximo ao potencial da banda de condução (E_{BC}). Quando o semiconductor e a solução entram em contato, ocorre uma transferência de elétrons na interface até que os potenciais em ambas as fases se igualem ^[83]. O equilíbrio é atingido através da transferência de elétrons do semiconductor para a solução, o que permite que o semiconductor fique carregado positivamente em relação à solução. Com isso, um campo elétrico é produzido a partir dessa transferência de elétrons, sendo representado pela curvatura ascendente entre as bandas no semiconductor ^[84]. É por conta desse campo elétrico que os buracos em excesso criados na região de carga são guiados para a superfície do semiconductor, enquanto os elétrons em excesso movem-se para o interior do material e, consequentemente, ao substrato condutor, onde é coletado pelo circuito externo de polarização e segue em direção ao contra-eletrodo, gerando uma fotocorrente anódica ^[85].

2.2.4 $CuWO_4$

O $CuWO_4$ pertence a família das wolframitas, descritos pela fórmula geral AWO_4 , onde A corresponde a cátions divalentes, como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} ^[36]. É um semiconductor do tipo n, e atrai grande interesse para aplicações fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas devido ao baixo custo, banda proibida ideal e grande faixa de absorção da luz visível ^[86]. Como pode ser visto na Figura 2.5, a célula unitária do $CuWO_4$ possui átomos de cobre (Cu) e tungstênio (W) coordenados em seis átomos de oxigênio (O), formando octaédricos $[CuO_6]/[WO_6]$ distorcidos ^[87]. Devido a distorção do tipo Jahn-Teller nos íons Cu^{2+} , a simetria do cristal reduz para uma estrutura triclinica, com grupo espacial ($P\bar{1}$) à temperatura ambiente ^[88]. A sua

excelente estabilidade química se deve às fortes ligações metal-oxo, e à hibridização dos orbitais Cu-*d* com orbitais O-*p* ^[89].

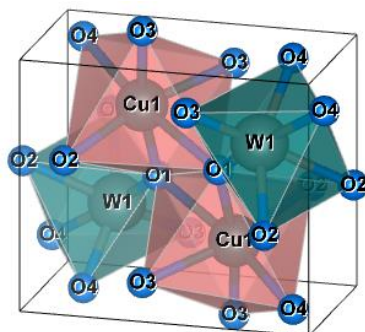


Figura 2.5. Estrutura cristalina do CuWO₄

Embora o CuWO₄ apresente diversas vantagens, ele apresenta limitações quanto ao transporte lento dos transportadores de carga, e baixa cinética de reação superficial ^[90]. Com isso, alguns trabalhos tentam controlar a estrutura desse material por meio do processo de síntese e variação de parâmetros, como pH, temperatura, pressão e tempo ^[91–94]. Em concordância, alguns trabalhos também estudam as propriedades do CuWO₄ com outros materiais, visando aplicações para reações de evolução do hidrogênio ^[23], redução fotocatalítica de CO₂ ^[95], para remoção ou degradação de corantes ^[96, 97], antibióticos ^[18, 98], aplicações antibacterianas ^[91], e supercapacitoras ^[99, 100].

2.2.5 TiO₂

O TiO₂ ainda é um dos materiais semicondutores mais investigados, devido à sua fotoestabilidade e dispersão de luz com forte filtragem de luz ultravioleta (UV), sendo conhecido especialmente na área de aplicações energéticas e ambientais ^[101]. Além de ser fabricado comercialmente em milhões de toneladas para ser utilizado como pigmento, aditivo de tinta e protetor solar ^[102]. O TiO₂ apresenta três estados cristalinos polimorfos estáveis, a saber, anatase (estrutura tetragonal, com grupo espacial *I41amd*), rutila (tetragonal, grupo espacial *P42/mnm*) e brookita (ortorrômbico, grupo espacial *Pbca*) ^[103, 104], como pode ser visualizado na Figura 2.6. Todas as estruturas podem ser descritas como octaedros de TiO₆ distorcidos com diferentes simetrias ou arranjos. Na estrutura anatase, os octaedros de TiO₆ consistem no compartilhamento da borda, enquanto as estruturas de rutila e brookita exibem configurações de compartilhamento de canto e de borda ^[105].

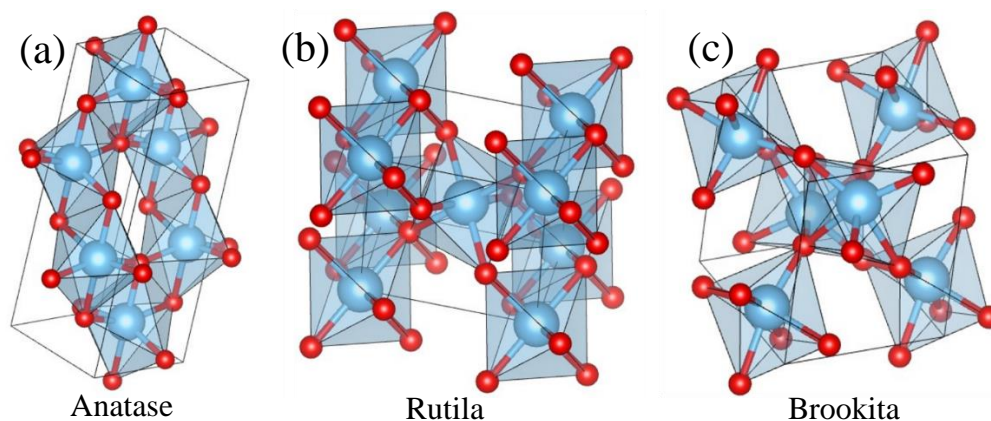


Figura 2.6. Estruturas cristalinas do TiO_2 (a) anatase, (b) rutila e (c) brookita

A notória ascendência do TiO_2 como semiconductor se deu a partir dos estudos de Fujishima e Honda em 1972 ^[24]. Desde então, diversas pesquisas foram realizadas utilizando fotoanodos à base de TiO_2 , não somente para a geração de hidrogênio ^[106], como também para degradação de macromoléculas poluentes ^[27, 29]. Para tanto, a morfologia desse semiconductor é investigada de diversas formas, por exemplo, em nanofibras ^[107], nanofolhas ^[108], nanopartículas ^[109], nanotubos ^[110], nanofios ^[111]. Além disso, alguns estudos focam na redução da energia de banda proibida por meio de dopagem química ^[12], e na formação de heterojunções com semicondutores adequados a fim de diminuir a recombinação do par elétron/buraco e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de separação de cargas fotogeradas ^[112].

2.3 Heterojunções entre semicondutores

O desenvolvimento de novas tecnologias de luz visível e semicondutores responsivos se fazem necessário, com devida atenção à atividade catalítica, seletividade e estabilidade. De maneira geral, a heterojunção é definida como a combinação de materiais com estruturas cristalinas distintas. Ela permite a formação de uma interface de interação entre as estruturas, além disso, a diferença de potencial espacial pode promover a separação de transportadores fotoinduzidos, o que aumenta sequencialmente a atividade fotocatalítica ^[73, 113].

A junção entre semicondutores a fim de formar heterojunções apresenta-se como uma das principais estratégias utilizadas para minimizar a recombinação de cargas fotogeradas. Dentro da própria denominação de heterojunção há classificações diversas, desde as heterojunções convencionais, especificadas como heterojunções do tipo I ^[114], tipo II ^[115], e

tipo III ^[116], como também a formação de heterojunções do tipo p-n ^[117, 118], do tipo n-n ^[119], esquema Z ^[120], esquema S ^[121], etc.

2.3.1 Heterojunção convencional

As heterojunções convencionais são conhecidas em três configurações, o tipo I com o gap intercalado, o tipo II com o gap escalonado e o tipo III com o gap quebrado, como pode ser visualizado na Figura 2.7 ^[74]. Sendo distinguidas de acordo com as bordas das BCs e BVs de seus semicondutores. Em uma heterojunção do tipo I, o semiconductor A (SA) tem uma BC mais alta e uma BV mais baixa que as respectivas bandas do semiconductor B (SB) ^[116]. Nessa configuração, os e^- e h^+ saem, respectivamente, da BC e BV do SA para o SB. Como consequência, os portadores de carga são incapazes de se separar adequadamente devido à sua agregação no mesmo semiconductor, neste caso, o SB.

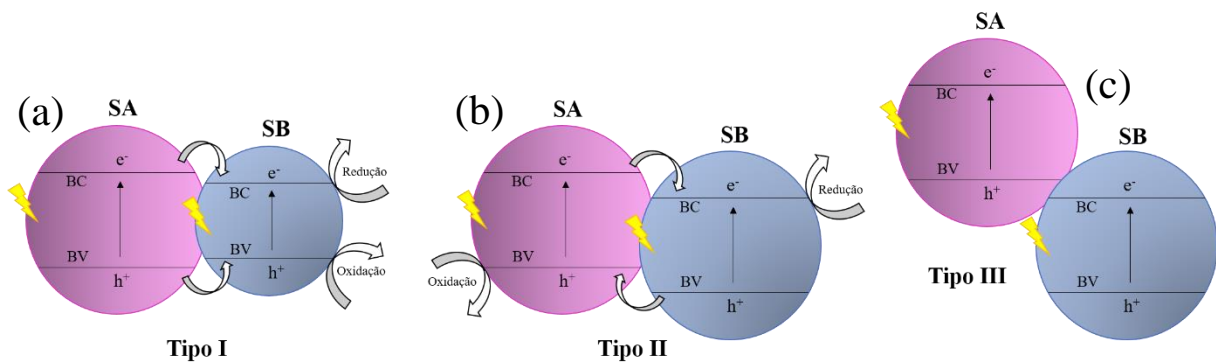


Figura 2.7. Tipos de heterojunções convencionais (a) tipo I, (b) tipo II e (c) tipo III

Na heterojunção do tipo II, as bordas da BC e BV do SA são maiores que as BC e BV do SB. Isso permite que os elétrons migrem do SA para o SB, e os buracos do SB se desloquem para SA sob irradiação luminosa ^[122], resultando numa separação espacial de pares elétron/buraco. Por último, na heterojunção do tipo III as BC e BV de um semiconductor para o outro são tão distantes, que os intervalos entre as bandas não se sobrepõem ^[123]. Desta maneira, a migração e separação elétron/buraco entre os semicondutores não ocorre, tornando-a inadequada para melhorar a separação das cargas fotogeradas.

2.3.2 Heterojunção do esquema Z

O esquema Z é inspirado na fotossíntese das plantas. Com isso, um sistema fotocatalítico artificial de esquema Z imita as características da fotossíntese e utiliza dois

fotocatalisadores nos quais restringem eficazmente a recombinação de elétron/buraco ^[73]. Nesse esquema, os portadores da heterojunção se movem à medida que formam a letra ‘Z’, por isso a denominação de esquema Z ^[124]. Quando dois semicondutores são conectados nessa heterojunção, um canal é formado entre os semicondutores individuais, de forma que os buracos no primeiro fotocatalisador se combinam com os elétrons do segundo fotocatalisador ^[84]. Ao contrário do modo de transferência elétron/buraco das heterojunções tradicionais do tipo II, as heterojunções do esquema Z retêm a forte capacidade de redução dos elétrons fotogerados na BC do fotocatalisador I (F-I) e a forte capacidade de oxidação dos buracos fotogerados na BV do componente fotocatalisador II (F-II) ^[125].

Com base no método exclusivo de transferência de carga, o fotocatalisador de esquema Z possui as seguintes características: (1) fortes capacidades simultâneas de oxidação e redução do catalisador; (2) separação espacial dos sítios ativos de oxidação e redução; (3) eficiência de separação de portadores fotogerados com forte capacidade redox; (4) uma faixa de resposta de amplo espectro que pode ser construída ^[126]. Além disso, os fotocatalisadores do esquema Z podem ser divididos, com base no fato de um meio intermediário estar envolvido na transferência de carga e no tipo de meio intermediário. Sendo divididos em fotocatalisadores do esquema Z no estado líquido, esquema Z totalmente em estado sólido, e fotocatalisadores do esquema Z direto, neste último não há a presença de intermediários ^[73]. A representação dos tipos de esquema Z pode ser visualizada na Figura 2.8, esses três fotocatalisadores apresentam diferenças na estratégia de síntese, mecanismo de ação, propriedades e aplicações.

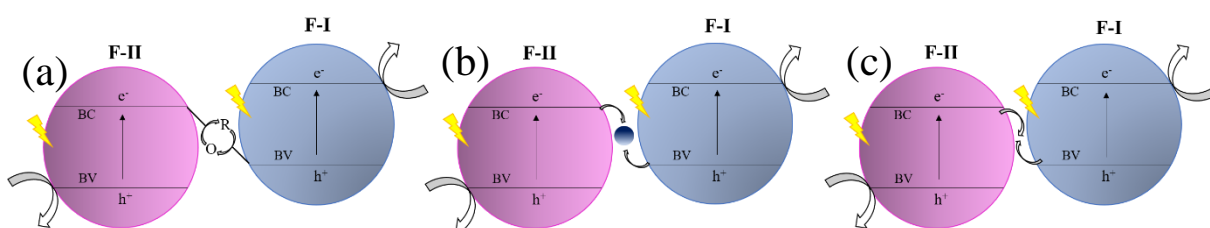


Figura 2.8. Representação do esquema Z (a) estado líquido, (b) estado sólido e (c) direto

Inicialmente, a heterojunção do esquema Z foi introduzida para aplicação em reações fotocatalíticas de fase líquida, Figura 2.8a. Nesta heterojunção, um mediador redox é necessário para a transferência de carga, o qual consiste em um par de aceitador/doador de elétrons, por exemplo: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e IO_3^-/I^- ^[127]. Com isso, durante as reações fotocatalíticas, um elétron fotogerado no semiconductor oxidativo pode reagir com o aceitador de elétrons, produzindo um doador de elétrons ^[128]. A desvantagem da heterojunção de esquema Z de fase líquida se deve à sua baixa aplicação, limitada pela divisão fotocatalítica da água, onde o grau de reação reversa

é alto. Além disso, o meio redox absorve parte da luz incidente e a absorção de luz do semicondutor diminui ^[129]. Por estas razões, estes fotocatalisadores do esquema Z de fase líquida são gradualmente substituídos pelo esquema Z do estado sólido, Figura 2.8b.

O princípio do esquema Z do estado sólido consiste em um mediador de elétrons de estado sólido. Com isso, a carga é transmitida diretamente através da interface heterogênea sólido-sólido, o que encurta a distância de transmissão e melhora as propriedades fotocatalíticas ^[130]. Entretanto, o mediador de elétrons nesse sistema geralmente é composto por metais nobres, nos quais são mais caros e raros que os mediadores de estado líquido, o que limita sua aplicação prática ^[131]. Somando-se a isso, alguns mediadores de elétrons de fase sólida podem competir com semicondutores para absorver a luz incidente, o que pode suprimir a utilização desta luz pelos semicondutores.

O conceito de heterojunção do esquema Z direto (Figura 2.8c) foi comprovado experimentalmente por Yu e colaboradores em 2013 ^[132]. Esta heterojunção não contém mediador de elétrons, desta forma, os elétrons são transferidos diretamente entre as interfaces sólido-sólido. Portanto, sob irradiação luminosa, os elétrons foto gerados inativos no semicondutor oxidativo podem migrar diretamente na interface entre os dois semicondutores e combinar-se com os buracos foto gerados inativos no semicondutor redutor ^[133]. Isso permite que a recombinação dos portadores de cargas foto gerados altamente reativos diminua consideravelmente, o que maximiza o desempenho fotocatalítico deste sistema ^[134].

2.3.3 Heterojunção do esquema S

A heterojunção do esquema S (*step*) foi proposta com base na heterojunção do esquema Z direto. De forma que, ela descreve detalhadamente a rota de transferência de elétrons de uma posição baixa para uma posição mais alta, semelhante ao “passo” (por isso, o S da palavra *step*, em inglês) em uma escada macroscopicamente ^[135]. A heterojunção do esquema S é composta por um fotocatalisador de redução (FR) e um fotocatalisador de oxidação (FO), como pode ser visualizado na Figura 2.9 ^[136]. Tomando como exemplo dois semicondutores do tipo n, onde o FR possui os níveis de BC e BV mais elevados e menor função de trabalho que o FO, e ambos fotocatalisadores possuem o nível de Fermi próximo de suas respectivas BC, ^[73] Figura 2.9a.

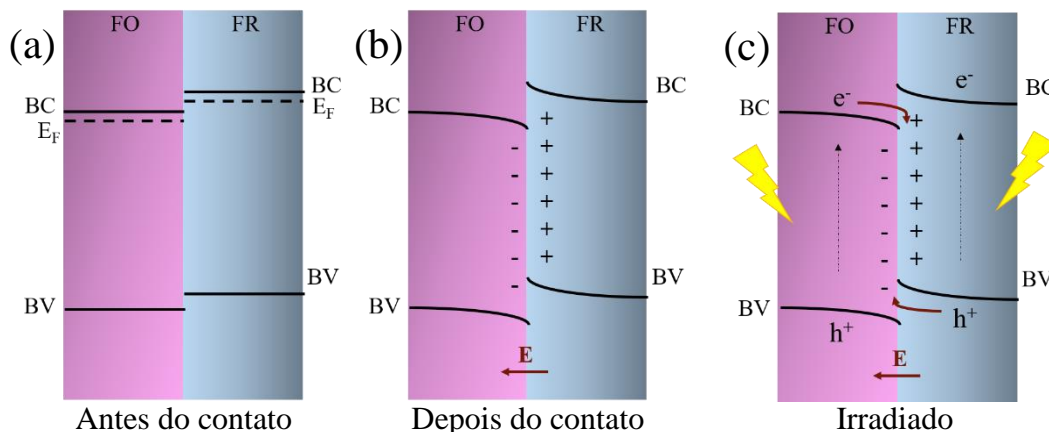


Figura 2.9. Esquema de representação da heterojunção do esquema S (a) antes do contato, (b) após o contato e (c) processo de transferência de cargas fotogeradas

Dessa maneira, quando FR e FO entram em contato, ainda no escuro, os elétrons no FR com um nível de Fermi mais elevado tendem a se mover em direção ao FO devido à diferença energética a fim de alcançar o alinhamento entre as bandas ^[137]. Criando uma camada de depleção de elétrons no FR e uma camada de acumulação de elétrons no FO ^[138]. Movido por este equilíbrio entre os níveis de Fermi, o FO fica carregado negativamente, e FR carregado positivamente. O que provoca uma curvatura de banda ascendente do FR e descendente do FO na interface entre estes semicondutores. Essa curvatura, resultante da movimentação de elétrons de FR para FO, leva a formação de um campo elétrico ^[139], como pode visto na Figura 2.9b. Em seguida, a irradiação luminosa aciona a transferência de elétrons fotogerados da BC do FO para BV do FR, Figura 2.9c. Contribuindo com isso, a coexistência da curvatura da banda e do campo elétrico evitam a migração de elétrons da BC do FR para BC do FO, resultando numa separação espacial do par elétron-buraco ^[140].

De acordo com Kumar e colaboradores ^[141], a aplicação do esquema S é limitada principalmente a catalisadores em pó, não se aplicando a fotoquímica e a células solares com circuito externo, posto que, a termodinâmica de reação e o gerenciamento de dinâmica em fotocatalisadores de esquema S não são adequados.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

- Água deionizada
- Ácido nítrico (HNO_3 ; 70%, Dinâmica®)
- Isopropóxido de titânio (IV) (97%, Sigma Aldrich)
- Etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$; Sigma Aldrich, 99,8%)
- Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; Dinâmica, 99,5%)
- Substrato condutor (*fluorine-doped tin oxide* - FTO, Sigma Aldrich, R - $7\Omega/\text{sq}$),
- Álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; Dinâmica, 99,8%)
- Álcool isopropílico ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}$; Dinâmica, 99,5%)
- Fita poliamida (Kapton®)
- Nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Sigma Aldrich, 99-104%)
- Tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{W} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Êxodo Científica, 98%)
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 ; Dinâmica, 35%)
- Acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Sigma Aldrich, 99,9%)
- Cloreto de potássio (KCl; Sigma Aldrich, 99,0 %)
- Sulfato de sódio (Na_2SO_4) (Sigma Aldrich, 99,9 %)

3.2 Procedimentos experimentais

3.2.1 Síntese e preparo de fotoanodo de TiO_2

Nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas pelo método sol-gel em sistema de refluxo, com base em condições descritas anteriormente no grupo pesquisa ^[142]. Em um frasco de fundo redondo, uma mistura formada por 30 mL de água deionizada, 120 μL de ácido nítrico (70 %)

e 2,5 mL de isopropóxido de titânio (IV) foi mantida em refluxo a 86 °C por 12h. Em seguida, a suspensão foi seca em estufa por 12 horas a 60 °C e, posteriormente foi calcinada a 500 °C por 4 h, sob fluxo de ar sintético de 100 mL min⁻¹.

Para a confecção do filme de TiO₂ foi obtida uma suspensão misturando-se 37,5 mg do pó de TiO₂, 1,25 mL de etileno glicol e 1,25 mL de acetona ^[143]. A mistura foi sonicada por 60 min, posteriormente transferida para uma chapa aquecedora (Corning, modelo PC-420D), e concentrada a 55 °C sob agitação em 400 RPM por 3 h, como pode ser visualizado na Figura 3.1a. O filme foi preparado pelo método *drop-casting* adicionando-se 100 µL da suspensão de TiO₂ em vidro-FTO, delimitado em uma área de 1,0 cm² com fita poliamida, previamente limpo em banho ultrassônico com etapas sucessivas de 20 min em álcool etílico, acetona e álcool isopropílico, respectivamente. O filme de TiO₂ foi seco em chapa aquecedora a 55 °C por 18h. Posteriormente, o TiO₂ foi tratado termicamente a 500 °C por 60 min, em forno elétrico aquecido à uma taxa de 1 °C min⁻¹.

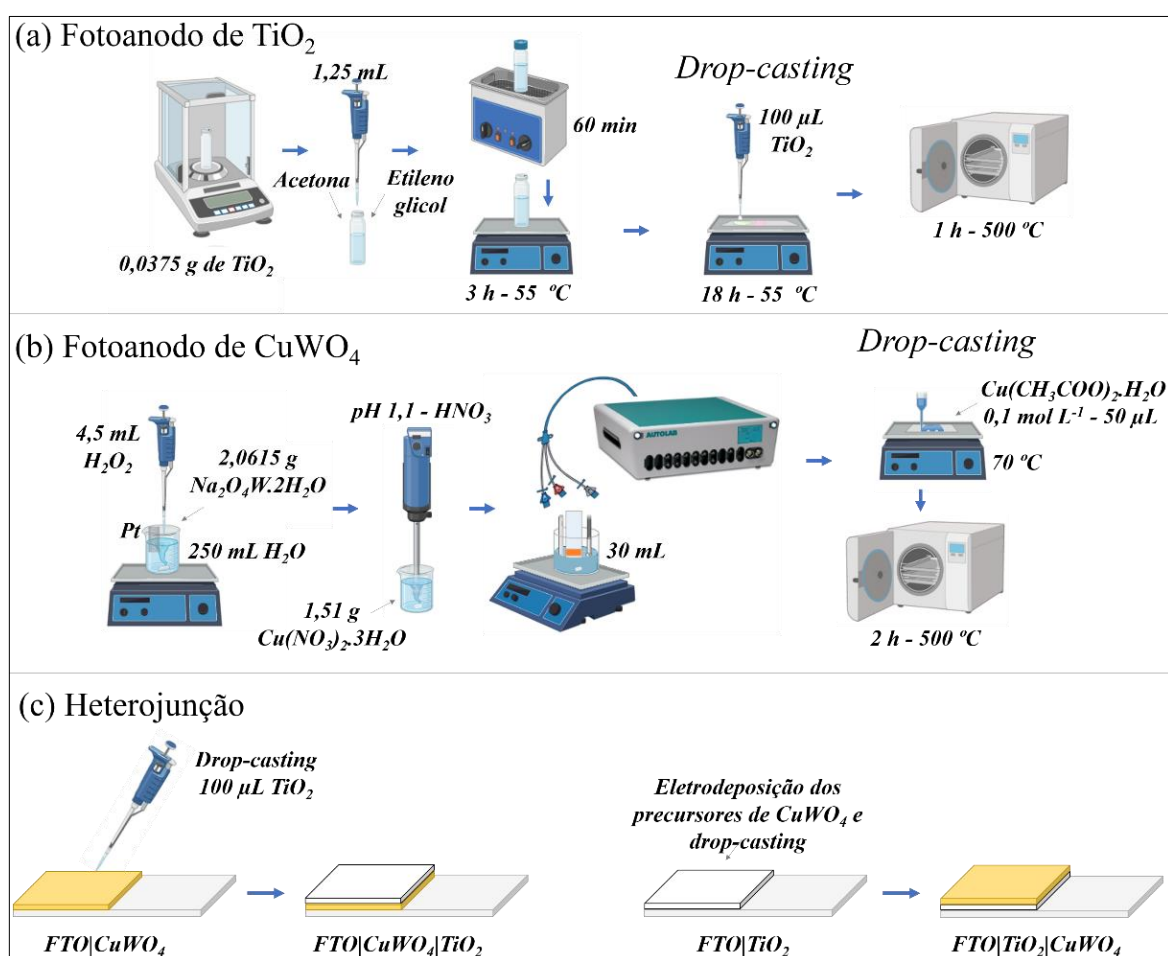


Figura 3.1. Representação esquemática de preparo dos fotoanodos (a) TiO₂, (b) CuWO₄ e (c) heterojunções

3.2.2 Fotoanodo de CuWO_4

Os fotoanodos de CuWO_4 foram produzidos usando a técnica de eletrodeposição^[144], previamente foram otimizados os parâmetros de ciclos voltamétricos e contra-eletródo utilizado na eletrodeposição. Esse tipo de método mostrou-se mais eficiente para a obtenção do filme de CuWO_4 , proporcionando melhor aderência ao substrato condutor, quando comparado ao filme de CuWO_4 obtido por *Doctor Blade* e *drop-casting*.

Desta maneira, a solução eletrolítica, contendo as fontes de cobre e tungstênio, foi preparada a partir de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{W} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em um volume de 250 mL de água deionizada. Inicialmente, a solução precursora de ácido peroxitungstato foi obtida dissolvendo 2,0615 g de $\text{Na}_2\text{O}_4\text{W} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 4,5 mL de peróxido de hidrogênio e água deionizada. Uma folha de platina ($2 \times 4 \text{ cm}^2$) foi utilizada como catalisador para remover o excesso de peróxido de hidrogênio, mantendo-se a solução em agitação até se tornar incolor. Em seguida, 1,51 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida nesta solução e o pH foi ajustado para 1,1 com ácido nítrico (30%), como mostrado no esquema da Figura 3.1b.

Com isso, a solução precursora contendo $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$ (pH 1.1) foi utilizada para eletrodeposição em vidro-FTO (eletrodo de trabalho), utilizando Ag/AgCl (KCl sat. $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrodo de referência e diamante dopado com boro como contra-eletródo. Um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT302N (Metrohm) software NOVA 1.7 foi utilizado no procedimento de eletrodeposição. Utilizou-se a técnica de voltametria cíclica (VC), aplicando-se 30 ciclos completos em uma faixa de potencial de +0,3 V a -0,5 V e taxa de varredura de 20 mV s^{-1} . Posterior a eletrodeposição e secagem, uma alíquota de $50 \mu\text{L}$ de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de cobre, preparada em álcool etílico como solvente, foi adicionada ao fotoanodo amorfo. O filme obtido por deposição eletroquímica foi seco em placa de aquecimento a 70°C e calcinado a 500°C por 120 min, em forno elétrico.

3.2.3 Preparo das heterojunções

Filmes formados a partir da junção de TiO_2 e CuWO_4 (heterojunções) foram confeccionados em duas configurações diferentes: $\text{FTO}|\text{CuWO}_4|\text{TiO}_2$ e $\text{FTO}|\text{TiO}_2|\text{CuWO}_4$. Para a heterojunção $\text{FTO}|\text{CuWO}_4|\text{TiO}_2$, $100 \mu\text{L}$ da suspensão de TiO_2 (conforme seção 3.2.1) foi utilizada para o *drop-casting* sobre o filme de CuWO_4 . Em seguida, o filme foi seco em chapa de aquecimento a 55°C por 18h, e calcinado em forno tipo mufla a 500°C por 60 min.

Na heterojunção FTO|TiO₂|CuWO₄, um filme de TiO₂ previamente preparado foi usado como eletrodo de trabalho para eletrodeposição de CuWO₄, conforme método descrito na seção 3.2.2. Uma representação das etapas de preparo de heterojunções é mostrada na Figura 3.1c.

As deposições de CuWO₄, TiO₂ e suas heterojunções em vidro-FTO recozidos a 500 °C, apresentaram densidade de partículas de aproximadamente $0,6 \pm 0,4$, $1,8 \pm 0,4$ e $2,6 \pm 0,5$ mg cm⁻², respectivamente, obtidas a partir da pesagem em balança analítica (Denver Instrument®) por subtração da massa do vidro-FTO.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Morfológica, estrutural e composição elementar

A morfologia das superfícies das amostras foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de efeito de campo (MEV) empregando um Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operado a 5 k.

Os padrões de difração de raios X (DRX) dos filmes foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 trabalhando com radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ nm) a 40 kV e 30 mA, ângulo de difração incidente 2θ variando de 10° a 110°, incremento de 0,02° e passo de varredura de 1° min⁻¹. Os padrões de difração foram plotados em relação ao banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD - *inorganic crystal structure data*). O refinamento de TiO₂ puro e filme de CuWO₄ foi realizado pelo método Rietveld, utilizando o software FullProf. A função do perfil de pico foi modelada pela assimetria divergente axial pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting (pV-TCHZ). Devido à complexidade das estruturas e para melhor convergência dos dados refinados, os parâmetros possuem erro zero (2θ); rede e absorção foram tratadas como parâmetros ajustáveis. O ajuste de fundo foi realizado através do refinamento dos parâmetros de fundo até a 2ª ordem associado à interpolação linear. Os parâmetros de preferência de orientação foram refinados pelo formalismo de Toraya-Rietveld.

O método quantitativo da fase foi determinado considerando que o tamanho cristalino da amostra (classificação Brindley mD < 0,01) e os fenômenos relacionados à absorção são subestimados, pois não contribuem significativamente para o difratograma, excluindo a necessidade de correção durante o refinamento de rotina.

A composição química dos materiais foi avaliada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*) em um espectrômetro Scientia Omicron ESCA (Alemanha) com fonte monocromática de raios X Al K α (1486,7 eV). Os picos XPS foram ajustados considerando C 1s a 284,3 eV.

3.3.2 Energia de banda proibida

A investigação das propriedades ópticas dos filmes foi realizada por medidas de espectroscopia UV-Vis. A E_{bg} foi estimada pelo método Wood-Tauc a partir de medidas de transmitância usando um espectrofotômetro Shimadzu (Modelo UV-2600) e vidro-FTO como referência [145].

3.3.3 Propriedades fotoeletroquímicas

As propriedades fotoeletroquímicas foram avaliadas utilizando uma célula eletroquímica com capacidade de 10 mL, construída com janela de vidro com excelente transmitância em comprimento de onda (λ) > 360 nm. As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em um sistema de três eletrodos: como eletrodo de trabalho foram utilizados os fotoanodos preparados, como contra-eletrodo um fio de Pt e Ag/AgCl (KCl sat. 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência. O ajuste para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) foi realizado usando a Eq (1) [36]:

$$E (vs. RHE) = E (vs. Ag/AgCl) + 0,0591 V \times pH + 0,199 V \quad (1)$$

Os fotoanodos foram caracterizados por voltametria de varredura linear (LSV - *linear sweep voltammetry*), cronoamperometria (CA), cronopotenciometria (CP), voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS - *electrochemical impedance spectroscopy*). Esses estudos foram investigados em um eletrólito suporte inerte, constituído por uma solução aquosa de sulfato de sódio na concentração de 0,5 mol L⁻¹ (pH 7), e foram obtidos na ausência de irradiação e sob irradiação policromática pelo simulador solar, montado com lâmpada de vapor metálica (Osram HQI-TS NDL-150 W), configuração para 100 mW cm⁻².

As medidas de EIS foram realizadas usando um μ Stat-i 400 (Bi)potenciostato/Galvanostato/Analizador de Impedância (EIS), DropSens Metrohm. Os

espectros de impedância foram registrados em potencial de circuito aberto com sinal de amplitude de 10 mV na faixa de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz em solução 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄.

3.3.4 Testes fotoeletrocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos filmes foi investigada pela degradação da MOX sob irradiação policromática, empregando as configurações de fotocátalise heterogênea (FH), fotocátalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE) e fotólise. A fotodegradação da solução aquosa de MOX a 1×10^{-5} mol L⁻¹ foi realizada em um sistema de três eletrodos sob iluminação posterior. Alíquotas da solução contendo o poluente foram investigadas no espectrofotômetro UV-Vis numa faixa entre 200 e 400 nm, correspondente ao comprimento de absorção máximo de MOX em aproximadamente 288 nm. Segundo Sales *et al.* [146] e Barbosa *et al.* [8], p-benzoquinona (p-BQ), nitrato de prata (AgNO₃), oxalato de amônio (OA) e álcool isopropílico (IPA) podem ser utilizados como capturadores de radicais de $\bullet O_2^-$, e^- , h^+ e $\bullet OH$, respectivamente. Com isso, as soluções de capturadores de radicais foram preparadas na mesma concentração da MOX (1×10^{-5} mol L⁻¹) e investigadas no mesmo sistema eletroquímico mencionado para investigação das propriedades fotoeletroquímicas. As fotodegradações da MOX foram conduzidas de acordo com condições experimentais já investigadas pelo grupo de pesquisa [8, 38].

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização dos parâmetros na eletrodeposição dos precursores de CuWO_4

Segundo Yourey e Bartlett (2011) ^[144], o óxido de cobre e o óxido de tungstênio são codepositados entre +0,3 e -0,5 V, versus Ag/AgCl em pH 1,1. Desta forma, os pares redox para $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}/\text{WO}_3$ apresentados na VC de eletrodeposição foram aproximadamente -0,3 V e +0,2 V (vs. Ag/AgCl), respectivamente. Como resultado, as reações químicas que ocorrem na superfície do eletrodo (FTO) durante a varredura catódica e anódica seguem as reações mostradas na Figura 4.1.

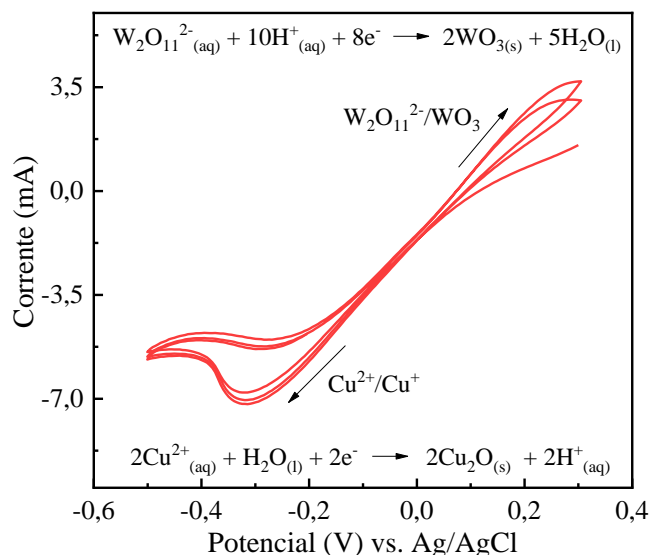
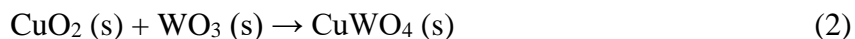
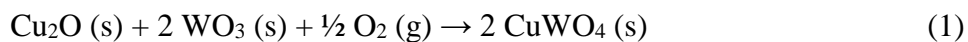


Figura 4.1. Voltamogramas de deposição eletroquímica de 0,025 mol L⁻¹ Cu²⁺ e W₂O₁₁²⁻ (pH 1,1) em vidro-FTO a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹

Portanto, o filme amorfo eletrodepositado em condições ambientais é uma mistura heterogênea de Cu₂O, CuO e WO₃. Após o recozimento dos filmes a 500 °C por 2h, o CuWO₄ amarelo resultou das reações (1) e (2):



Com isso, a fim de obter as melhores condições no método de síntese para obtenção do filme de CuWO_4 , alguns parâmetros foram otimizados. Para tanto, avaliou-se a aplicabilidade de diferentes contra-eletrodos utilizados no sistema eletroquímico, bem como a quantidade de ciclos voltamétricos para eletrodeposição dos precursores (Cu^{2+} e $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$) em VC.

Considerando que a solução precursora apresenta-se em meio ácido (pH 1,1) devido a presença do HNO_3 , diferentes contra-eletrodos foram avaliados na eletrodeposição dos precursores de CuWO_4 , sendo estes: platina (Pt), carbono grafite de pilha ($\text{C}_{(\text{grafite})}$ -Pilha) e diamante dopado com boro (DDB). A Figura 4.2 mostra as curvas de VC para os filmes de CuWO_4 obtidos individualmente a partir dos três contra-eletrodos utilizados. Como pode ser observado, o contra-eletrodo de DDB proporcionou uma maior área eletroativa no filme obtido de CuWO_4 , correspondente a maior densidade de fotocorrente apresentada. O que indica que o DDB é mais estável durante todo o processo de eletrodeposição, sendo mais inerte às possíveis reações de redução ocasionadas pela presença de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, quando comparado aos contra-eletrodos de platina e carbono grafite de pilha.

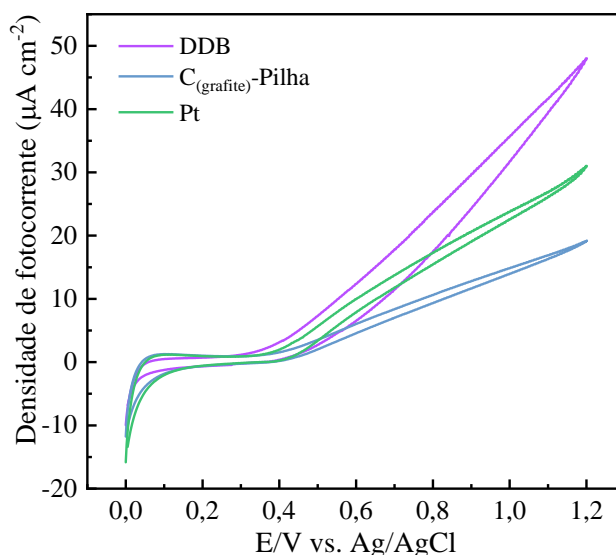


Figura 4.2. Estudo do efeito do contra eletrodo no processo de eletrodeposição

O número de ciclos voltamétricos para eletrodeposição foi avaliado considerando os ciclos apresentados na Figura 4.3. Como pode ser observado, o filme de CuWO_4 obtido com 30 voltamogramas cíclicos de deposição foi o que apresentou melhor densidade de fotocorrente no

filme final. Enquanto, nos filmes obtidos com 40, 50 e 60 ciclos observou-se um decréscimo de densidade de fotocorrente. Isso se deve a saturação dos sítios ativos em deposições ocorridas acima de 30 ciclos voltamétricos. Portanto, 30 ciclos foi o parâmetro selecionado para o preparo do filme de CuWO_4 .

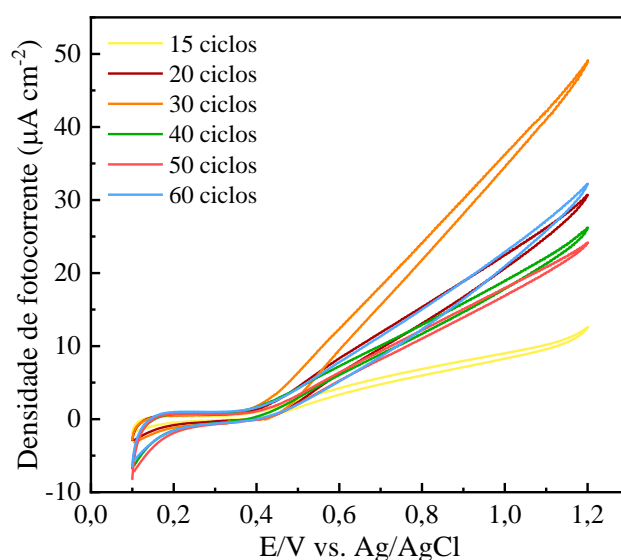


Figura 4.3. Influência do número de ciclos na eletrodeposição $0,025 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ e $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$

4.2 Caracterização estrutural

A estrutura cristalina, bem como a pureza das fases foram investigadas pela técnica de DRX. A Figura 4.4 exibe os padrões de DRX registrados para os filmes preparados com CuWO_4 , TiO_2 e suas heterojunções em vidro-FTO, com seus respectivos cartões cristalográficos. Para o filme de FTO/ CuWO_4 foi possível observar picos agudos, com sinais de difração em concordância com a estrutura triclinica.

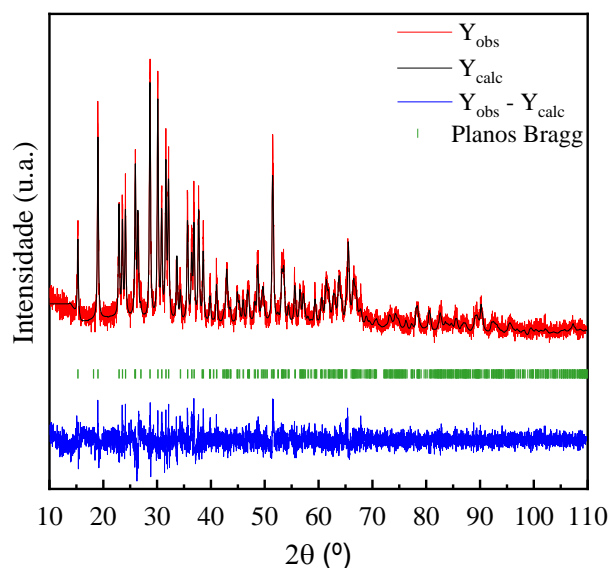


Figura 4.5. Refinamento Rietveld do filme FTO/CuWO₄ tratado termicamente a 500 °C

Tabela 4.1. Coordenadas atômicas fracionárias, parâmetros estruturais e índices de confiabilidade do filme FTO/CuWO₄

Átomos	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _(iso)	Ocupação	Multiplicidade
Cu	0,49074	0,66168	0,24064	0,59752	1,000	2
W	0,02375	0,17459	0,25810	0,09652	1,000	2
O1	0,24910	0,35350	0,42450	0,000	1,000	2
O2	0,21450	0,88120	0,43090	0,000	1,000	2
O3	0,73530	0,38030	0,09810	0,000	1,000	2
O4	0,78260	0,90970	0,05330	0,000	1,000	2

Embora a literatura relate valores precisos de diferença padrão/amostra para difração de pó convencional na faixa de 10^{-5} Å com uma variação de uma ordem de grandeza maior (10^{-4} Å) [147]. Os parâmetros de rede *a*, *b* e *c* das fases refinadas estão em concordância comparados aos valores referentes aos padrões cristalográficos utilizados. Além disso, a variação nos valores, apesar de não ser devido ao número dos parâmetros refinados, apresenta precisão no limite médio de variação até o terceiro dígito decimal no mesmo conjunto de dados ($\approx 10^{-4}$ Å) [150].

Tabela 4.2. Parâmetros de célula obtidos pelo método quantitativo de fase/método Rietveld para as amostras de CuWO₄ e TiO₂

Padrão		Filme (*)
CuWO ₄ (ICSD: 16009)	<i>a</i> = 4,70260	<i>a</i> = 4,70757
	<i>b</i> = 5,83890	<i>b</i> = 5,84090
	<i>c</i> = 4,87840	<i>c</i> = 4,88098
Parâmetro de rede: P	α = 91,6770	α = 91,6770
Nome do grupo espacial: P -1	β = 92,4690	β = 92,4690

Número do grupo espacial: 2 Tipo triclinico	$\gamma = 82,8050^\circ$ Volume de célula: $132,73 \text{ \AA}^3$	$\gamma = 82,8050^\circ$ Volume de célula: $132,973 \text{ \AA}^3$
Padrão		Amostra (*)
Anatase (ICSD: 202243) Parâmetro de rede: I Nome do grupo espacial: I41/amd Número do grupo espacial: 141 Tetragonal	$a = b = 3,78216 (3)$ $c = 9,50226 (12)$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume de célula: $135,93 \text{ \AA}^3$	$a = b = 3,78217$ $c = 9,50226$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume de célula: $135,92 \text{ \AA}^3$
Rutila (ICSD: 31322) Parâmetro de rede: P Nome do grupo espacial: P42/mnm Número do grupo espacial: 136 Tetragonal	$a = b = 4,59370$ $c = 2,95870$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume de célula: $62,43 \text{ \AA}^3$	$a = b = 4,59360;$ $c = 2,95856$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume de célula: $62,88 \text{ \AA}^3$
Brookita (ICSD: 15328) Parâmetro de rede: P Nome do grupo espacial: Pbcn Número do grupo espacial: 60 Número de configuração 1 Ortorrômico	$a = 4,51500(5)$ $b = 5,49700(5)$ $c = 4,93900(5)$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume de célula: $122,58 \text{ \AA}^3$	$a = 4,51500$ $b = 5,49700$ $c = 4,93900$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume de célula: $122,58 \text{ \AA}^3$

(*) Índices de confiabilidade: $R_p = 12,1$; $R_{wp} = 15,6$; $R_{exp} = 13,08$; $\chi^2 = 1,42$. Coeficiente de Brindley = (1,000).

(*) Índices de confiabilidade: $R_p = 11,5$; $R_{wp} = 15,6$; $R_{exp} = 10,69$; $\chi^2 = 2,12$; Proporção em massa (%): Anatase: (78,39($\pm 1,60$)); Rutila: (12,12($\pm 0,83$), e Brookita: (9,48($\pm 0,80$)). Coeficiente de Brindley = (1,000).

O filme FTO/TiO₂ exibiu difratograma com sinais correspondentes à anatase, com contribuição das fases rutila e brookita, conforme visto nos cartões ICSD números 202243, 31322 e 15328, respectivamente. Para comprovar isso, o refinamento foi realizado utilizando o método Rietveld para uma amostra de pó de TiO₂ tratada termicamente a 500 °C por 4 h sob fluxo de ar sintético, conforme mostrado na Figura 4.6. As coordenadas atômicas fracionárias, parâmetros de estrutura e índices de confiabilidade das fases anatase, rutila e brookita presentes na amostra podem ser visualizados na Tabela 4.2.

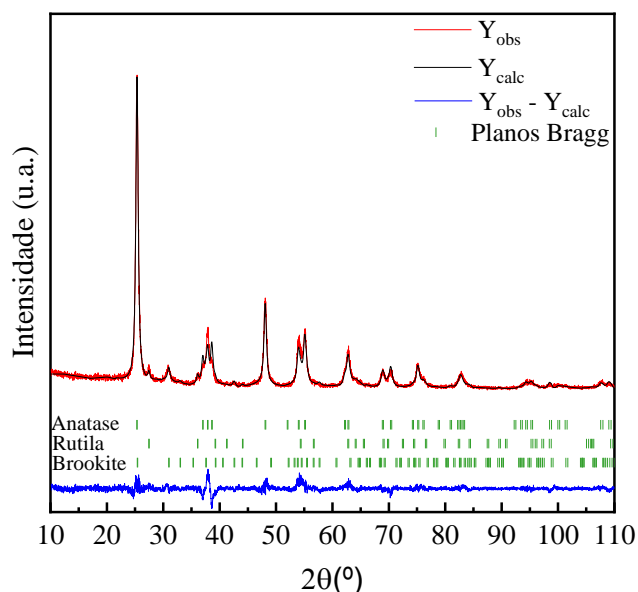


Figura 4.6. Refinamento Rietveld da amostra de TiO_2 tratada termicamente a 500 °C

A partir do método de Rietveld, associado aos coeficientes de Brindley refinados, a proporção em massa de anatase, rutila e brookita foi estimada em 78,39 ($\pm 1,60$), 12,12 ($\pm 0,83$) 9,48 ($\pm 0,80$)% (m/m), respectivamente. Portanto, com base nos dados de refinamento Rietveld, é possível afirmar que a amostra sintetizada contém as três fases do TiO_2 . A Tabela 4.3 mostra os parâmetros de célula obtidos para cada fase da amostra de TiO_2 . Estudos relataram que a presença de mais de um polimorfo de TiO_2 reduz a taxa de recombinação, contribuindo para um melhor desempenho fotocatalítico em comparação ao TiO_2 monofásico puro ^[151, 152]. Isso se deve à introdução de novos níveis de energia intermediários entre as bandas de valência e de condução, o que oferece uma propriedade de junção sinérgica, atrasando efetivamente a recombinação do par elétron/buraco ^[153].

Tabela 4.3. Coordenadas atômicas fracionárias, parâmetros de estrutura e índices de confiabilidade das fases anatase, rutila e brookita presentes na amostra

Fases						
Anatase						
Átomos	x	y	z	$B_{(iso)}$	Ocupação	Multiplicidade
Ti	0,0000	0,25000	0,37500	0,079	1,000	4
O	0,0000	0,25000	0,16630	0,274	1,000	8
Rutila						
Átomos	x	y	z	$B_{(iso)}$	Ocupação	Multiplicidade
Ti	0,0000	0,0000	0,0000	0,479	1,000	2
O	0,60358	0,60358	0,0000	0,392	1,000	4
Brookita						
Átomos	x	y	z	$B_{(iso)}$	Ocupação	Multiplicidade
Ti	0,00000	0,12084	0,25000	0,000	1,000	4

O	0,25668	0,40125	0,49111	0,000	1,000	8
---	---------	---------	---------	-------	-------	---

Para as amostras das heterojunções, o difratograma mostrou picos de difração associados a ambos os semicondutores nos filmes. Em comparação com a amostra FTO|CuWO₄, o difratograma registrado para a heterojunção FTO|TiO₂|CuWO₄ mostrou uma redução na intensidade de pico de CuWO₄. Isso pode estar associado ao método de síntese empregado, posto que, para a eletrodeposição de CuWO₄ sobre um filme de TiO₂, o material é distribuído uniformemente entre o TiO₂ e não apenas na superfície. Indicando que a área eletroativa seja inferior, para eletrodeposição, quando há uma primeira camada de TiO₂ presente no FTO. Esse fato sugere que uma menor quantidade de CuWO₄ esteja presente no FTO|TiO₂|CuWO₄ (em relação ao FTO|CuWO₄).

Na amostra de heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂, as intensidades atribuídas aos sinais de TiO₂ e CuWO₄ reduziram-se em comparação com as respectivas amostras puras. Como o CuWO₄ é inicialmente eletrodepositado sobre o vidro-FTO, sua área eletroativa é minimamente coberta por CuWO₄ (fato observado pela diminuição da intensidade dos sinais de FTO na heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂). Portanto, mesmo com a camada de TiO₂ depositada sobre o filme FTO|CuWO₄, os sinais característicos de CuWO₄ permanecem em evidência, juntamente com os sinais de TiO₂ como esperado.

4.3 Análise por XPS

A composição química dos materiais e as possíveis alterações nos estados químicos dos elementos, devido à formação de heterojunções, foram avaliadas a partir dos dados de XPS. Os espectros *survey* (levantamento) de XPS (Figura 4.7) mostraram sinais de Ti(2*p*) e O(1*s*) no filme FTO|TiO₂. Além disso, os espectros XPS exibiram sinais W(4*p*, 4*d*, 4*f*), O(1*s*) e Cu(2*p*) para FTO|CuWO₄. Os sinais de pico correspondentes para estes elementos também foram detectados no *survey* de XPS das heterojunções.

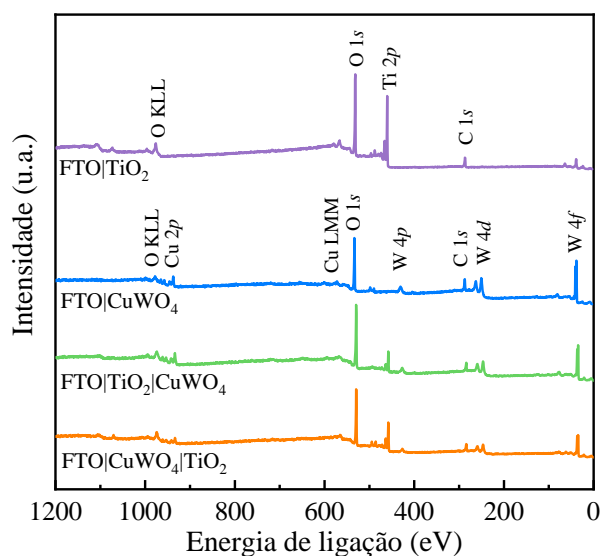


Figura 4.7. Espectros *survey* de XPS para FTO|TiO₂, FTO|CuWO₄, FTO|TiO₂|CuWO₄ e FTO|CuWO₄|TiO₂

A Figura 4.8a mostra os espectros de alta resolução correspondentes às energias de ligações (EL) relacionadas aos estados eletrônicos de Cu 2p_{1/2} e Cu 2p_{3/2} em 953,9 eV e 933,9 eV, respectivamente ^[154]. Além disso, o espectro também mostra dois picos satélites em 940,8 eV e 961,35 eV, consistentes com Cu²⁺ (orbital 3d) encontrado em estruturas CuWO₄ ^[155]. A intensidade dos sinais de pico relacionados a todos os estados eletrônicos associados ao Cu 2p diminuiu na heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂, como visto anteriormente no espectro *survey* (Figura 4.7). Como o XPS é uma técnica que caracteriza a superfície da amostra, a redução na intensidade do sinal associado ao Cu²⁺ já era esperada, considerando que existe um filme de TiO₂ sobre a primeira camada de CuWO₄ eletrodepositado.

Os espectros de alta resolução de W 4f apresentados na Figura 4.8b exibiram dois picos majoritários deconvoluídos nas regiões dos espectros correspondentes a 32 - 40 eV para amostra FTO|CuWO₄ e heterojunções. Esses picos mostram os estados de valência de W⁶⁺, característicos de W 4f_{7/2} em aproximadamente 34,7 eV e 4f_{5/2} em cerca de 36,8 eV ^[156].

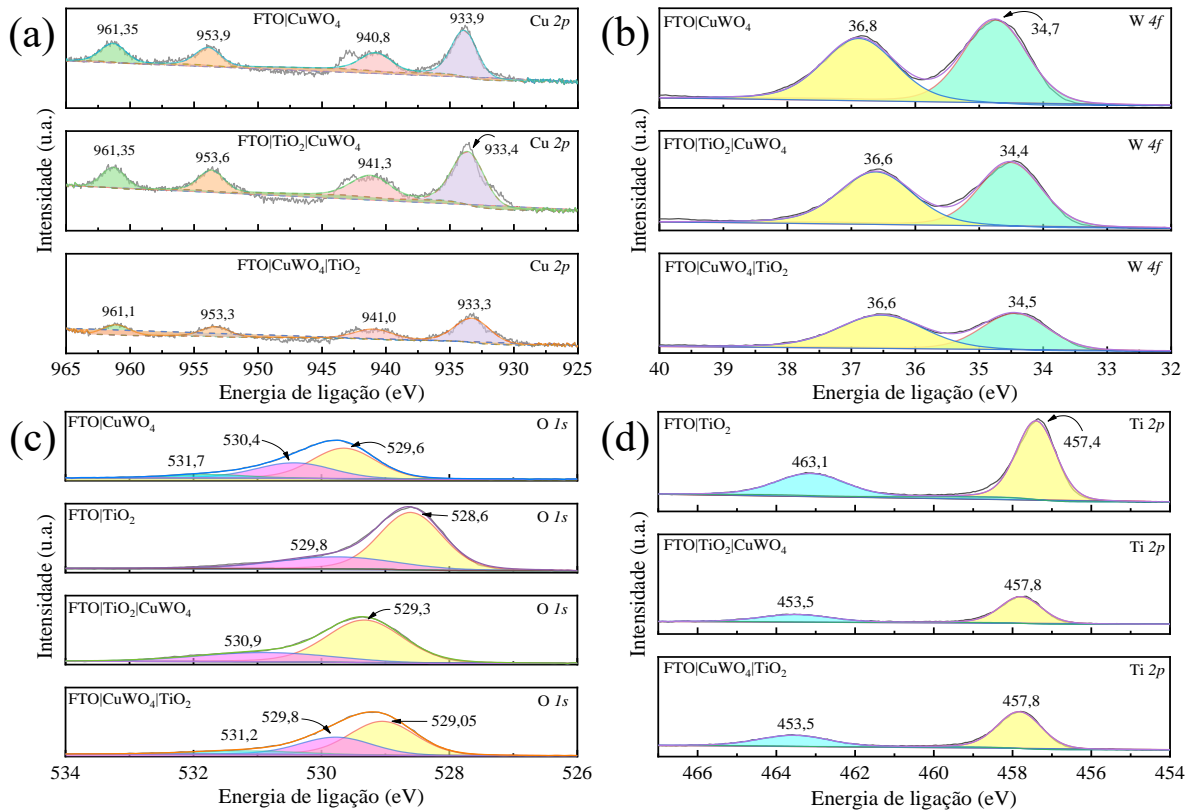


Figura 4.8. Espectros de XPS de alta resolução de (a) Cu 2p, (b) W 4f, (c) O 1s e (d) Ti 2p

Na Figura 4.8c o sinal de XPS relacionado ao O 1s foi deconvoluído em picos de EL centrados de 528,6 a 531,7 eV, nos quais foram atribuídos ao oxigênio da rede em CuWO_4 , TiO_2 ou oxigênio não reticular. Filmes com heterojunção apresentam valores de EL do O 1s localizados entre aqueles registrados para filmes formados a partir de óxidos individuais. No filme de $\text{FTO}|\text{CuWO}_4$ espectros XPS com EL encontrados em 529,6 e 530,4 eV são atribuídos ao oxigênio nas ligações W–O e Cu–O, respectivamente ^[157]. Da mesma forma, o filme $\text{FTO}|\text{TiO}_2$ exibiu sinal XPS para Ti–O encontrado em 528,6 eV ^[158]. Portanto, devido a presença de ligações Ti–O nas heterojunções, há uma redução na intensidade do pico correspondentes às ligações Cu–O, quando comparadas ao $\text{FTO}|\text{CuWO}_4$ (onde há predominância da ligação Cu–O). No mesmo sentido, observou-se uma redução de ligações Ti–O nas heterojunções (em relação ao $\text{FTO}|\text{TiO}_2$) devido a ligação Cu–O. Sinais de XPS para O 1s em valores mais elevados de EL estão associados a espécies adsorvidas ^[159].

Além disso, os espectros XPS de alta resolução do Ti 2p são mostrados na Figura 4.8d. É possível observar dois picos para o filme $\text{FTO}|\text{TiO}_2$ atribuídos ao estado de oxidação do Ti^{4+} , com EL média de 457,4 eV e 463,1 eV correspondentes a $\text{Ti } 2p_{3/2}$ e $\text{Ti } 2p_{1/2}$, respectivamente ^[160, 161]. Em ambas as heterojunções, houve redução nas intensidades dos sinais XPS,

principalmente para a amostra FTO|TiO₂|CuWO₄ devido à presença de CuWO₄ no topo da heterojunção.

Além disso, foi observado que a EL de W 4f nas heterojunções deslocou para um valor inferior em comparação com CuWO₄. Esta mudança pode estar associada a um aumento na densidade eletrônica em torno dos átomos de W no cluster [WO₆] ^[162]. Além disso, a EL do Ti 2p para heterojunções aumenta em relação ao TiO₂, sugerindo uma diminuição da densidade eletrônica ao redor dos átomos de Ti nos aglomerados de [TiO₄]. Estas alterações nas densidades eletrônicas de W e Ti podem estar relacionadas a interação entre CuWO₄ e TiO₂ nas heterojunções, além de sugerir uma transferência de elétrons do TiO₂ para CuWO₄ em ambas as conformações (FTO|CuWO₄|TiO₂ e FTO|TiO₂|CuWO₄) ^[163].

4.4 Análises por MEV e EDX

As morfologias superficiais de filmes puros e heterojunções foram caracterizadas por MEV, com isso, a Figura 4.9 mostra as imagens das superfícies de todas as amostras, bem como o mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) obtido para as heterojunções. Como registrado em estudo anterior para filmes de CuWO₄ eletrodepositados, foi observado aglomerados de grãos com partículas sobrepostas na amostra FTO|CuWO₄, conforme Figura 4.9a ^[144]. Enquanto a imagem de MEV para o filme de TiO₂ mostra uma morfologia irregular com aglomerados de partículas ligeiramente esféricas como pode ser visto na Figura 4.9b ^[103, 152]. No entanto, como pode ser visto na Figura 4.9c-d, as amostras FTO|CuWO₄|TiO₂ e FTO|TiO₂|CuWO₄ apresentaram morfologias não semelhantes às aquelas apresentadas pelos filmes puros de CuWO₄ e TiO₂. Nas heterojunções, as partículas aparecem mais uniformemente distribuídas e menos porosas, sugerindo boa interação dos óxidos na formação das heterojunções.

Os resultados de EDX, Figura 4.9e-h, confirmam a presença de W, Ti, O e Cu em ambas as heterojunções. Além disso, os espectros dos elementos corroboram com os resultados discutidos no DRX para as heterojunções, mostrado na Figura 4.4. Portanto, é possível notar que no filme FTO|CuWO₄|TiO₂, os elementos de CuWO₄ apresentam maior percentual na amostra, enquanto no filme de FTO|TiO₂|CuWO₄ uma porcentagem maior de elementos de TiO₂ é observada.

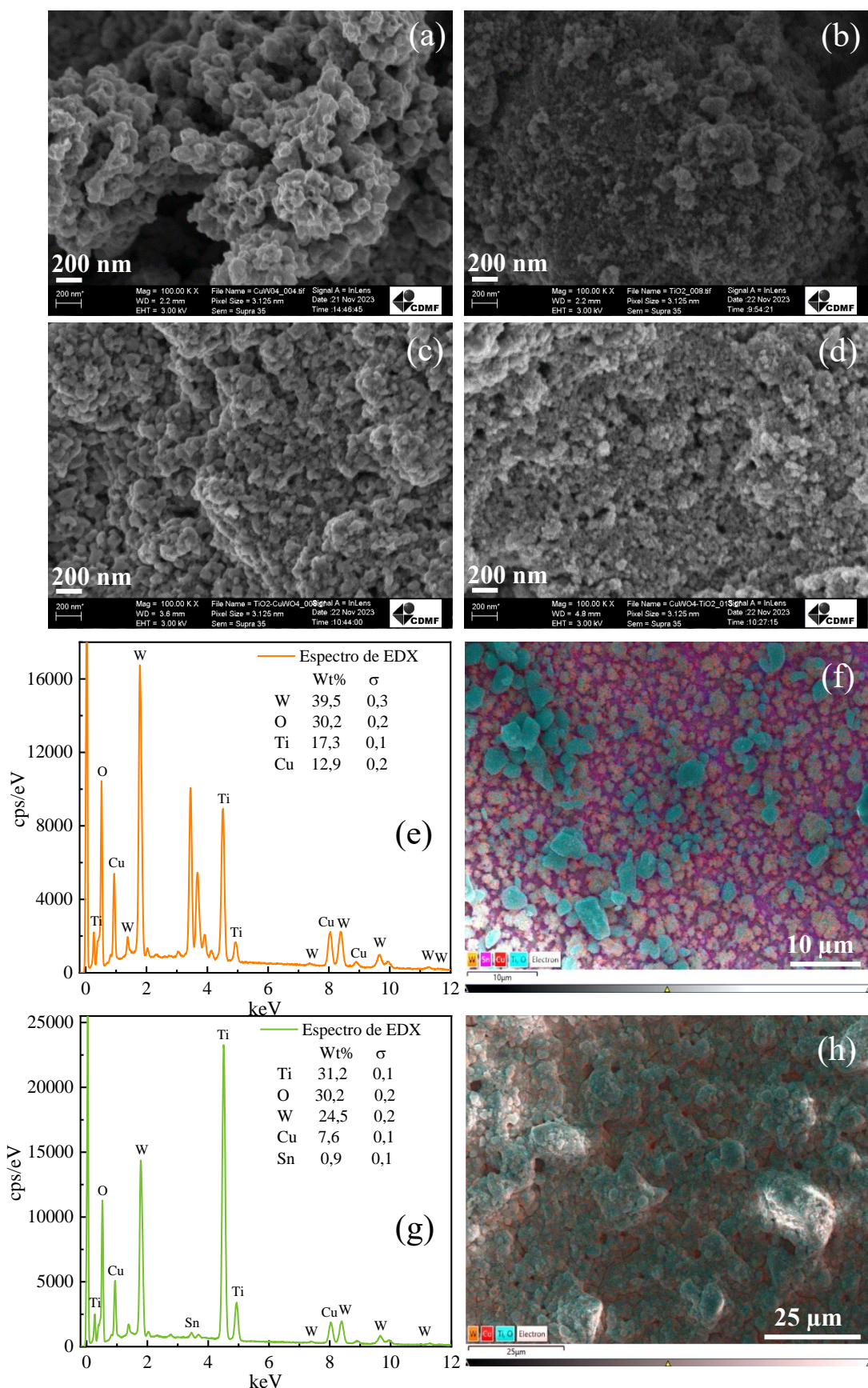


Figura. 4.9. Imagens de MEV de (a) FTO|CuWO₄, (b) FTO|TiO₂, (c) FTO|TiO₂|CuWO₄ e (d) FTO|CuWO₄|TiO₂; espectros de EDX e mapeamento da distribuição dos átomos nos filmes de (e-f) FTO|CuWO₄|TiO₂ e (g-h) FTO|TiO₂|CuWO₄

4.5 Caracterização óptica

A caracterização óptica foi realizada para todas as amostras por espectroscopia UV-vis em modo de transmitância. Na amostra FTO|TiO₂, como a Figura 4.10 mostra, observou-se um máximo de transmitância próximo de 100 % em comprimento de onda (λ) superior a 400 nm. Esta transmitância reduz repentinamente em $\lambda < 400$ nm, ou seja, na região do UV. Por outro lado, o filme de FTO|CuWO₄ apresentou absorção de luz na região visível. Com isso, a partir das curvas UV-Vis, os valores de E_{bg} foram estimados pelo método Wood-Tauc, assumindo transição indireta para CuWO₄ e transição direta para TiO₂, conforme Eq. (2) ^[145, 164]:

$$(\alpha h\nu)^n = C(h\nu - E_{bg}) \quad (2)$$

onde α é o coeficiente de absorção óptica do filme, h é a constante de Plank, ν corresponde à frequência do fóton, C a constante de proporcionalidade e E_{bg} é a energia do *gap* óptico. Para *band gap* (banda proibida) indireto $n = 1/2$, e para *band gap* direto $n = 2$, então E_{bg} foi calculada a partir da extrapolação da relação linear, considerando $(\alpha h\nu)^n = 0$ ^[165].

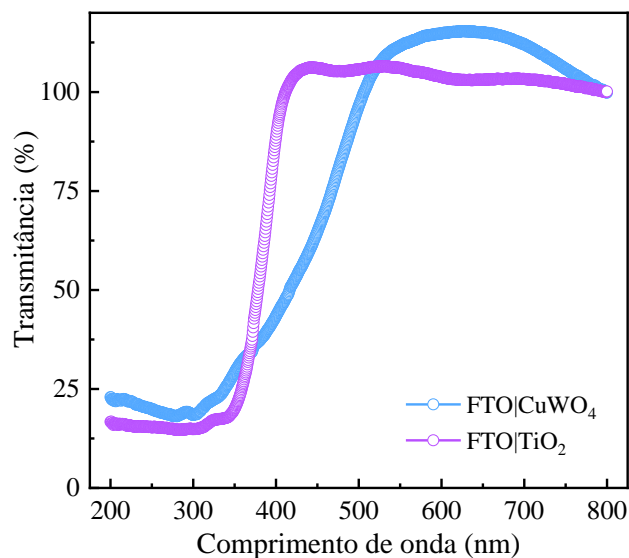


Figura 4.10. Curvas de transmitância UV-vis dos filmes FTO|CuWO₄ e FTO|TiO₂

Como pode ser observado na Figura. 4.11a, a amostra FTO|CuWO₄ exibiu um valor de E_{bg} de 2,21 eV (região visível), em concordância com resultados já relatados na literatura ^{[166,}

^{167]}. Além disso, a Figura 4.11b apresentou E_{bg} de 3,21 eV para o filme FTO|TiO₂. Este resultado é consistente para a amostra de TiO₂, pois possui comprimento de onda em regiões inferiores a 400 nm, associado ao UV ^[168, 169].

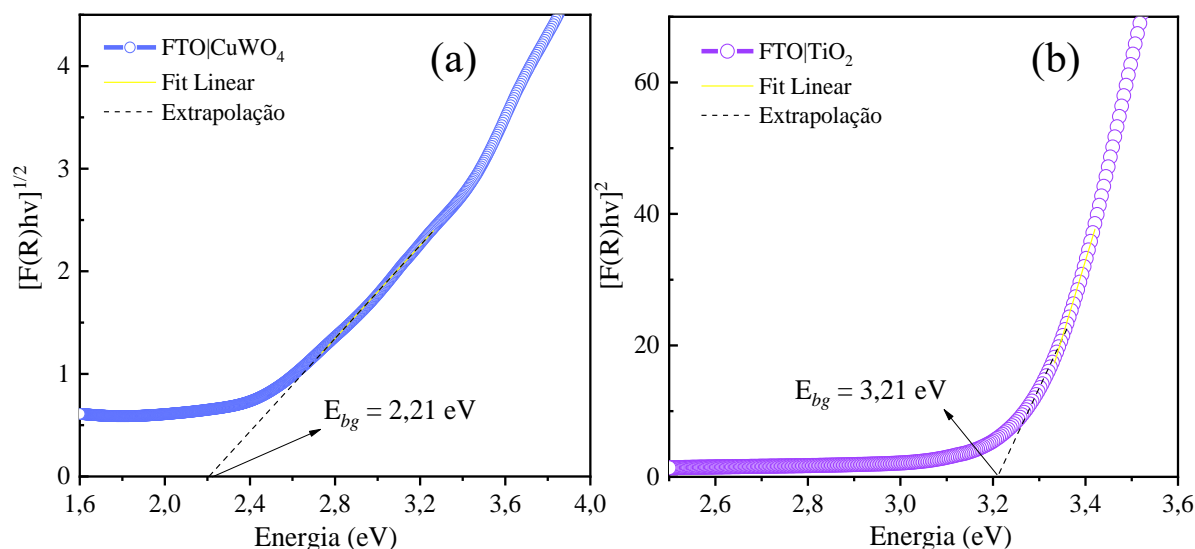


Figura 4.11. Energia de banda proibida estimada pelo método Wood-Tauc considerando transição indireta para (a) FTO|CuWO₄ e transição direta para (b) FTO|TiO₂

4.6 Caracterização fotoeletroquímica

As propriedades fotoeletroquímicas dos filmes fornecem informações essenciais sobre óxidos, como exemplo, transferências de carga e propriedades catalíticas. Assim, a investigação fotoeletroquímica dos filmes foi estudada em soluções aquosas a 0,5 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ como eletrólito suporte. A Figura 4.12 mostra curvas cronopotenciométricas dos filmes, registradas com interrupção de luz de 100 s (escuro-claro-escuro). Todos os filmes apresentaram fotopotencial mais negativo após condição de irradiação, $\Delta E < 0$ ($E_{claro} - E_{escuro}$), característica de semicondutores do tipo n ^[170].

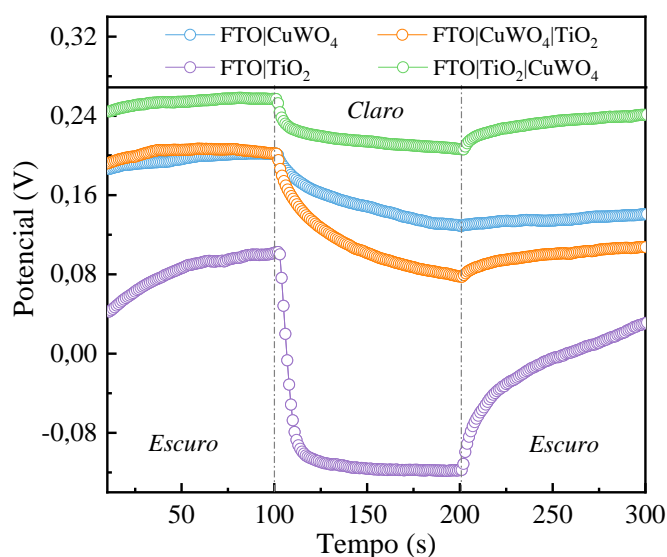


Figura 4.12. Curvas de cronopotenciometria dos filmes FTO|CuWO₄, FTO|TiO₂, FTO|TiO₂|CuWO₄ e FTO|CuWO₄|TiO₂ no intervalo escuro-claro-escuro sob condição de potencial de circuito aberto (corrente zero)

A eficiência fotoeletrocatalítica de filmes como fotoanodos pode ser prevista a partir da densidade de fotocorrente obtida em estudos fotoeletroquímicos. Esta corrente resulta da absorção adequada de luz e da separação eficaz dos portadores de carga, bem como do transporte de carga favorável ^[171]. A Figura 4.13a mostra curvas de LSV registradas com taxa de varredura de 2 mV s⁻¹ e *chopper* (interrupção) de iluminação para todos os filmes. A densidade de fotocorrente para os filmes FTO|TiO₂, FTO|CuWO₄, FTO|CuWO₄|TiO₂ e FTO|TiO₂|CuWO₄ atingiu 2,19, 18,28, 17,54 e 8,28 μA cm⁻² a 0,7 V vs. Ag/AgCl, respectivamente. A menor densidade de fotocorrente registrada para o filme de TiO₂ se deve à sua alta energia de banda proibida de 3,21 eV, o que torna o material fotoativo apenas sob luz UV. Considerando que os estudos são realizados em condições de luz policromática, com a maior parte do espectro na região do visível, uma fotocorrente menor era esperada para este fotoeletrodo.

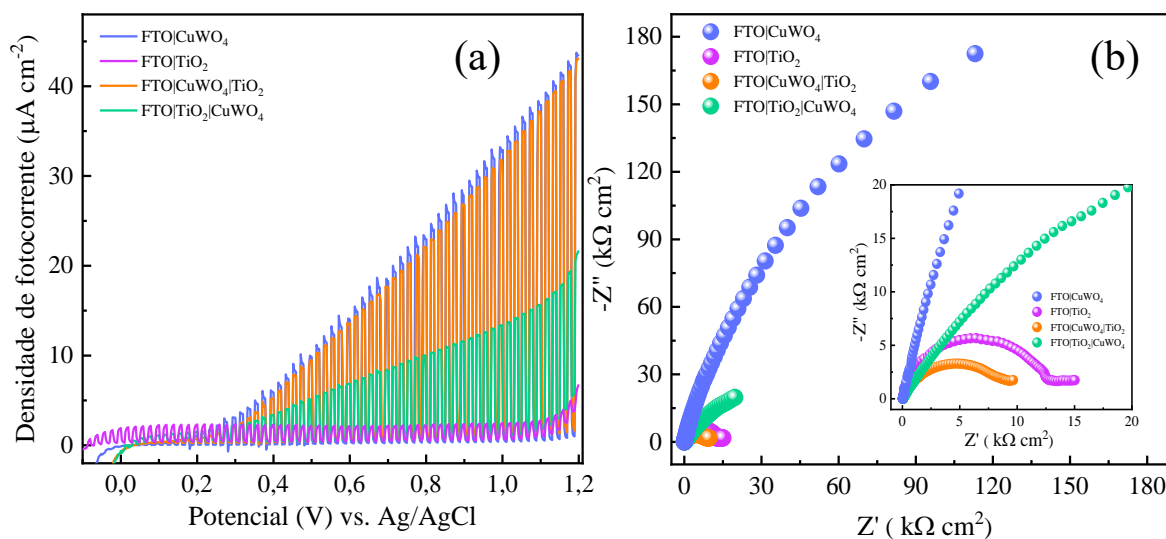


Figura 4.13. (a) Curvas LSV sob iluminação com interrupção de luz (2 mV s^{-1}) e (b) gráficos de Nyquist sob iluminação para filmes puros e heterojunções

Por sua vez, a EIS permite avaliar a resistência à transferência de carga na interface eletrólito/eletrodo. A Figura 4.13b mostra os gráficos de EIS para todos os fotoeletrodos preparados, em que é possível observar que o filme de FTO/TiO₂ apresenta boa transferência de carga na interface fotoanodo/eletrólito, representada pelo menor diâmetro de semicírculo. Isso confirma que a menor fotocorrente observada nesse fotoeletrodo se deve a fonte irradiação policromática (com baixa radiação UV) e não a resistência do filme. A densidade de fotocorrente pode ser entendida como uma medida da geração e migração eficiente de portadores de carga no semiconductor [30].

Por sua vez, o CuWO₄ é conhecido por apresentar alta resistência à transferência de carga, limitando suas aplicações fotocatalíticas [11, 89]. Portanto, a união entre as propriedades dos dois óxidos na heterojunção pode potencializar o efeito fotocatalítico do fotoanodo. Desta forma, como visto pelo semicírculo de menor diâmetro na Figura 4.13b, a junção de TiO₂ em CuWO₄ para formar a heterojunção FTO/CuWO₄/TiO₂ diminuiu consideravelmente a resistência do filme FTO/CuWO₄. Por outro lado, quando o CuWO₄ foi acoplado ao TiO₂, formando a heterojunção FTO/TiO₂/CuWO₄, houve um aumento na impedância (em comparação ao FTO/TiO₂) e, portanto, um aumento na resistência. Estes resultados mostram que o filme FTO/CuWO₄/TiO₂ apresenta-se como o mais adequado para aplicações de fotoeletrocatalise.

O efeito de migração de portadores de carga e intensidades de fotocorrente em ambas as configurações de heterojunção pode ser discutido com base no alinhamento de bandas dos materiais. As posições da BV e da BC dos semicondutores CuWO₄ e TiO₂ podem ser estimadas

usando os dados de E_{bg} e potencial de banda plana (E_{fb}). Em semicondutores do tipo n, o E_{fb} está relacionado ao nível de energia de Fermi e à posição da borda da BC. Com isso, para investigar as posições das bordas de banda dos materiais, foram realizadas medidas de Mott-Schottky (MS), conforme representado pela Eq. (3):

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r A^2 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{K_B T}{e} \right), \quad (3)$$

onde C_{SC} é a capacitância total na camada de depleção de carga espacial; ϵ_0 representa a permissividade no vácuo; ϵ_r a permissividade relativa do semicondutor; A corresponde a área superficial; e a carga eletrônica; N_D é a densidade dos portadores majoritários; E o potencial aplicado; K_B é a constante de Boltzmann; T a temperatura ^[172].

A Figura 4.14a ilustra o E_{fb} para os filmes FTO|CuWO₄ e FTO|TiO₂ estimados a partir da extrapolação da região linear do gráfico de MS ^[155]. Os materiais apresentaram inclinação positiva relacionado à condutividade do tipo n, o que está de acordo com as medidas de fotopotencial vistas na Figura 4.12 ^[170]. A intercepção do eixo x mostrou valores de -0,135 V e -0,012 V (vs. Ag/AgCl) para CuWO₄ e TiO₂, respectivamente. Esses valores foram convertidos para a escala de vácuo usando a Eq. (4) ^[37].

$$E_{(eV)} = -4,5 \text{ eV} - eE_{RHE}(V) \quad (4)$$

onde e é a carga do elétron e E_{RHE} corresponde ao eletrodo reversível de hidrogênio. Com isso, o potencial de borda da BC (E_{BC}) foi estimado em -4,9 eV e -5,1 eV para os filmes de CuWO₄ e TiO₂, respectivamente. Além disso, considerando a E_{bg} calculada por transmitância (Figura 4.11) o potencial de borda da BV foi estimado em -7,2 eV e -8,3 eV (CuWO₄ e TiO₂, respectivamente) de acordo com a Eq. (5).

$$E_{vb} = E_{bg} + E_{cb} \quad (5)$$

Portanto, de acordo com os níveis relativos das bordas de energia do CuWO₄ e TiO₂, é possível propor um mecanismo de transferência de carga para ambas as heterojunções. Como pode ser visto na Figura 4.14b, as BC e BV de CuWO₄ são mais positivas que as respectivas bandas de TiO₂, apresentando, portanto, um gap escalonado. Como os potenciais (eV) da BC e

BV de CuWO_4 são mais positivas que os respectivos potenciais de TiO_2 , elétrons não fluem espontaneamente da BC de TiO_2 para BC de CuWO_4 , e os buracos não conseguem migrar da BV de CuWO_4 para a BV de TiO_2 .

Nas heterojunções do tipo II, os pares elétron/buraco fotogerados são efetivamente separados, mas suas respectivas capacidades redox são enfraquecidas ^[74]. Se o mecanismo seguisse a proposta do tipo II, no caso da heterojunção $\text{FTO}|\text{TiO}_2|\text{CuWO}_4$, os elétrons passariam da BC de CuWO_4 para a BC de TiO_2 , promovendo reações de redução. Por outro lado, os buracos sairiam da BV de TiO_2 para a BV de CuWO_4 , promovendo reações de oxidação. Como resultado, mais elétrons seriam coletados pelo circuito externo, resultando em uma densidade de fotocorrente maior quando comparada a heterojunção $\text{FTO}|\text{CuWO}_4|\text{TiO}_2$, fato que não é observado nessa heterojunção ($\text{FTO}|\text{TiO}_2|\text{CuWO}_4$). Isso sugere que existe uma repulsão eletrostática entre cargas semelhantes, o que impede que os elétrons da BC de CuWO_4 se desloquem para a BC de TiO_2 , e não permite que os buracos saiam da BV de TiO_2 para a BV de CuWO_4 ^[173]. Além disso, os potenciais da BC de CuWO_4 e de TiO_2 indicam que estes materiais não são capazes de promover a reação de redução de água ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) ou gerar radicais $\bullet\text{O}_2^-$. Em concordância, a BV de CuWO_4 mostra que ele não é capaz de produzir radicais $\bullet\text{OH}$, mas isso é possível no potencial da BV de TiO_2 . Devido à reduzida capacidade redox na heterojunção $\text{FTO}|\text{TiO}_2|\text{CuWO}_4$, a estratégia do esquema Z direto foi empregado. Uma heterojunção de esquema Z direto tem o mesmo alinhamento de banda que uma heterojunção do tipo II convencional. No entanto, segue uma direção oposta de transferência de cargas fotogeradas no semiconductor com capacidade redox mais forte ^[162].

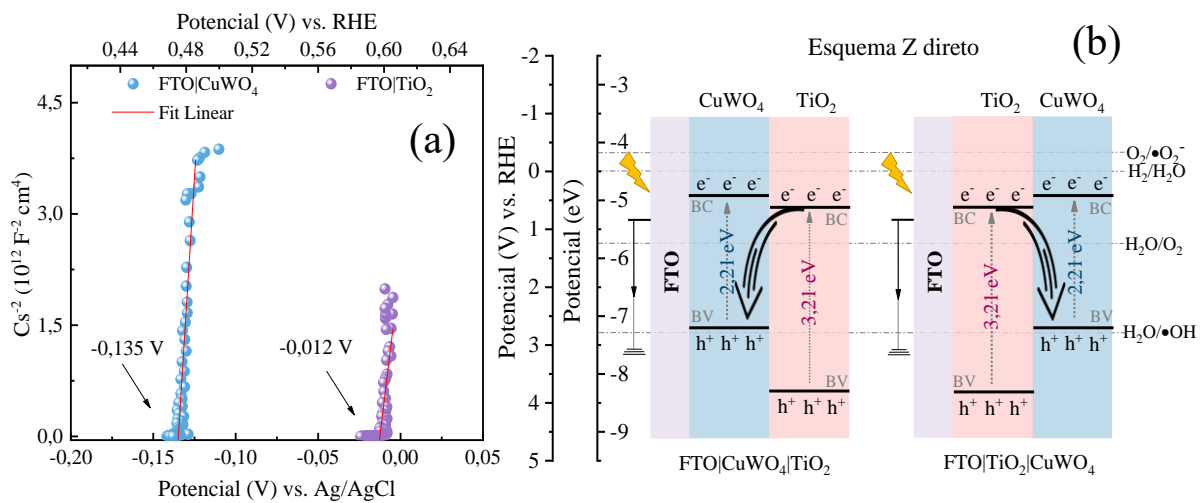


Figura 4.14. (a) Gráficos de Mott-Schottky dos filmes $\text{FTO}|\text{CuWO}_4$ e $\text{FTO}|\text{TiO}_2$ sob condições de escuro e (b) diagrama proposto para o processo de separação e transporte de cargas para heterojunções

O conceito de heterojunção de esquema Z direto foi comprado experimentalmente por Yu e colaboradores ^[132, 174]. Esta heterojunção não contém um mediador de elétrons. Dessa forma, os elétrons são transferidos diretamente entre as interfaces sólido-sólido ^[127, 175]. Portanto, sob irradiação luminosa, os elétrons foto gerados inativos no semiconductor oxidativo podem migrar diretamente na interface entre os dois semicondutores e combinar-se com os buracos foto gerados inativos no semiconductor redutor ^[133, 135]. Isso permite que a recombinação de portadores de carga foto gerados altamente reativos diminua consideravelmente, o que maximiza o desempenho fotocatalítico deste sistema ^[134].

Com isso, considerando as respostas fotoeletroquímicas melhoradas na heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂ como visto pela intensidade de fotocorrente e os dados EIS discutidos na Figura 4.13, a migração dos portadores de carga segue um transporte promovido pelo esquema Z direto. De forma que, a transferência de elétrons ocorre de TiO₂ para CuWO₄ em ambas as heterojunções, como previamente indicado nos resultados de XPS (Figura 4.8). Desta forma, elétrons ficam disponíveis na BC de CuWO₄ e os buracos na BV de TiO₂ ^[176]. Portanto, o esquema Z direto, combinado com a coleta de elétrons no circuito externo, minimiza a recombinação interna. Por outro lado, a menor fotocorrente observada na heterojunção FTO|TiO₂|CuWO₄ é consequência do transporte de carga com um esquema Z direto inverso ao da heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂. Neste caso, os elétrons da BC de TiO₂, além de se recombinarem internamente, também se recombina com os buracos da BV de CuWO₄. Assim, poucos elétrons ficam disponíveis para serem coletados pelo circuito externo, resultando em uma baixa densidade de fotocorrente.

Para determinar o tempo de recombinação dos filmes puros e heterojunções os resultados de fotocorrente dos materiais em função do tempo foram obtidos através de curvas de cronoamperometria (CA), com eletrodo polarizado em potencial 0,7 V vs. Ag/AgCl, e com interrupção de luz a cada 300 segundos. Como pode ser visto na Figura 4.15a, na ausência de luz, os valores de fotocorrente são quase zero. Após irradiação de luz policromática, foram observados picos de fotocorrente anódica para todas as amostras analisadas, atribuídos à injeção de elétrons na BC dos semicondutores. A densidade de fotocorrente obtida para as amostras está de acordo com os resultados das curvas de LSV, apresentadas na Figura 4.13a. A partir da resposta fotocorrente-tempo obtida na cronoamperometria, a fotocorrente transitória (τ) pode ser calculada a partir da Eq. (6):

$$R = e^{-\frac{1}{\tau}}, \quad (6)$$

R define a razão $R = \frac{J_t - J_{st}}{J_{in} - J_{st}}$, onde J_t indica a fotocorrente no tempo t, correspondente a fotorresposta inicial de pico anódico causado pela separação dos pares elétron/buraco fotogerados. E J_{st} corresponde a fotocorrente no tempo estacionário, resultante da redução exponencial da fotocorrente associada à recombinação de carga [177]. Com a inclinação do gráfico $\ln(R)$ versus tempo, conforme mostrado na Figura 4.15b, obtém-se o recíproco de τ , possibilitando relacionar o mecanismo de transporte de elétrons com o tempo de recombinação de carga no filme.

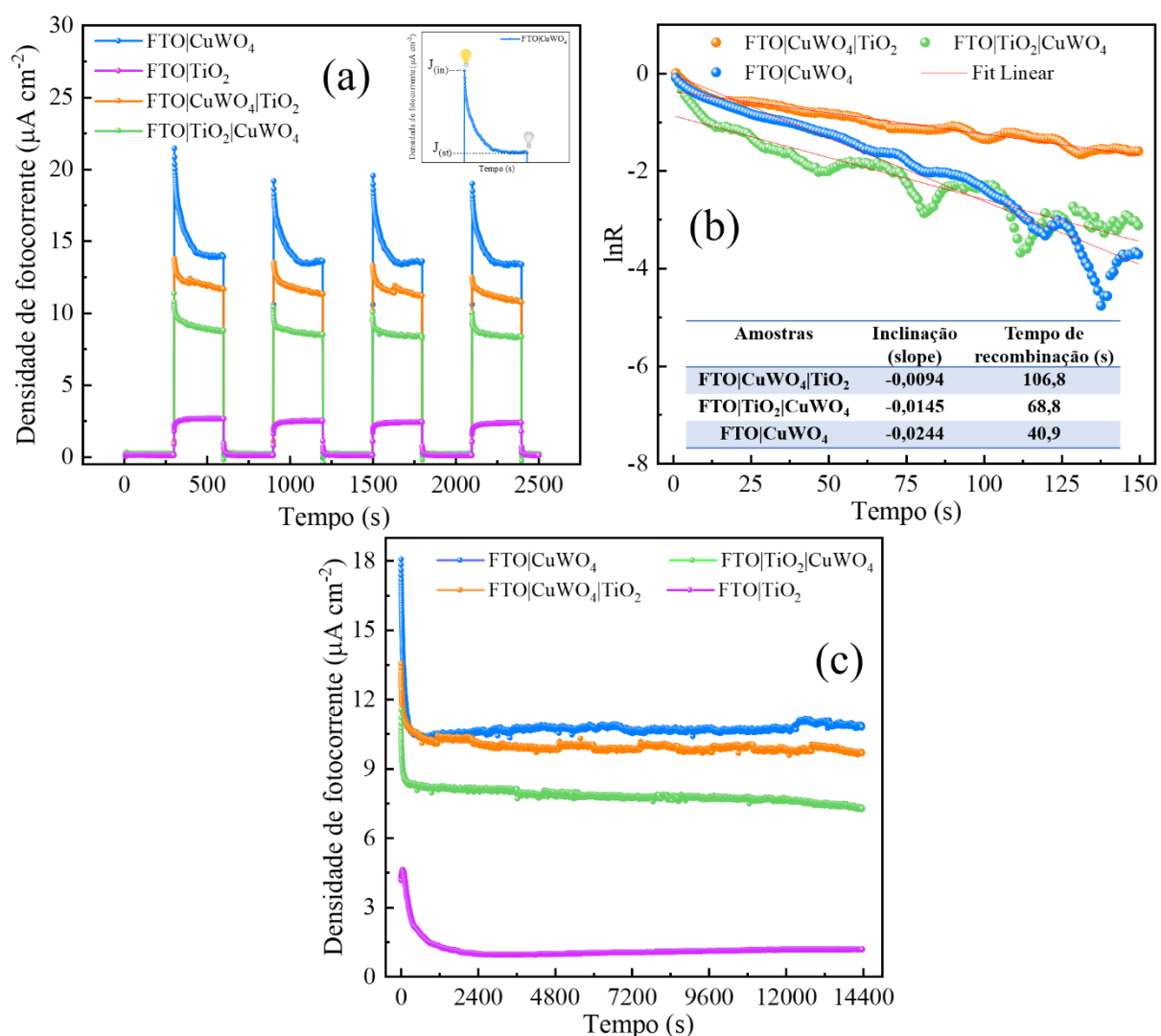


Figura 4.15. (a) Curvas de CA com luz cortada de 300s ligada/desligada a 0,7 V vs. Ag/AgCl (inserção: ampliação da curva de fotocorrente transitória para filme FTO|CuWO₄), (b) gráfico $\ln(R)$ versus tempo para FTO|CuWO₄, FTO|CuWO₄|TiO₂ e FTO|TiO₂|CuWO₄ e (c) curvas de densidade de fotocorrente-tempo em potencial aplicado de 0,7 V vs. Ag/AgCl durante 4 h para todos os fotoanodos

O filme de TiO_2 não apresenta redução exponencial na fotocorrente sendo seguida por um estado estacionário. Consequentemente, a ausência de J_{in} e J_{st} nas curvas de CA impossibilita a estimativa do tempo de recombinação elétron/buraco para o filme de TiO_2 . Por outro lado, foi possível calcular o tempo de vida de recombinação para os filmes de CuWO_4 e heterojunções. Como visto na Figura 4.15b, os valores do tempo de recombinação para os filmes $\text{FTO}|\text{CuWO}_4$, $\text{FTO}|\text{TiO}_2|\text{CuWO}_4$ e $\text{FTO}|\text{CuWO}_4|\text{TiO}_2$ foram 41, 69 e 107 s, respectivamente.

A fotoestabilidade dos filmes sob irradiação policromática foi avaliada por 4h sob polarização de 0,7 V vs. Ag/AgCl aplicada por cronoamperometria. Como visto na Figura 4.15c, todos os filmes apresentaram boa estabilidade sob um longo período de irradiação, permanecendo com corrente praticamente constante após a primeira hora de irradiação.

4.7 Atividade fotocatalítica

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos semicondutores, foram realizados estudos de degradação de MOX na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8 (pH natural nessa concentração) em meio aquoso sob irradiação de luz policromática incidente. A fotodegradação dos poluentes foi desenvolvida utilizando três configurações diferentes: (i) fotocátalise heterogênea (FH), (ii) fotocátalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE) e (iii) fotólise.

Os desempenhos fotocatalíticos de todos os fotoeletrodos para degradação de MOX podem ser visualizados na Figura 4.16a. Inicialmente, o estudo foi conduzido por 30 min no escuro para que o equilíbrio adsorção/dessorção fosse alcançado. Na ausência do fotocatalisador (fotólise) não houve alteração significativa na concentração do poluente, mostrando que o antibiótico é estável à ação de degradação apenas sob irradiação de luz visível.

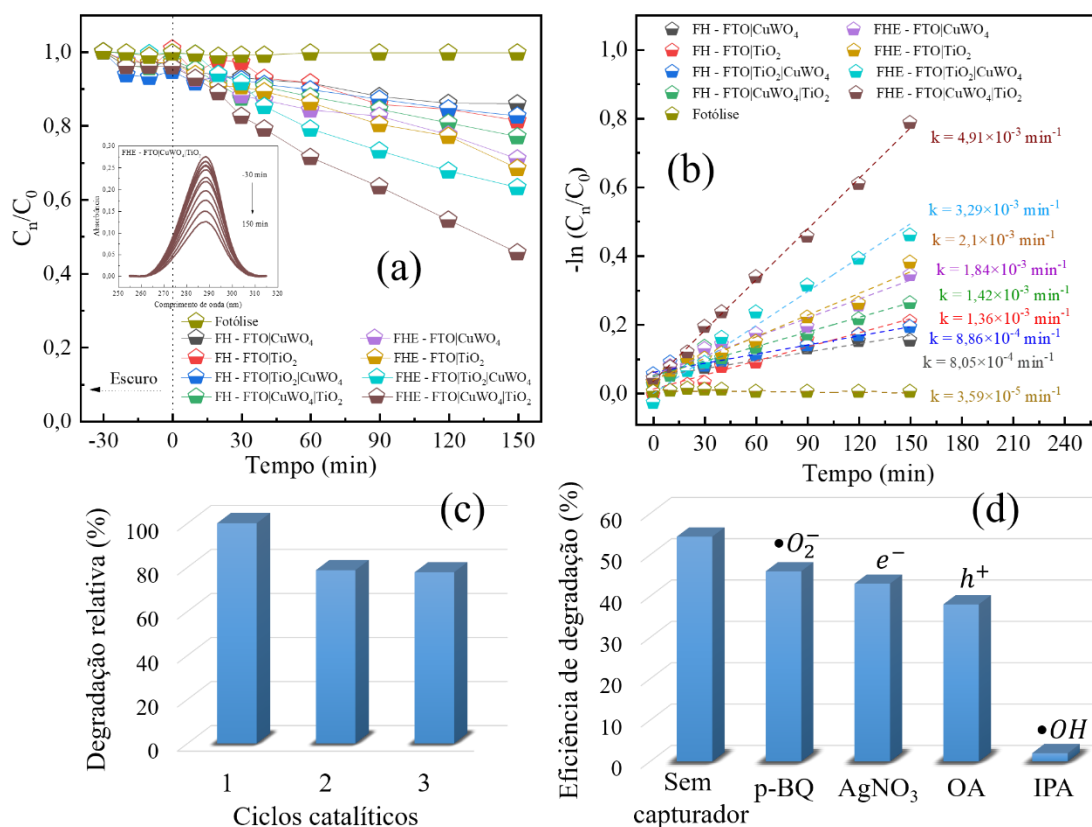


Figura 4.16. (a) Eficiência de degradação de MOX em solução aquosa sob irradiação policromática via fotólise, FH e FHE usando filmes FTO/CuWO₄, FTO/TiO₂, FTO/CuWO₄/TiO₂ e FTO/TiO₂/CuWO₄ (inserção: espectro de absorção durante a degradação de MOX utilizando FHE/CuWO₄/TiO₂), (b) cinética para degradação de MOX reação de pseudo-primeira ordem, (c) reúso do filme FTO/CuWO₄/TiO₂ e (d) efeito de sequestradores de radicais na fotodegradação de MOX em FTO/CuWO₄/TiO₂ sob irradiação policromática

A taxa de degradação de MOX obtida na configuração FH foi de 14, 18, 17 e 23% para os filmes FTO/CuWO₄, FTO/TiO₂, FTO/TiO₂/CuWO₄ e FTO/CuWO₄/TiO₂, respectivamente. Porém, para o mesmo conjunto de filmes, na condição FHE as degradações de MOX foram de 29, 32, 36 e 54%, respectivamente. Este desempenho superior na FHE se deve à polarização dos eletrodos. Quando um semicondutor do tipo n é irradiado e polarizado (aplicação de potencial externo), os elétrons são conduzidos em direção ao substrato condutor e coletados pelo circuito externo, o que favorece a separação de cargas no fotocatalisador e minimiza os processos de recombinação [38]. Além disso, a vida útil dos buracos é prolongada, permitindo uma melhor oxidação de MOX adsorvido na superfície do fotoanodo. Com esses resultados, todos os valores das constantes cinéticas de degradação apresentados na Figura 4.16b foram calculados considerando uma reação de pseudo-primeira ordem, comum em estudos de fotocatalise [146, 178], seguida pela Eq. (7):

$$-\ln\left(\frac{C_n}{C_0}\right) = kt, \quad (7)$$

onde k corresponde à constante de taxa de degradação do poluente (min^{-1}), t ao tempo de irradiação (min), C_0 e C_n são concentração inicial e concentração de MOX após irradiação policromática em um determinado momento, respectivamente [179].

A Figura 4.16b mostra que o filme FTO|CuWO₄|TiO₂ apresentou maior taxa de degradação para MOX, com $k = 4,91 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Este resultado está de acordo com as análises de EIS, valores de fotocorrente e maior inibição da taxa de recombinação discutidas anteriormente. Com isso, como pode ser visto nas curvas de fotodegradação (Figura 4.16a), a atividade fotocatalítica para o filme FTO|CuWO₄|TiO₂ é superior aos outros semicondutores investigados nas mesmas condições.

O reuso do fotocatalisador FTO|CuWO₄|TiO₂ foi avaliado considerando o sistema FHE, durante 3 ciclos catalíticos, como visualizado na Figura 4.16c. Antes do início de cada ciclo catalítico, o filme foi lavado com água deionizada e seco a 60 °C para remoção de MOX não degradada e subprodutos adsorvidos na superfície do filme. O fotocatalisador apresentou boa estabilidade, com diferença de cerca de 20 %, em relação ao primeiro ciclo. Esta redução pode ser atribuída à perda de massa do catalisador no filme durante o processo de lavagem [35].

Nas reações fotocatalíticas, a oxidação de poluentes orgânicos pode ser proporcionada diretamente por buracos fotoexcitados (h^+), radicais superóxidos livres ($\bullet O_2^-$) e radicais hidroxila ($\bullet OH$), que são extremamente reativos [146]. Para investigar as espécies reativas neste processo, (p-benzoquinona) p-BQ, (nitrato de prata) AgNO₃, (oxalato de amônio) AO e (álcool isopropílico) IPA foram utilizados como reagentes doadores de elétrons ou capturadores, os quais podem reagir preferencialmente com $\bullet O_2^-$, e^- , h^+ e $\bullet OH$, respectivamente.

A Figura 4.16d mostra o desempenho do filme para degradação da MOX na presença de sequestrantes. A eficiência fotocatalítica do filme FTO|CuWO₄|TiO₂ na degradação da MOX foi notavelmente reduzida de 54,45 % (sem sequestrantes) para 1,97 % com IPA. Isso mostra que os radicais $\bullet OH$ são as principais espécies reativas no processo de oxidação da MOX. Além disso, os buracos contribuem para o mecanismo de degradação da MOX, mas em menor escala.

Considerando os resultados dos estudos fotoeletroquímicos e catalíticos, foi proposto um possível mecanismo para explicar a atividade superior da heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂, em concordância ao mecanismo do esquema Z direto proposto na Figura 4.14b. Para isso, o potencial redox associado ao nível do maior orbital molecular ocupado (HOMO – *Highest occupation molecular orbital*) e do menor orbital molecular desocupado (LUMO – *Lowest*

unoccupation molecular orbital) da MOX foram estimados por medidas de voltametria cíclica e espectroscopia de UV-vis da molécula, respectivamente.

A Figura 4.17a mostra a VC registrada na presença e ausência de MOX 1×10^{-5} mol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. As medidas foram realizadas no escuro a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, usando FTO|CuWO₄|TiO₂ como eletrodo de trabalho. A curva tracejada em preto mostra que o eletrólito de suporte não apresenta valores significativos de corrente anódica. Por outro lado, um sinal de corrente anódica começando em 1,5 e com potencial máximo em 1,7 V vs. RHE, mostra a oxidação da MOX. Com isso, a partir do potencial de oxidação da MOX, o HOMO foi estimado em aproximadamente -6,2 eV.

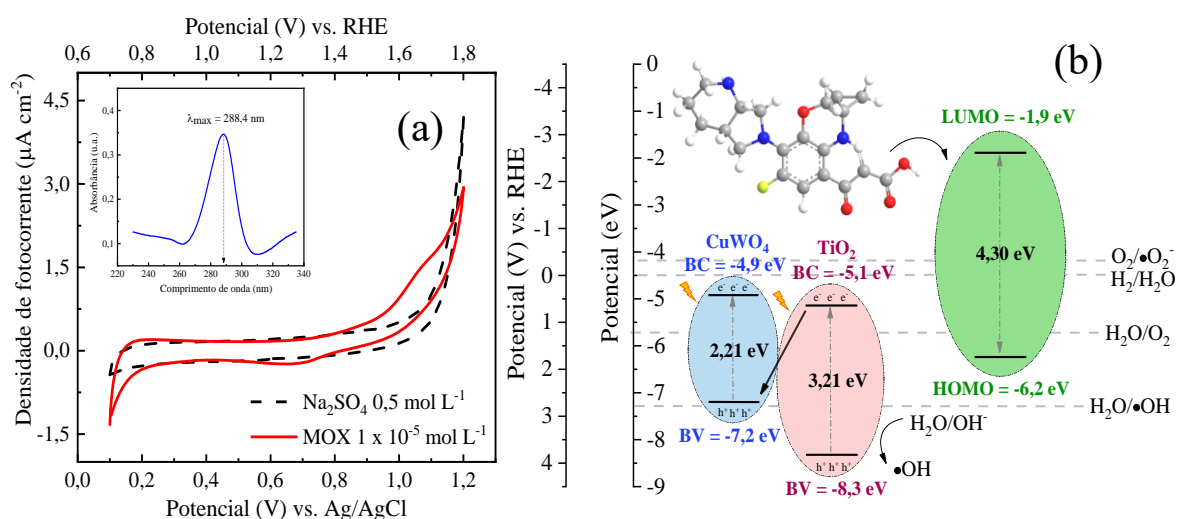


Figura 4.17. (a) Voltamograma cíclico (20 mV s⁻¹) usando o filme FTO|CuWO₄|TiO₂ sem iluminação, com eletrólito suporte de Na₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹ contendo MOX na concentração de 1×10^{-5} mol L⁻¹ (inserção: espectro de absorção máximo da MOX) e (b) diagrama de energia considerando a BV e a BC dos filmes de CuWO₄ e TiO₂ e o HOMO e LUMO da MOX

A energia HOMO-LUMO do antibiótico pode ser relacionada à sua absorção no UV-vis. A inserção da curva UV-Vis da Figura 4.17a apresenta o espectro de absorbância no comprimento de onda de aproximadamente 288 nm para MOX. Portanto, usando a Eq. (8) ^[180], o valor de energia correspondente foi de 4,3 eV. Então, o valor do LUMO foi estimado em -1,9 eV.

$$E(\text{eV}) = \frac{1241}{\lambda(\text{nm})} \quad (8)$$

Quando irradiadas, as heterojunções fornecem um campo elétrico interno, que ajuda na separação de elétrons e lacunas e induz uma migração mais rápida de portadores para evitar sua recombinação ^[125, 181]. De acordo com o diagrama de energia proposto na Figura 4.17b, a migração dos portadores de carga fotogerados durante o processo de fotodegradação ocorre com base nas posições das BC e BV de TiO₂ e CuWO₄, respectivamente. Em particular, os elétrons fotogerados na BC de TiO₂ recombina-se diretamente com os buracos fotogerados na BV de CuWO₄, resultando em uma separação efetiva de elétrons e buracos na BC de CuWO₄ e na BV de TiO₂.

Assim, o mecanismo proposto assume uma transferência de carga explicada pelo esquema Z direto, conforme discutido anteriormente. Os elétrons excitados das BVs de CuWO₄ e TiO₂ são transferidos para suas respectivas BCs, deixando buracos. Portanto, os buracos fotogerados na BV de CuWO₄ não podem gerar radicais •OH a partir de H₂O ou íons OH⁻, uma vez que o potencial de borda da BV de CuWO₄ (2,69 V vs. RHE) é mais negativo que o potencial redox padrão de H₂O/•OH (2,77 V vs. RHE) ^[182]. Por outro lado, o TiO₂ tem um potencial da BV mais positivo (3,8 V vs. RHE), portanto, buracos na BV podem gerar radicais •OH. Além disso, o O₂ dissolvido não pode ser oxidado a radicais •O₂⁻ por elétrons fotogerados nas BCs de CuWO₄ e TiO₂, uma vez que os potenciais das BCs vs. RHE são mais positivos (0,5 V de CuWO₄ e 0,6 V de TiO₂) do que o potencial redox padrão de O₂/•O₂⁻ (-0,33 V vs. RHE) ^[183]. De acordo com isso, os testes de capturadores de radicais (Figura 4.16d) confirmaram que as espécies oxidantes reativas dominantes foram os radicais •OH, seguidos pelos *h*⁺, enquanto espécies como •O₂⁻ e *e*⁻ não tiveram uma contribuição significativa para o processo de fotodegradação da MOX.

Nesse sentido, a fotodegradação da MOX na heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂ ocorre principalmente através dos radicais •OH gerados na BV de TiO₂, considerando que seu potencial na BV é mais positivo que o potencial de oxidação da MOX (1,7 V vs. RHE). Por outro lado, no caso da heterojunção inversa, FTO|TiO₂|CuWO₄, CuWO₄ é o que está mais em contato com o poluente e, assim, a geração de radicais •OH não é facilitada, sendo comprovado por uma taxa de degradação menos eficiente quando comparada à heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, a heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂ foi aplicada com sucesso para degradação de MOX em solução aquosa, utilizando a configuração FHE. Para tanto, óxidos semicondutores de CuWO₄ e TiO₂ foram sintetizados pelos métodos de eletrodeposição e sol-gel, respectivamente. As análises de DRX e XPS confirmaram a formação das heterojunções a partir de seus materiais puros. Em consequente, foi possível constatar que o fotoanodo FTO|CuWO₄|TiO₂ favoreceu melhor transporte de carga, notável diminuição na resistência à transferência de carga e maior densidade de fotocorrente em comparação com a heterojunção inversa, como confirmado por testes fotoeletroquímicos. Foi observado ainda um aumento no tempo de recombinação do par elétron/buraco para essa heterojunção, quando comparado ao CuWO₄ puro. Além disso, uma excelente fotoestabilidade ao longo do tempo foi constatada. Essas características contribuíram para a boa atividade fotocatalítica da heterojunção FTO|CuWO₄|TiO₂, que favoreceu a degradação fotoeletrocatalítica da MOX, com taxa de degradação de 54,4%. Em concordância, o mecanismo de transferência de carga mostrou uma atividade catalítica significativamente melhorada, alcançada pela construção da heterojunção do esquema Z direto. Desta forma, esse fotoanodo mostrou-se eficiente e promissor para a degradação de poluentes orgânicos.

REFERÊNCIAS

1. RAMÍREZ-MALULE, H.; QUIÑONES-MURILLO, D.H.; MANOTAS-DUQUE, D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerg Contam**, v. 6, p. 179, 2020.
2. FELIS, E. et al. Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment - occurrence and environmental implications. **Eur J Pharmacol**, v. 866, n. August 2019, p. 172813, 2020.
3. LORENZO, F.; NAVARATNAM, S.; EDGE, R.; ALLEN, N.S. Primary photophysical properties of moxifloxacin - A fluoroquinolone antibiotic. **Photochem Photobiol**, v. 84, n. 5, p. 1118, 2008.
4. KHAN, H.K.; REHMAN, M.Y.A.; MALIK, R.N. Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia. **J Environ Manage**, v. 271, p. 111030, 2020.
5. DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Curr Pollut Reports**, v. 1, n. 3, p. 167, 2015.
6. BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S.C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **J Environ Chem Eng**, v. 6, n. 3, p. 3531, 2018.
7. CHEN, L. et al. Oriented CuWO₄ Films for Improved Photoelectrochemical Water Splitting. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 14, n. 42, p. 47737, 2022.
8. BARBOSA, M.L. et al. Anionic and cationic dyes removal by degradation via photoelectrocatalysis using a WO₃/CuWO₄ heterojunction film as a photoanode. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 35, p. 100993, 2023.
9. LIMA, A.E.B. et al. Facile preparation of CuWO₄ porous films and their photoelectrochemical properties. **Electrochim Acta**, v. 256, p. 139, 2017.
10. MOURA, J.P.C.; REIS, R.Y.N.; LIMA, A.E.B.; SANTOS, R.S.; LUZ, G.E. Improved photoelectrocatalytic properties of ZnO/CuWO₄ heterojunction film for RhB degradation. **J Photochem Photobiol A Chem**, v. 401, p. 112778, 2020.
11. ZHOU, M.; GUO, Z.; SONG, Q.; LI, X.; LIU, Z. Improved photoelectrochemical response of CuWO₄/BiOI p-n heterojunction embedded with plasmonic Ag nanoparticles. **Chem Eng J**, v. 370, p. 218, 2019.
12. ZHAO, Y.; GE, H.; KONDO, Y.; KUWAHARA, Y.; MORI, K. Photosynthesis of hydrogen peroxide in a two-phase system by hydrophobic Au nanoparticle-deposited plasmonic TiO₂ catalysts. **Catal Today**, v. 431, n. January, p. 114558, 2024.
13. QIN, Y.; ZHANG, X.; LIU, Y.; XIE, W. Highly aligned array of W₁₈O₄₉/CuO core-shell nanorods and its promising NO₂ sensing properties. **J Alloys Compd**, v. 673, p. 364, 2016.

14. WANG, R. et al. Build-in electric field induced step-scheme TiO₂/W₁₈O₄₉ heterojunction for enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation. **Ceram Int**, v. 46, n. 1, p. 23, 2020.
15. PENG, B.; XIA, M.; LI, C.; YUE, C.; DIAO, P. Network Structured CuWO₄/BiVO₄/Co-Pi Nanocomposite for Solar Water Splitting. **Catalysts**, v. 8, n. 12, p. 663, 2018.
16. COSTA, J.C.S. et al. TiO₂ nanotubes decorated with au nanoparticles for photocatalytic hydrogen generation under UV-visible and visible light irradiations. **An Acad Bras Cienc**, v. 92, n. 3, p. 1, 2020.
17. LIMA, A.E.B. et al. CuWO₄/MnWO₄ heterojunction thin film with improved photoelectrochemical and photocatalytic properties using simulated solar irradiation. **J Solid State Electrochem**, v. 26, n. 4, p. 997, 2022.
18. ASKARI, N.; BEHESHTI, M.; MOWLA, D.; FARHADIAN, M. Synthesis of CuWO₄/Bi₂S₃ Z-scheme heterojunction with enhanced cephalixin photodegradation. **J Photochem Photobiol A Chem**, v. 394, p. 112463, 2020.
19. ROSA, W.S.; RABELO, L.G.; TIVERON ZAMPAULO, L.G.; GONÇALVES, R. V. Ternary Oxide CuWO₄/BiVO₄/FeCoO_x Films for Photoelectrochemical Water Oxidation: Insights into the Electronic Structure and Interfacial Band Alignment. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 14, n. 20, p. 22858, 2022.
20. HE, D. et al. Synergistic effect of TiO₂-CuWO₄ on the photocatalytic degradation of atrazine. **Environ Sci Pollut Res**, v. 26, n. 12, p. 12359, 2019.
21. CUI, Y. et al. CuWO₄/CuS heterojunction photocatalyst for the application of visible-light-driven photodegradation of dye pollutions. **J Alloys Compd**, v. 893, p. 162181, 2022.
22. LUO, J. et al. Synergistic adsorption-photocatalytic activity using Z-scheme based magnetic ZnFe₂O₄/CuWO₄ heterojunction for tetracycline removal. **J Alloys Compd**, v. 910, p. 164954, 2022.
23. LI, K. et al. A nanostructured CuWO₄/Mn₃O₄ with p/n heterojunction as photoanode toward enhanced water oxidation. **Catal Today**, v. 335, p. 173, 2019.
24. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.
25. HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **J Mater Sci**, v. 46, n. 4, p. 855, 2011.
26. WANG, S. et al. Defective black Ti³⁺ self-doped TiO₂ and reduced graphene oxide composite nanoparticles for boosting visible-light driven photocatalytic and photoelectrochemical activity. **Appl Surf Sci**, v. 467–468, p. 45, 2019.
27. EVGENIDOU, E. et al. Photocatalytic degradation of a mixture of eight antibiotics using Cu-modified TiO₂ photocatalysts: Kinetics, mineralization, antimicrobial activity

- elimination and disinfection. **J Environ Chem Eng**, v. 9, n. 4, p. 105295, 2021.
28. JIANG, Y.N. et al. New strategy for the in situ synthesis of single-crystalline $\text{MnWO}_4/\text{TiO}_2$ photocatalysts for efficient and cyclic photodegradation of organic pollutants. **CrystEngComm**, v. 18, n. 10, p. 1832, 2016.
29. FEITOSA, M.H.A. et al. Titanium dioxide/cadmium sulfide photoanode applied to photoelectrodegradation of naproxen in wastewater. **J Electroanal Chem**, v. 897, n. April, p. 115571, 2021.
30. BHARAGAV, U. et al. CuWO_4 as a novel Z-scheme partner to construct TiO_2 based stable and efficient heterojunction for photocatalytic hydrogen generation. **Int J Hydrogen Energy**, v. 47, n. 95, p. 40391, 2022.
31. BAO, X. et al. CuWO_{4-x} nanoparticles incorporated brookite TiO_2 porous nanospheres: Preparation and dramatic photocatalytic activity for light driven H_2 generation. **Mater Res Bull**, v. 136, p. 111171, 2021.
32. SHEN, C.-H.; WEN, X.-J.; FEI, Z.-H.; LIU, Z.-T.; MU, Q.-M. Novel Z-scheme $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{CeO}_2$ heterojunction for improved photocatalytic hydrogen evolution. **J Colloid Interface Sci**, v. 579, p. 297, 2020.
33. BAI, X. et al. Hydrophilic regulated photocatalytic converting phenol selectively over S-scheme $\text{CuWO}_4/\text{TiO}_2$. **J Clean Prod**, v. 369, p. 133099, 2022.
34. WU, H. et al. Novel $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ quantum dots/ TiO_2 nanotube arrays S-scheme heterojunction for enhanced photoelectrocatalytic degradation of sulfamethazine. **Appl Catal B Environ**, v. 321, n. October 2022, p. 122053, 2023.
35. PARIDA, V.K.; DHAKAD, R.; CHOWDHURY, S.; GUPTA, A.K. Facile synthesis of a 2D/3D Z-scheme $\text{Cu-g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin under visible light irradiation. **J Environ Chem Eng**, v. 11, n. 6, p. 111569, 2023.
36. COSTA, M.J. dos S. et al. Transition metal tungstates AWO_4 ($\text{A}^{2+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{and Cu}$) thin films and their photoelectrochemical behavior as photoanode for photocatalytic applications. **J Appl Electrochem**, v. 53, n. 7, p. 1349, 2023.
37. COSTA, G.S. et al. Effect of the applied potential condition on the photocatalytic properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ heterojunction films. **J Inorg Organomet Polym Mater**, v. 30, n. 8, p. 2851, 2020.
38. LUIS, J.S. et al. S-doped ZnO photoelectrode modified with silver and platinum nanoparticles and their photocatalytic activity for progesterone degradation. **J Mol Struct**, v. 1305, n. February, p. 137764, 2024.
39. COSTA, M.J. dos S. et al. Photocurrent Response and Progesterone Degradation by Employing WO_3 Films Modified with Platinum and Silver Nanoparticles. **Chempluschem**, v. 83, n. 12, p. 1153, 2018.
40. IQBAL, J. et al. Pharmaceuticals wastewater treatment via different advanced oxidation

- processes: Reaction mechanism, operational factors, toxicities, and cost evaluation – A review. **Sep Purif Technol**, v. 347, n. February, p. 127458, 2024.
41. KHAN, N.A. et al. Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review. **TrAC Trends Anal Chem**, v. 122, p. 115744, 2020.
 42. DESTRIEUX, D. et al. Drug residues in urban water: A database for ecotoxicological risk management. **Sci Total Environ**, v. 609, p. 927, 2017.
 43. PEÑA-GUZMÁN, C. et al. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **J Environ Manage**, v. 237, n. February, p. 408, 2019.
 44. FEKADU, S.; ALEMAYEHU, E.; DEWIL, R.; VAN DER BRUGGEN, B. Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. **Sci Total Environ**, v. 654, p. 324, 2019.
 45. KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **J Environ Manage**, v. 90, n. 8, p. 2354, 2009.
 46. ENIOLA, J.O.; KUMAR, R.; BARAKAT, M.A.; RASHID, J. A review on conventional and advanced hybrid technologies for pharmaceutical wastewater treatment. **J Clean Prod**, v. 356, n. November 2021, p. 131826, 2022.
 47. LIU, L. et al. Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. **J Water Process Eng**, v. 42, n. 22, p. 102122, 2021.
 48. UGOEZE, K. et al. Environmental and Human Health Impact of Antibiotics Waste Mismanagement: A Review. **Adv Environ Eng Res**, v. 05, n. 01, p. 1, 2024.
 49. LEVY, S. Microbial resistance to antibiotics: an envolving and persistent problem. **Lancet**, v. 320, n. 8289, p. 83, 1982.
 50. REZASOLTANI, S.; YADEGAR, A.; HATAMI, B.; ASADZADEH AGHDAEI, H.; ZALI, M.R. Antimicrobial Resistance as a Hidden Menace Lurking Behind the COVID-19 Outbreak: The Global Impacts of Too Much Hygiene on AMR. **Front Microbiol**, v. 11, p. 590683, 2020.
 51. LINGAS, E.C. Empiric Antibiotics in COVID 19: A Narrative Review. **Cureus**, v. 14, n. 6, p. e25596, 2022.
 52. SHARMA, M.; KUMAR, K.; DUBEY, K.K. Disposal of unused antibiotics as household waste: A social driver of antimicrobial resistance. **Environ Qual Manag**, v. 30, n. 4, p. 127, 2021.
 53. DESBIOLLES, F.; MALLERET, L.; TILIACOS, C.; WONG-WAH-CHUNG, P.; LAFFONT-SCHWOB, I. Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment? **Sci Total Environ**, v. 639, p. 1334, 2018.

54. KLATTE, S.; SCHAEFER, H.-C.; HEMPEL, M. Pharmaceuticals in the environment – A short review on options to minimize the exposure of humans, animals and ecosystems. **Sustain Chem Pharm**, v. 5, p. 61, 2017.
55. HE, Y. et al. Evaluation of attenuation of pharmaceuticals, toxic potency, and antibiotic resistance genes in constructed wetlands treating wastewater effluents. **Sci Total Environ**, v. 631–632, p. 1572, 2018.
56. SARAVOLATZ, L.D.; LEGGETT, J. Gatifloxacin, Gemifloxacin, and Moxifloxacin: The Role of 3 Newer Fluoroquinolones. **Clin Infect Dis**, v. 37, n. 9, p. 1210, 2003.
57. BAMBEKE, F. V.; TULKENS, P.M. Safety Profile of the Respiratory Fluoroquinolone Moxifloxacin. **Drug Saf**, v. 32, n. 5, p. 359, 2009.
58. KEY, B.D.; HOWELL, R.D.; CRIDDLE, C.S. Critical Review Fluorinated Organics in the Biosphere. **Environ Sci Technol**, v. 31, n. 9, p. 2445, 1997.
59. ISMAIL, F.M.D. Important fluorinated drugs in experimental and clinical use. **J Fluor Chem**, v. 118, n. 1–2, p. 27, 2002.
60. KHETAN, S.K.; COLLINS, T.J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. **Chem Rev**, v. 107, n. 6, p. 2319, 2007.
61. VAN BAMBEKE, F.; TULKENS, P.M. Safety Profile of the Respiratory Fluoroquinolone Moxifloxacin. **Drug Saf**, v. 32, n. 5, p. 359, 2009.
62. JIA, A.; WAN, Y.; XIAO, Y.; HU, J. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant. **Water Res**, v. 46, n. 2, p. 387, 2012.
63. PATEL, M. et al. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. **Chem Rev**, v. 119, n. 6, p. 3510, 2019.
64. BIEL-MAESO, M.; CORADA-FERNÁNDEZ, C.; LARA-MARTÍN, P.A. reclaimed wastewater *. **Environ Pollut**, v. 235, n. 91, p. 312, 2018.
65. KANAKARAJU, D.; GLASS, B.D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **J Environ Manage**, v. 219, p. 189, 2018.
66. AHMED, S. et al. Emerging pollutants and their removal using visible-light responsive photocatalysis – A comprehensive review. **J Environ Chem Eng**, v. 9, n. 6, p. 106643, 2021.
67. BLAIR, B.; NIKOLAUS, A.; HEDMAN, C.; KLAPER, R.; GRUNDL, T. Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 134, p. 395, 2015.
68. IKE, I.A.; LINDEN, K.G.; ORBELL, J.D.; DUKE, M. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. **Chem Eng J**, v. 338, n. October 2017, p. 651, 2018.

69. ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A.A.; WAN DAUD, W.M.A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **J Clean Prod**, v. 87, n. 1, p. 826, 2015.
70. SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M.C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **J Environ Manage**, v. 208, p. 56, 2018.
71. QUMAR, U. et al. Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles. **J Mater Sci Technol**, v. 131, p. 122, 2022.
72. JABBAR, Z.H.; GRAIMED, B.H. Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study. **J Water Process Eng**, v. 47, p. 102671, 2022.
73. YUAN, Y. et al. A review of metal oxide-based Z-scheme heterojunction photocatalysts: actualities and developments. **Mater Today Energy**, v. 21, p. 100829, 2021.
74. LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, A.A. Heterojunction Photocatalysts. **Adv Mater**, v. 29, p. 1601694, 2017.
75. LI, X.; YU, J.; JIANG, C. Principle and surface science of photocatalysis. **Interface Sci Technol**, v. 31, p. 1, 2020.
76. LI, X. et al. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. **J Mater Chem A**, v. 3, n. 6, p. 2485, 2015.
77. OLIVEIRA, H.G.; NERY, D.C.; LONGO, C. Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes. **Appl Catal B Environ**, v. 93, p. 205, 2010.
78. MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Appl Catal B Environ**, v. 87, n. 3–4, p. 105, 2009.
79. BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Appl Catal B Environ**, v. 166–167, p. 603, 2015.
80. CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **J Photochem Photobiol C Photochem Rev**, v. 6, n. 2–3, p. 186, 2005.
81. CHAN, S.H.S.; WU, T.Y.; JUAN, J.C.; TEH, C.Y. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 86, n. 9, p. 1130, 2011.
82. UMUKORO, E.H.; PELEYEJU, M.G.; NGILA, J.C.; AROTIBA, O.A. Towards wastewater treatment: Photo-assisted electrochemical degradation of 2-nitrophenol and orange II dye at a tungsten trioxide- exfoliated graphite composite electrode. **Chem Eng J**, v. 317, p. 290, 2017.

83. GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338, 2001.
84. BARD, A.J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. **J Photochem**, v. 10, n. 1, p. 59, 1979.
85. HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. **Chem Rev**, v. 95, n. 1, p. 49, 1995.
86. DUAN, X. et al. Ultrasonic Spray Pyrolysis-assisted Fabrication of Ultrathin CuWO₄ Films with Improved Photoelectrochemical Performance. **ChemNanoMat**, v. 8, n. 1, p. 1, 2022.
87. KIHNBORG, L.; GEBERT, E. CuWO₄, a distorted Wolframite-type structure. **Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem**, v. 26, n. 7, p. 1020, 1970.
88. RUIZ-FUERTES, J.; SEGURA, A.; RODRÍGUEZ, F.; ERRANDONEA, D.; SANZ-ORTIZ, M.N. Anomalous High-Pressure Jahn-Teller Behavior in CuWO₄. **Phys Rev Lett**, v. 108, n. 16, p. 166402, 2012.
89. WANG, D. et al. Improved Charge Separation in WO₃/CuWO₄ Composite Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation. **Materials (Basel)**, v. 9, n. 5, p. 348, 2016.
90. WANG, T. et al. Self-Assembled Urchin-Like CuWO₄/WO₃ Heterojunction Nanoarrays as Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting. **ChemElectroChem**, v. 8, n. 1, p. 125, 2021.
91. KANNAN, S.; BALASUBRAMANIAN, V.; MOHANRAJ, K.; SIVAKUMAR, G. Preparation of h-WO₃/CuWO₄ microsphere and single crystalline CuWO₄ nanoparticles and their electrocatalytic activity. **Vacuum**, v. 191, p. 110381, 2021.
92. AHMADI, F.; RAHIMI-NASRABADI, M.; EGHBALI-ARANI, M. The synthesis of CuWO₄ nano particles by a new morphological control method, characterization of its photocatalytic activity. **J Mater Sci Mater Electron**, v. 28, n. 7, p. 5244, 2017.
93. EGHBALI-ARANI, M.; SOBHANI-NASAB, A.; RAHIMI-NASRABADI, M.; AHMADI, F.; POURMASOUD, S. Ultrasound-assisted synthesis of YbVO₄ nanostructure and YbVO₄/CuWO₄ nanocomposites for enhanced photocatalytic degradation of organic dyes under visible light. **Ultrason Sonochem**, v. 43, n. August 2017, p. 120, 2018.
94. YE, W.; CHEN, F.; ZHAO, F.; HAN, N.; LI, Y. CuWO₄ Nanoflake Array-Based Single-Junction and Heterojunction Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 8, n. 14, p. 9211, 2016.
95. NIU, Q. et al. Build-in electric field in CuWO₄/covalent organic frameworks S-scheme photocatalysts steer boosting charge transfer for photocatalytic CO₂ reduction. **J Colloid Interface Sci**, v. 643, p. 102, 2023.
96. VIGNESH, K.; PRIYANKA, R.; HARIHARAN, R.; RAJARAJAN, M.; SUGANTHI, A. Fabrication of CdS and CuWO₄ modified TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light irradiation. **J Ind Eng Chem**, v. 20, n. 2, p. 435, 2014.

97. RAMEZANALIZADEH, H.; MANTEGHI, F. Design and development of a novel BiFeO₃/CuWO₄ heterojunction with enhanced photocatalytic performance for the degradation of organic dyes. **J Photochem Photobiol A Chem**, v. 338, p. 60, 2017.
98. LUO, J. et al. Synergistic adsorption-photocatalytic activity using Z-scheme based magnetic ZnFe₂O₄/CuWO₄ heterojunction for tetracycline removal. **J Alloys Compd**, v. 910, p. 164954, 2022.
99. ROSHANI, R.; TADJARODI, A. Preparation of nanocomposite with different component ratios of CuWO₄ nanoparticles and nitrogen-doped reduced graphene oxide to compare their supercapacitive properties. **J Alloys Compd**, v. 856, p. 157302, 2021.
100. DHILIP KUMAR, R.; ANDOU, Y.; SATHISH, M.; KARUPPUCHAMY, S. Synthesis of nanostructured Cu-WO₃ and CuWO₄ for supercapacitor applications. **J Mater Sci Mater Electron**, v. 27, n. 3, p. 2926, 2016.
101. XIANG, G. et al. Size-dependent surface activity of rutile and anatase TiO₂ nanocrystals: Facile surface modification and enhanced photocatalytic performance. **Chem - A Eur J**, v. 18, n. 15, p. 4759, 2012.
102. SANG, L.; ZHAO, Y.; BURDA, C. TiO₂ Nanoparticles as Functional Building Blocks. **Am Chem Soc**, v. 114, n. 19, p. 9283, 2014.
103. WANG, Y. et al. Quasi-Spherical Brookite TiO₂ Nanostructures Synthesized Using Solvothermal Method in the Presence of Oxalic Acid. **Trans Tianjin Univ**, v. 24, n. 4, p. 326, 2018.
104. BOKHIMI, X. Local order in titania polymorphs. **Int J Hydrogen Energy**, v. 26, n. 12, p. 1279, 2001.
105. DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. **Chem Mater**, v. 22, n. 3, p. 1173, 2010.
106. ZHANG, X. et al. Recent Advances in TiO₂ -based Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting. **Chem – An Asian J**, v. 17, n. 20, 2022.
107. THAKUR, A.; KUMAR, P.; BAGCHI, S.; SINHA, R.K.; DEVI, P. Green synthesized plasmonic nanostructure decorated TiO₂ nanofibers for photoelectrochemical hydrogen production. **Sol Energy**, v. 193, n. September, p. 715, 2019.
108. LIU, X. et al. Fabrication of 3D Mesoporous Black TiO₂/MoS₂/TiO₂ Nanosheets for Visible-Light-Driven Photocatalysis. **ChemSusChem**, v. 9, n. 10, p. 1118, 2016.
109. VOEPEL, P.; WEISS, M.; SMARSLY, B.M.; MARSCHALL, R. Photocatalytic activity of multiphase TiO₂(B)/anatase nanoparticle heterojunctions prepared from ionic liquids. **J Photochem Photobiol A Chem**, v. 366, p. 34, 2018.
110. LIN, S.-W. et al. CeO₂/TiO₂ Heterojunction Nanotube Arrays for Highly Efficient Visible-Light Photoelectrochemical Water Splitting. **ACS Appl Energy Mater**, v. 6, n. 2, p. 1093, 2023.

111. AL-HADDAD, A. et al. Constructing Well-Ordered CdTe/TiO₂ Core/Shell Nanowire Arrays for Solar Energy Conversion. **Small**, v. 12, n. 40, p. 5538, 2016.
112. FREITAS, D. V. et al. Enhanced Visible-Light Photoelectrochemical Conversion on TiO₂ Nanotubes with Bi₂S₃ Quantum Dots Obtained by in Situ Electrochemical Method. **ACS Appl Energy Mater**, v. 1, n. 8, p. 3636, 2018.
113. WANG, S. et al. Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications. **J Mater Sci Technol**, v. 33, n. 1, p. 1, 2017.
114. JIA, X. et al. Interfacial Mediation by Sn And S Vacancies of p -SnS/ n -ZnIn₂S₄ for Enhancing Photocatalytic Hydrogen Evolution with New Scheme of Type-I Heterojunction. **Adv Funct Mater**, v. 33, n. 50, p. 2304072, 2023.
115. CUI, H.; DONG, S.; WANG, K.; LUAN, M.; HUANG, T. Synthesis of a novel Type-II In₂S₃/Bi₂MoO₆ heterojunction photocatalyst: Excellent photocatalytic performance and degradation mechanism for Rhodamine B. **Sep Purif Technol**, v. 255, n. August 2020, p. 117758, 2021.
116. HENG, H.; GAN, Q.; MENG, P.; LIU, X. The visible-light-driven type III heterojunction H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂-In₂S₃: A photocatalysis composite with enhanced photocatalytic activity. **J Alloys Compd**, v. 696, p. 51, 2017.
117. ZHANG, C. et al. Construction of p-n type Ag₃PO₄/CdWO₄ heterojunction photocatalyst for visible-light-induced dye degradation. **Appl Surf Sci**, v. 534, n. August, p. 147544, 2020.
118. TANG, T. et al. Novel p-n heterojunction Bi₂O₃/Ti₃₊-TiO₂ photocatalyst enables the complete removal of tetracyclines under visible light. **Chem Eng J**, v. 417, n. December 2020, p. 128058, 2021.
119. YE, L. et al. Efficient photoelectrochemical overall water-splitting of MoS₂/g-C₃N₄ n-n type heterojunction film. **J Chem Phys**, v. 154, n. 21, p. 1ENG, 2021.
120. PANG, Y. et al. Z-scheme carbon-bridged Bi₂O₃/TiO₂ nanotube arrays to boost photoelectrochemical detection performance. **Appl Catal B Environ**, v. 248, n. November 2018, p. 255, 2019.
121. GONG, H.; HAO, X.; JIN, Z.; MA, Q. WP modified S-scheme Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/WO₃ for efficient photocatalytic hydrogen production. **New J Chem**, v. 43, n. 48, p. 19159, 2019.
122. MARSCHALL, R. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. **Adv Funct Mater**, v. 24, p. 2421, 2014.
123. SHI, W.; CHOPRA, N. Nanoscale heterostructures for photoelectrochemical water splitting and photodegradation of pollutants. **Nanomater Energy**, v. 2, n. 3, p. 158, 2013.
124. RAIZADA, P. et al. An overview of converting reductive photocatalyst into all solid-state and direct Z-scheme system for water splitting and CO₂ reduction. **J Ind Eng Chem**, v. 93, p. 1, 2021.
125. PANTHI, G.; PARK, M. Graphitic Carbon Nitride/Zinc Oxide-Based Z-Scheme and S-

- Scheme Heterojunction Photocatalysts for the Photodegradation of Organic Pollutants. **Int J Mol Sci**, v. 24, n. 19, p. 15021, 2023.
126. LI, J. et al. Advances in Z-scheme semiconductor photocatalysts for the photoelectrochemical applications: A review. **Carbon Energy**, v. 4, n. 3, p. 294, 2022.
127. XU, Q. et al. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. **Mater Today**, v. 21, n. 10, p. 1042, 2018.
128. YUAN, Q. et al. Noble-Metal-Free Janus-like Structures by Cation Exchange for Z-Scheme Photocatalytic Water Splitting under Broadband Light Irradiation. **Angew Chemie**, v. 56, n. 15, p. 4206, 2017.
129. WANG, Y. et al. Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H₂ Fuel Synthesis by Z-Scheme Water Splitting Systems. **Chem Rev**, v. 118, p. 5201, 2018.
130. ZHOU, P.; YU, J.; JARONIEC, M. All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems. **Adv Mater**, v. 26, p. 4920, 2014.
131. TADA, H.; MITSUI, T.; KIYONAGA, T.; AKITA, T.; TANAKA, K. All-solid-state Z-scheme in CdS–Au–TiO₂ three-component nanojunction system. **Nat Mater**, v. 5, n. October, p. 782, 2006.
132. YU, J.; WANG, S.; LOW, J.; XIAO, W. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄–TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. **Phys Chem Chem Phys**, v. 15, n. 39, p. 16883, 2013.
133. WANG, Y.; ZHOU, J.; HAO, X.; WANG, Y.; ZOU, Z. Fabricating direct Z-scheme PTCDA/g-C₃N₄ photocatalyst based on interfacial strong interaction for efficient photooxidation of benzylamine. **Appl Surf Sci**, v. 456, n. June, p. 861, 2018.
134. MENG, S.; NING, X.; ZHANG, T.; CHEN, S.; FU, X. What is the transfer mechanism of photogenerated carriers for the nanocomposite. **Phys Chem Chem Phys**, v. 17, p. 11577, 2015.
135. XU, Q.; ZHANG, L.; CHENG, B.; FAN, J.; YU, J. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst. **Chem**, v. 6, n. 7, p. 1543, 2020.
136. LI, F. et al. A review of updated S-scheme heterojunction photocatalysts. **J Mater Sci Technol**, v. 177, p. 142, 2024.
137. DI, T. et al. Review on Metal Sulphide-based Z-scheme Photocatalysts. **ChemCatChem**, v. 11, n. 5, p. 1394, 2019.
138. ZHANG, L.; ZHANG, J.; YU, H.; YU, J. Emerging S-Scheme Photocatalyst. **Adv Mater**, v. 34, n. 11, p. 2107668, 2022.
139. DENG, H. et al. S-scheme heterojunction based on p-type ZnMn₂O₄ and n-type ZnO with improved photocatalytic CO₂ reduction activity. **Chem Eng J**, v. 409, n. October 2020, p. 127377, 2021.
140. ZHOU, L. et al. Preparation of novel 0D/2D Ag₂WO₄/WO₃ Step-scheme heterojunction

- with effective interfacial charges transfer for photocatalytic contaminants degradation and mechanism insight. **Chem Eng J**, v. 420, p. 130361, 2021.
141. KUMAR, A. et al. A review on S-scheme and dual S-scheme heterojunctions for photocatalytic hydrogen evolution, water detoxification and CO₂ reduction. **Fuel**, v. 333, n. P1, p. 126267, 2023.
142. CARVALHO, L.M. et al. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation on WO₃-TiO₂-SBA-15 nanostructured composite. **Environ Sci Pollut Res**, v. 28, n. 7, p. 7774, 2021.
143. SILVA, R.C. et al. Electronic Structure, Morphological Aspects, Optical and Electrochemical Properties of RuO₂ Nanocrystals. **Electron Mater Lett**, v. 15, n. 5, p. 645, 2019.
144. YOUREY, J.E.; BARTLETT, B.M. Electrochemical deposition and photoelectrochemistry of CuWO₄, a promising photoanode for water oxidation. **J Mater Chem**, v. 21, n. 21, p. 7651, 2011.
145. TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Mater Res Bull**, v. 3, n. 1, p. 37, 1968.
146. SALES, G.S. et al. Photodegradation mechanism of metronidazole on nanostructured material type SBA-15/TiO₂. **J Environ Chem Eng**, v. 11, n. 5, p. 110335, 2023.
147. TSUBOTA, M.; KITAGAWA, J. A necessary criterion for obtaining accurate lattice parameters by Rietveld method. **Sci Rep**, v. 7, n. 1, p. 15381, 2017.
148. REIS, L.R.M. et al. Structure, optical, colorimetric, and supercapacitor properties of anode α -CuWO₄ crystals. **Mater Lett**, v. 354, p. 135340, 2024.
149. YADAV, P.; SINHA, E. Structural and Optical Properties of Triclinic CuWO₄ Prepared by Solid-State Reaction Technique. **Macromol Symp**, v. 388, n. 1, p. 1, 2019.
150. MASCIOCCHI, N.; ARTIOLI, G. Lattice parameters determination from powder diffraction data: Results from a round robin project. **Powder Diffr**, v. 11, n. 3, p. 253, 1996.
151. BOPPELLA, R.; BASAK, P.; MANORAMA, S. V. Viable Method for the Synthesis of Biphasic TiO₂ Nanocrystals with Tunable Phase Composition and Enabled Visible-Light Photocatalytic Performance. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1239, 2012.
152. MUTUMA, B.K.; SHAO, G.N.; KIM, W.D.; KIM, H.T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **J Colloid Interface Sci**, v. 442, p. 1, 2015.
153. ZHANG, J.; XIAO, X.; NAN, J. Hydrothermal-hydrolysis synthesis and photocatalytic properties of nano-TiO₂ with an adjustable crystalline structure. **J Hazard Mater**, v. 176, n. 1-3, p. 617, 2010.
154. HUANG, R. et al. In situ synthesis of Cu⁺ self-doped CuWO₄/g-C₃N₄ heterogeneous

- Fenton-like catalysts: The key role of Cu⁺ in enhancing catalytic performance. **Sep Purif Technol**, v. 250, p. 117174, 2020.
155. LI, K. et al. A nanostructured CuWO₄/Mn₃O₄ with p/n heterojunction as photoanode toward enhanced water oxidation. **Catal Today**, v. 335, p. 173, 2019.
156. CHEN, S.; HOSSAIN, M.N.; CHEN, A. Significant Enhancement of the Photoelectrochemical Activity of CuWO₄ by using a Cobalt Phosphate Nanoscale Thin Film. **ChemElectroChem**, v. 5, n. 3, p. 523, 2018.
157. CHEN, H.; XU, Y. Photocatalytic organic degradation over W-rich and Cu-rich CuWO₄ under UV and visible light. **RSC Adv**, v. 5, n. 11, p. 8108, 2015.
158. ZHU, L. et al. Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. **RSC Adv**, v. 7, n. 33, p. 20084, 2017.
159. LIU, H. et al. Nitrogen-doped black TiO₂ spheres with enhanced visible light photocatalytic performance. **SN Appl Sci**, v. 1, n. 5, p. 487, 2019.
160. ZHANG, S. et al. Non-noble metal copper nanoparticles-decorated TiO₂ nanotube arrays with plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light. **Int J Hydrogen Energy**, v. 40, n. 1, p. 303, 2015.
161. ABOUELELA, M.M.; INOUE, K.; KAWAMURA, G.; TAN, W.K.; MATSUDA, A. Heterojunction of TiO₂ nanotubes arrays/Bi₂Se₃ quantum dots as an effective and stable photoanode for photoelectrochemical H₂ generation. **Sustain Mater Technol**, v. 38, n. September, p. e00718, 2023.
162. DRMOSH, Q.A. et al. Ternary Bi₂S₃/MoS₂/TiO₂ with double Z-scheme configuration as high performance photocatalyst. **Appl Surf Sci**, v. 499, n. September 2019, p. 143938, 2020.
163. LI, H. et al. Charge-Transfer Induced High Efficient Hydrogen Evolution of MoS₂/graphene Cocatalyst. **Sci Rep**, v. 5, n. 1, p. 18730, 2015.
164. RACITI, R. et al. Optical bandgap of semiconductor nanostructures: Methods for experimental data analysis. **J Appl Phys**, v. 121, n. 23, p. 234304, 2017.
165. MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **J Phys Chem Lett**, v. 9, n. 23, p. 6814, 2018.
166. DASHTIAN, K.; GHAEDI, M.; SHIRINZADEH, H.; HAJATI, S.; SHAHBAZI, S. Achieving enhanced blue-light-driven photocatalysis using nanosword-like VO₂/CuWO₄ type II n–n heterojunction. **Chem Eng J**, v. 339, n. January, p. 189, 2018.
167. GAILLARD, N.; CHANG, Y.; DEANGELIS, A.; HIGGINS, S.; BRAUN, A. A nanocomposite photoelectrode made of 2.2 eV band gap copper tungstate (CuWO₄) and multi-wall carbon nanotubes for solar-assisted water splitting. **Int J Hydrogen Energy**, v. 38, n. 8, p. 3166, 2013.

168. ANSARI, S.A.; CHO, M.H. Highly Visible Light Responsive, Narrow Band gap TiO₂ Nanoparticles Modified by Elemental Red Phosphorus for Photocatalysis and Photoelectrochemical Applications. **Nat Publ Gr**, v. 6, n. 25405, p. 1, 2016.
169. CHOWDHURY, I.H.; GHOSH, S.; NASKAR, M.K. Aqueous-based synthesis of mesoporous TiO₂ and Ag-TiO₂ nanopowders for efficient photodegradation of methylene blue. **Ceram Int**, v. 42, n. 2, p. 2488, 2016.
170. PITOMBEIRA, D.R.S. et al. Crystalline S-doped TiO₂ photoanodes from amorphous titanium oxysulfide (TiO_xS_y) for photo-oxidation reactions. **Opt Mater (Amst)**, v. 142, n. May, p. 114081, 2023.
171. WANG, S.; CHEN, P.; YUN, J.; HU, Y.; WANG, L. An Electrochemically Treated BiVO₄ Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. **Angew Chemie Int Ed**, v. 56, n. 29, p. 8500, 2017.
172. HANKIN, A.; BEDOYA-LORA, F.E.; ALEXANDER, J.C.; REGOUTZ, A.; KELSALL, G.H. Flat band potential determination: avoiding the pitfalls. **J Mater Chem A**, v. 7, n. 45, p. 26162, 2019.
173. KUMAR, R. et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Current status on designing of dual Z-scheme photocatalysts for energy and environmental applications. **J Ind Eng Chem**, v. 106, p. 340, 2022.
174. LOW, J. et al. A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts. **Small Methods**, v. 1, n. 5, p. 1, 2017.
175. AHMAD, I. et al. A review on versatile metal vanadates photocatalysts for energy conversion and environmental remediation. **Mater Today Sustain**, v. 25, n. November 2023, p. 100666, 2024.
176. LI, N. et al. Z-scheme 2D/3D g-C₃N₄@ZnO with enhanced photocatalytic activity for cephalexin oxidation under solar light. **Chem Eng J**, v. 352, n. 73, p. 412, 2018.
177. SPADAVECCHIA, F. et al. Investigation and optimization of photocurrent transient measurements on nano-TiO₂. **J Appl Electrochem**, v. 43, n. 2, p. 217, 2013.
178. VIEIRA, V.E.M. et al. Sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B dye on MgWO₄ crystals modified with AgNPs. **J Photochem Photobiol A Chem**, v. 444, p. 114943, 2023.
179. SPIGARIOL, N. et al. Titania nanorods array homojunction with sub-stoichiometric TiO₂ for enhanced methylene blue photodegradation. **Catal Today**, v. 419, p. 114134, 2023.
180. LIMA, A.E.B. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuWO₄-palygorskite nanocomposite for enhanced visible photocatalytic response. **J Alloys Compd**, v. 863, p. 158731, 2021.
181. TONG, H. et al. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. **Adv Mater**, v. 24, n. 2, p. 229, 2012.

182. TARIGHATI SARESHKEH, A.; BAGHERI SOME-SARAEI, R.; RASOULIFARD, M.H.; SEYED-DORRAJI, M.-S.; HOSSEINI, S.F. P and C co-modified g-C₃N₄/SiO₂/ZnO Z-scheme based heterogeneous nanocomposite as a highly boosted visible-light-driven photocatalytic system. **J Alloys Compd**, v. 923, p. 166392, 2022.
183. LIU, Y.; LIU, H.; ZHOU, H.; LI, T.; ZHANG, L. A Z-scheme mechanism of N-ZnO/g-C₃N₄ for enhanced H₂ evolution and photocatalytic degradation. **Appl Surf Sci**, v. 466, n. August 2018, p. 133, 2019.