



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
CAMPUS ARAPIRACA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E AMBIENTE - PPGAA
MESTRADO EM AGRICULTURA E AMBIENTE

MILENA MARIA DE FRANÇA

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA, FOTOQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA
DA SULFANILAMIDA, SULFADIAZINA E SULFAMETOXAZOL UTILIZANDO
ELETRODOS DE NANOTUBOS DE TITÂNIO AUTO-DOPADO E ÂNODOS
DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS.**

ARAPIRACA

2023

Milena Maria de França

Degradação eletroquímica, fotoquímica e fotoeletroquímica da sulfanilamida, sulfadiazina e sulfametoxazol utilizando eletrodos de nanotubos de titânio auto-dopado e ânodos dimensionalmente estáveis.

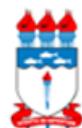
Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente. Área de concentração: Química Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Del Colle

Coorientador: Dr. Adeildo Junior de Oliveira

Arapiraca

2023



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
Biblioteca Setorial *Campus* Arapiraca - BSCA

F815d França, Milena Maria de
Degradação eletroquímica, fotoquímica e fotoeletroquímica da sulfanilamida, sulfadiazina e sulfametoxazol utilizando eletrodos de nanotubos de titânio auto-dopado e ânodos dimensionalmente estáveis. [recurso eletrônico] / Milena Maria de França. – Arapiraca, 2023.
107 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Del Colle.
Coorientador: Prof. Dr. Adeildo Júnior de Oliveira.
Dissertação (Mestrado em Agricultura e Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente, Universidade Federal de Alagoas, *Campus* Arapiraca, Arapiraca, 2023.

Disponível em: Universidade Digital (UD) – UFAL (*Campus* Arapiraca).
Referências: f. 89-107.

1. Voltametria cíclica. 2. Antibióticos. 3. Processos Oxidativos Avançados (POAs). 4. Poluentes emergentes. 5. Espectrofotometria UV-Vis. 5. Cromatografia líquida – Alta eficiência. I. Del Colle, Vinícius. II. Oliveira, Adeildo Júnior de. III. Título.

CDU 636

Milena Maria de França

Degradação eletroquímica, fotoquímica e fotoeletroquímica da sulfanilamida, sulfadiazina e sulfametoxazol utilizando eletrodos de nanotubos de titânio auto-dopado e ânodos dimensionalmente estáveis.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente. Área de concentração: Química Ambiental.

Data de aprovação: 10/04/2023.

Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente
 VINICIUS DEL COLLE
Data: 17/05/2023 12:00:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Vinícius Del Colle
Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
(Orientador)

Documento assinado digitalmente
 THAISSA LUCIO SILVA
Data: 17/05/2023 11:42:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Thaisa Lúcio Silva
Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
(Examinadora)

Documento assinado digitalmente
 JOAO PAULO TENORIO DA SILVA SANTOS
Data: 16/05/2023 10:13:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. João Paulo Tenório da Silva Santos
Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
(Examinador)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e meus irmãos por serem a minha base de vida, por me apoiarem e torcerem sempre pelas minhas conquistas, cada um com seu jeitinho especial faz parte de todo e qualquer projeto da minha vida.

À minha sobrinha, por me mostrar uma das formas mais lindas de amar e por conseguir tornar qualquer momento na minha vida mais feliz com sua presença.

Ao meu marido, por ser a pessoa que mais me apoia e me incentiva e por sempre com muito carinho preparar meus cafés da manhã e meus lanchinhos pra levar pra universidade e principalmente por ter me ensinado a viver de forma mais leve e aproveitar o processo.

A minha ligação iônica no laboratório, Marinez, pela parceria, por partilharmos muitos momentos desafiadores unidas nessa caminhada acadêmica e pelas intermináveis risadas juntas.

Aos meus orientadores por todo incentivo, orientações, paciência e atenção constante ao longo desses 2 anos.

À Central Analítica do Núcleo de Ciências Exatas (CA-NCEX) do campus Arapiraca pelas análises realizadas, as quais foram cruciais para o desenvolvimento de pesquisas.

A todos os colegas de laboratório e de curso.

Aos professores da banca pela atenção e disponibilidade em contribuir com o trabalho.

Ao programa de pós-graduação em agricultura e ambiente pela oportunidade.

À FAPEAL pela bolsa concedida, a qual foi essencial para minha permanência no programa (Processo nº E:60030.0000000184/2021).

E, por fim, e não menos importante, agradeço a Deus, que sempre esteve presente em todos os aspectos da minha vida, e que me abençoou com uma rede de apoio excepcional em todas as etapas da minha jornada.

RESUMO

O presente estudo teve como propósito a investigação da degradação da sulfanilamida, sulfametoxazol e sulfadiazina por meio de Processos Oxidativos Avançados. As técnicas de degradação utilizadas foram: fotoquímica, eletroquímica e foto-eletroquímica, utilizando ânodos dimensionalmente estáveis (DSA®) e nanotubos de titânio auto-dopados (NTT-AD). Os eletrodos de NTT-AD foram obtidos por meio da anodização de placas de titânio e foram caracterizados por voltametria cíclica (VC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia UV-Vis. A degradação fotoquímica dos poluentes foi realizada por meio da aplicação de radiação UV com uma lâmpada UV de 254 nm; a eletro-oxidação foi realizada por meio da aplicação de diferentes densidades de corrente (10, 15, 20 e 30 mA cm⁻²). Além disso, a combinação das técnicas foto-eletroquímica foi empregada para a degradação das sulfonamidas. Também foi realizada a fotoeletrodegradação utilizando simultaneamente os nanotubos de TiO₂ e a irradiação de luz solar artificial, apenas para a sulfametoxazol e sulfadiazina. A eficiência da degradação dos poluentes foi acompanhada por meio de espectroscopia de absorção no UV/VIS e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para a sulfanilamida e análise de carbono orgânico total (COT) para as duas melhores condições em que foram empregados os nanotubos sintetizados. A síntese dos nanotubos de TiO₂ a 70 V e em meio orgânico, foi eficiente, e comprovada pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura, apresentando diâmetro e comprimento satisfatório de 103 nm e 10 μm respectivamente, o tratamento térmico resultou na fase condutora anatase, a qual foi constatada por espectroscopia de ultravioleta visível. O processo de auto-dopagem foi eficiente levando a uma energia de *band-gap* de aproximadamente 3 V. A melhor condição para a degradação da sulfanilamida foi a fotoeletrodegradação com radiação UV, aplicação de 30 mA cm⁻² e inserção de peróxido de hidrogênio, resultando em um decaimento de 60% da absorbância e de 100% da concentração antes dos 5 minutos de reação. A fotoeletrodegradação com emissão de luz solar artificial e o eletrodo de TiO₂ resultou em uma redução de quase 100% da absorbância, e uma redução de 45% do carbono orgânico para a sulfametoxazol. Além disso, a mesma condição reacional se mostrou eficiente para a sulfadiazina, apresentando um decaimento de 70% de carbono orgânico total.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados; poluentes emergentes; antibióticos; voltametria cíclica; espectrofotometria UV-Vis; cromatografia líquida de alta eficiência.

ABSTRACT

The present study aimed to investigate the degradation of sulfanilamide, sulfamethoxazole, and sulfadiazine through Advanced Oxidative Processes. The degradation techniques used were: photochemical, electrochemical, and photoelectrochemical, using dimensionally stable anodes (DSA®) and self-doped titanium nanotubes (SD-TNT). SD-TNT electrodes were obtained by anodizing titanium plates and were characterized by cyclic voltammetry (VC), scanning electron microscopy (SEM), and spectroscopy. The photochemical degradation of the pollutants was carried out through the application of UV radiation; electro-oxidation was performed by applying different current densities (10, 15, 20, and 30 mA cm⁻²). Finally, a combination of photoelectrochemical techniques was employed for the degradation of sulfonamides. Photoelectrodegradation was also performed using TiO₂ nanotubes and artificial sunlight irradiation for sulfamethoxazole and sulfadiazine. The efficiency of degradation of the pollutants was monitored using UV/Vis absorption spectroscopy and high-performance liquid chromatography (HPLC) for sulfanilamide and total organic carbon (TOC) analysis for the two best conditions in which the nanotubes were used. synthesized. The synthesis of TiO₂ nanotubes at 70 V and in the organic medium was efficient, and confirmed by scanning electron microscopy measurements, presenting a satisfactory diameter and length of 103 nm and 10 μm respectively, the thermal treatment resulted in the anatase conductive phase, which was confirmed by visible ultraviolet spectroscopy. The self-doping process was efficient, leading to a band-gap energy of approximately 3 V. The best condition for sulfanilamide degradation was photoelectrodegradation with UV radiation, application of 30 mA cm⁻², and addition of hydrogen peroxide, resulting in a 60% decay of absorbance and 100% of the concentration in the first minutes of the reaction. Photoelectrodegradation with the emission of artificial sunlight and the TiO₂ electrode resulted in a reduction of almost 100% in absorbance, and removal of 45% of organic carbon dioxide for sulfamethoxazole. In addition, the same reaction condition proved to be efficient for sulfadiazine, showing a decay of 70% in total carbon. The results indicated that the combination of techniques and the inclusion of oxidants in the reaction medium increased the efficiency of the process.

Keywords: Advanced oxidative processes; emerging pollutant; antibiotics; cyclic voltammetry; spectrophotometry; high-performance liquid chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos caminhos de contaminação de efluentes advindos do consumo humano de fármacos	22
Figura 2 - Representação esquemática dos caminhos de contaminação de efluentes advindos do consumo farmacológico de animais.	22
Figura 3 - Levantamento bibliográfico sobre a classe de contaminantes emergentes de origem farmacológica mais estudados entre 2018 e 2022	25
Figura 4 - Esquema de eletroxidação de compostos orgânicos no material anódico MO _x em eletrodos ativos e não-ativos: (1) formação do radical hidroxila; (2) formação do superóxido; (3) conversão eletroquímica do composto orgânico R, através do superóxido; (4) combustão	29
Figura 5 - Sistema cristalino tetragonal e ortorrômbico do TiO ₂	33
Figura 6 - Representação do diagrama de bandas para os diferentes tipos de materiais (I) condutores eletrônicos, (II) semicondutores e (III) isolantes. E _g : Energia de gap; BV: banda de valência; BC: banda de condução; E _f : nível de fermi.....	35
Figura 7 - Representação esquemática do sistema utilizado para produção de nanotubos de TiO ₂	43
Figura 8 - Resumo com condições de degradação da sulfanilamida.....	48
Figura 9 - Resumo com condições de degradação da sulfametoxazol	48
Figura 10 - Resumo com condições de degradação da sulfadiazina	49
Figura 11 - Representação esquemática do sistema usado para a degradação usando o simulado de luz solar artificial	51
Figura 12 - Imagens obtidas através de MEV mostrando toda superfície recoberta por nanotubos.....	53
Figura 13 - Imagens obtidas mostram uma região de interface entre as regiões do substrato de Ti com e sem recobrimento dos nanotubos de TiO ₂	54
Figura 14 - Micrografias obtidas através de MEV/FEG mostram o comprimento dos nanotubos.	55
Figura 15 - Imagens obtidas através de MEV mostram os nanotubos de TiO ₂ com enfoque para os diâmetros internos.	56
Figura 16 - Espectro de absorbância do nanotubo de TiO ₂ com e sem auto dopagem.	57
Figura 17 - Imagens dos nanotubos de TiO ₂ com e sem auto-dopagem.	59

Figura 18 - Espectro de absorção UV-Vis de uma solução de sulfametoxazol 0,1 mmol L ⁻¹ em N ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	60
Figura 19 - Degradação fotoquímica da sulfametoxazol (0,1 mmol L ⁻¹) em N ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹).	61
Figura 20 - Comparação entre as diferentes densidades de corrente usando ânodo eletrodo de DSA aplicado a sulfametoxazol (0,1 mmol L ⁻¹)	62
Figura 21 - Degradação eletroquímica da sulfametoxazol (0,1 mmol L ⁻¹) utilizando o eletrodo de nanotubo de TiO ₂	63
Figura 22 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfametoxazol (0,1 mmol L ⁻¹), com aplicação das densidades de correntes (15 e 30 mA cm ⁻²) utilizando eletrodo de DSA em conjunto com luz UV.....	65
Figura 23 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfametoxazol (0,1 mmol L ⁻¹), com aplicação de densidade de corrente (30 mA cm ⁻²) utilizando de DSA em conjunto com luz UV e em presença de peróxido de hidrogênio (10 eq).	66
Figura 24 - Monitoramento da degradação da sulfametoxazol (0,1 mmol L ⁻¹) usando apenas H ₂ O ₂ (10 eq).	67
Figura 25 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfametoxazol, com aplicação de 15 mA cm ⁻² utilizando o nanotubo sintetizado (TiO ₂) em conjunto com a emissão de luz solar.	68
Figura 26 - Espectro de absorção UV-Vis de uma solução de sulfadiazina (0,1 mmol L ⁻¹) em N ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	69
Figura 27 - Degradação fotoquímica da sulfadiazina (0,1 mmol L ⁻¹) em Na ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹).	70
Figura 28 - Comparação entre as diferentes densidades de corrente (15 e 30 mA cm ⁻²) usando eletrodo de DSA para a degradação da sulfadiazina (0,1 mmol L ⁻¹).....	71
Figura 29 - Degradação eletroquímica da sulfadiazina (0,1 mmol L ⁻¹) com o eletrodo de TiO ₂	72
Figura 30 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfadiazina (0,1 mmol L ⁻¹), com aplicação das densidades de correntes (15 e 30 mA cm ⁻²) utilizando eletrodo de DSA combinado com luz UV.....	73
Figura 31 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfadiazina (0,1 mmol L ⁻¹), com aplicação de densidade de corrente (30 mA cm ⁻²) utilizando eletrodo de DSA em conjunto com luz UV e em presença de H ₂ O ₂ (10 eq).	74

Figura 32 - Monitoramento da degradação da sulfadiazina (0,1 mmol L ⁻¹) usando apenas H ₂ O ₂ (10 eq).....	75
Figura 33 - Monitoramento da degradação fotoeletroquímica da sulfadiazina (0,1 mmol.L ⁻¹) utilizando nanotubo de TiO ₂ (15 mA cm ⁻²) em conjunto com luz solar.....	75
Figura 34 - Resultados da análise de TOC da sulfametoxazol e sulfadiazina para os ensaios envolvendo TiO ₂ e a luz solar.....	76
Figura 35 - Degradação fotoquímica da sulfanilamida (0,1 mmol L ⁻¹) em Na ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹). (A) radiação UV, (B) radiação UV e H ₂ O ₂ . (10 eq)	77
Figura 36 - Acompanhamento de degradação usando apenas H ₂ O ₂ (10 eq).....	79
Figura 37 - Monitoramento de concentração da sulfanilamida por HPLC.	79
Figura 38 - Degradação eletroquímica da sulfanilamida (0,1 mmol L ⁻¹) em diferentes densidades de corrente usando o eletrodo de DSA. (A) 10 mA cm ⁻² (B) 20 mA cm ⁻² (C) 30 mA cm ⁻²	81
Figura 39 - Monitoramento de concentração da sulfanilamida por HPLC para as diferentes densidades de corrente: 10, 20 e 30 mA cm ⁻²	82
Figura 40 - Comparativo da degradação da sulfanilamida (0,1 mmol L ⁻¹) com aplicação de 30 mA cm ⁻² com e sem oxidante. (A) monitoramento da absorbância por espectrofotometria; (B) monitoramento da concentração por HPLC..	83
Figura 41 - Voltamograma cíclico do eletrodo de DSA em H ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (B) voltamograma cíclico do eletrodo de TiO ₂ em H ₂ SO ₄ (0,5 mol L ⁻¹) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	85
Figura 42 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfanilamida (0,1 mmol L ⁻¹) com e sem H ₂ O ₂ . (A) monitoramento da absorbância por espectrofotometria; (B) monitoramento da concentração por HPLC	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Programa de eluição empregado na determinação de sulfanilamida nos ensaios de degradação. Foram utilizados os seguintes solventes: ácido acético 0,1% e acetonitrila..... 52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição de solução eletrolítica para a primeira parte da anodizaçãoom	43
Quadro 2 - Composição de solução eletrolítica para a segunda parte da anodização.....	43
Quadro 3 - Informações sobre as sulfonamidas estudadas	47
Quadro 4 - Valores de absorvância após 120 min para os ensaios com as diferentes densidades de corrente: 10, 20 e 30 mA cm ⁻²	83

LISTA DE SIGLAS

DSA	Dimensionally stable anode
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NT	Natotubos
PEOA	Processo eletroquímico oxidativo avançado
POAs	Processos oxidativos avançados
PPE	Poluentes de preocupação emergente
TOC	Total organic carbon
COT	Carbono orgânico total
VC	Voltametria cíclica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	Efluentes	17
2.2	Poluentes emergentes	19
2.3	Fármacos no meio ambiente	20
2.4	Sulfonamidas	24
2.5	Processos oxidativos avançados (POAs)	26
2.6	Degradação eletroquímica	27
2.7	Fotodegradação	31
2.8	TiO ₂ como semicondutor	33
2.9	Autodopagem de TiO ₂	37
2.10	Eletrodo de DSA	38
3	OBJETIVOS	41
3.1	Objetivo Geral	41
3.2	Objetivos Específicos	41
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.1	Síntese dos nanotubos de TiO ₂	42
4.2	Processo de pré-condicionamento para anodização	42
4.3	Anodização dos substratos de titânio	42
4.4	Tratamento térmico	44
4.5	Auto-dopagem dos nanotubos de TiO ₂	44
4.6	Caracterização por espectroscopia UV-Vis	45
4.7	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
4.8	Caracterização eletroquímica	46
4.9	Construção da curva analítica	46
4.10	Degradação dos compostos	46
4.10.1	Degradação fotoquímica	50
4.10.2	Degradação eletroquímica	50
4.10.3	Degradação fotoeletroquímica	50
4.10.4	Espectrofotometria UV-Vis	51
4.10.5	Monitoramento por carbono orgânico total (COT)	51
4.10.6	Monitoramento por cromatografia líquida de alta eficiência	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53

5.1	Caracterização dos nanotubos de TiO ₂	53
5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	53
5.1.2	Espectrofotometria UV-Vis	56
5.2	Degradação sulfametoxazol.....	59
5.2.1	Degradação fotoquímica	60
5.2.2	Degradação eletroquímica	61
5.2.3	Degradação fotoeletroquímica	65
5.3	Degradação da sufadiazina	69
5.3.1	Degradação da Fotoquímica	70
5.3.2	Degradação eletroquímica	71
5.3.3	Degradação fotoeletroquímica	72
5.3.4	Carbono orgânico total (COT)	76
5.4	Degradação da sulfanilamida.....	77
5.4.1	Degradação fotoquímica da sulfanilamida.....	77
5.4.2	Degradação eletroquímica da sulfanilamida.....	80
5.4.2.1	<i>Comparação entre as diferentes densidades de corrente usando DSA.....</i>	<i>80</i>
5.4.3	Degradação fotoeletroquímica da sulfanilamida	85
6	CONCLUSÃO.....	87
	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se observado uma crescente demanda por produtos químicos sintéticos, resultando em uma produção em larga escala desses compostos (COSTA *et al.*, 2020). No entanto, esse aumento tem levantado preocupações em relação aos impactos ambientais e à saúde humana, uma vez que muitos desses compostos são persistentes e bioacumulativos (LIMA *et al.*, 2021).

Dentre os compostos químicos de maior preocupação, destacam-se os fármacos, pesticidas, retardadores de chamas e os plastificantes, que são amplamente utilizados e podem contaminar solos, águas superficiais e subterrâneas, além de serem prejudiciais à saúde humana. Estes podem ser liberados no ambiente durante a produção e também durante seu descarte (RODRIGUES; PEREIRA; PEREIRA, 2020; SANTOS *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2020).

A produção e o uso de produtos farmacêuticos têm crescido significativamente, e muitos desses compostos podem ser encontrados no meio ambiente, representando riscos à saúde humana e à fauna aquática (GOMES *et al.*, 2020). Os resíduos de origem farmacológica são encontrados em várias fontes de água potável, incluindo águas superficiais e subterrâneas, e têm se tornado uma preocupação crescente para a saúde humana e ambiental. Estudos recentes têm relatado a presença de fármacos em amostras de água em todo o mundo (ZHOU *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2021).

Não obstante o papel crucial dos fármacos como compostos químicos fundamentais para a manutenção da saúde humana, é importante salientar que sua presença no meio ambiente pode acarretar consequências negativas, tais como o aumento da resistência bacteriana em ambientes naturais e de produção animal, como foi constatado pelo estudo de DANIELS *et al.* (2021).

Uma classe de produtos farmacêuticos frequentemente encontrando são os antibióticos (LARSSON, D. G. J. *et al.*, 2019). De acordo com um estudo recente, esses antibióticos aumentam a resistência antimicrobiana em bactérias, dificultando o tratamento de infecções (AKINBOWALE, PENG e BARTON, 2021). Além disso, a presença desses compostos pode afetar negativamente a biodiversidade e a qualidade da água em ecossistemas aquáticos, conforme destacado por CHEN *et al.* (2020). Ademais, a presença de antibióticos no solo pode impactar negativamente a produção agrícola e a segurança alimentar, como indicado em um estudo também de 2020 (MARTÍNEZ-LAVANCHY *et al.*, 2020). É crucial abordar essas preocupações e desenvolver medidas para reduzir a presença de antibióticos persistentes no meio ambiente.

Dentre os fármacos frequentemente encontrados no meio ambiente, pode se destacar o grupo das sulfonamidas, que são amplamente utilizado em medicina humana e veterinária. No entanto, devido à sua persistência no meio ambiente, há preocupações sobre seus possíveis efeitos nocivos na saúde humana e nos ecossistemas aquáticos. Estudos recentes têm confirmado a presença de sulfonamidas em várias fontes de água, como rios, lagos e aquíferos.

Em particular, a sulfadiazina, sulfametoxazol e sulfanilamida são três das sulfonamidas frequentemente encontradas em amostras de água e sedimentos. Dessa forma, proporciona-se ao referido grupo uma atenção mais minuciosa no que tange ao monitoramento de sua presença no meio ambiente, bem como a implementação de medidas que visem minimizar sua liberação, conforme recomendado pelos estudos de FANG *et al.* (2019), CHEN *et al.* (2020) e WANG *et al.* (2021).

É importante enfatizar que a gestão adequada de resíduos farmacêuticos e o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de água e efluentes são medidas imprescindíveis para minimizar os impactos ocasionados pelos fármacos no meio ambiente, conforme destacado por JABER *et al.* (2020).

Os poluentes persistentes, tais como compostos orgânicos persistentes e produtos farmacêuticos, são difíceis (ou até mesmo impossíveis) de serem removidos pelos métodos convencionais de tratamento de água (WANG *et al.*, 2021). Desse modo, esses poluentes podem permanecer no meio ambiente por longos períodos conforme alertado por CHEN *et al.* (2020). Portanto, são necessárias novas tecnologias e métodos de tratamento capazes de remover esses poluentes persistentes da água.

Nesse sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido amplamente estudados como uma alternativa para a degradação de poluentes emergentes. De acordo com YANG *et al.* (2021), os POAs utilizam espécies altamente reativas, como radicais hidroxila e ozônio, para degradar compostos persistentes. Esses processos apresentam uma elevada eficiência na remoção de uma ampla gama de poluentes, incluindo compostos orgânicos persistentes, como alguns produtos farmacêuticos.

Os POAs tem apresentado uma alta eficiência de remoção que pode variar entre 70% e 99% para muitos compostos orgânicos (HOU *et al.*, 2020; KONG *et al.*, 2020). Assim, os POAs têm a capacidade de transformar os poluentes em produtos menos tóxicos e mais facilmente tratáveis, reduzindo, portanto, o impacto ambiental e a carga tóxica desses compostos. Contudo, a eficiência dos POAs é influenciada por diversos fatores, como a natureza do poluente, a concentração inicial, o tipo de oxidante empregado e as condições de operação (ZHANG *et al.*, 2020).

Tendo em vista o atual contexto, o objetivo desta pesquisa consiste em promover a degradação de poluentes farmacológicos persistentes do grupo das sulfonamidas, especificamente a sulfadiazina, sulfametoxazol e sulfanilamida, mediante a aplicação de processos oxidativos avançados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Efluentes

É possível observar um vasto planeta composto predominantemente por água por meio de imagens de satélite e mapas. Contudo, cerca de 97% da superfície do planeta é composta por água salgada, o que a torna inadequada para uso humano (LATHROP *et al.*, 2021). Pesquisas realizadas pelo Sistema Global de Monitoramento da Água (GEMS/Water) indicam que menos de 1% da água doce do mundo está prontamente acessível para uso humano, já que a maior parte encontra-se em aquíferos subterrâneos de difícil acesso (SILVA, 2022). Ademais, a distribuição de água doce no mundo é irregular, com qualidade variável em algumas regiões e escassez em outras (MILTON *et al.*, 2020). Aproximadamente 2,5% da água do mundo é encontrada em geleiras, enquanto menos de 0,5% está disponível em lagos, rios e outras fontes superficiais (LATHROP *et al.*, 2021).

A disponibilidade de água doce é uma questão global cada vez mais preocupante, tendo em vista que muitas regiões já enfrentam a escassez de água. Conforme a Organização das Nações Unidas (ONU), aproximadamente 2,2 bilhões de pessoas no mundo inteiro não possuem acesso à água potável. Ademais, a qualidade da água está sendo impactada negativamente por uma série de fatores.

Desde de a década de 1990, até os dias atuais, mudanças nas características das águas vêm impactando negativamente a qualidade de quase todos os corpos d'água do mundo, especialmente na Ásia, África e América Latina (SCHERER, 2020). A qualidade da água tende a se deteriorar ainda mais nas próximas décadas, colocando em risco a saúde humana, o meio ambiente e o desenvolvimento sustentável. Um relatório da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) de 2021 destaca que as mudanças climáticas, a urbanização e a intensificação agrícola são fatores que estão afetando a qualidade da água em todo o mundo.

No Brasil, acredita-se que o enfraquecimento das políticas públicas e a precariedade dos serviços de saúde, aliados ao crescimento populacional desenfreado nas grandes cidades, sejam as principais causas da queda da qualidade dos recursos de hídricos. A ausência de um plano que leve em consideração critérios ambientais e toxicológicos e a escassez de recursos financeiros promoveram uma situação em que o descarte de lixo doméstico sem tratamento, juntamente com restos de resíduos industriais, está afetando negativamente os sistemas de

abastecimento de água e necessitando de padrões mais elevados para a qualidade da água devido à gravidade potencial dos contaminantes (CARTAXO, 2019).

Uma descarga inadequada de resíduos no ambiente pode levar à contaminação das águas subterrâneas e outros recursos hídricos, o que pode ter impacto em algumas culturas agrícolas, animais e na biota. O lançamento de efluentes no meio ambiente ou a sua reutilização exige que eles obedeçam a padrões estabelecidos por leis, regulamentos e outras portarias, entre outros.

No Brasil, há uma legislação que visa monitorar e regular a emissão de resíduos líquidos em corpos de água. Tal legislação é representada pela Resolução nº 430/2011, elaborada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual define as normas e condições a serem seguidas pelos responsáveis pelo lançamento de efluentes. Essas regras têm como propósito salvaguardar os recursos hídricos e assegurar a proteção da saúde humana e do meio ambiente. No entanto, é importante salientar que a existência de contaminantes persistentes em efluentes ainda é uma problemática relevante, uma vez que essas substâncias são capazes de resistir à degradação natural e, conseqüentemente, trazer danos à saúde e à biodiversidade. (CONAMA, 2011)

Dentro do âmbito nacional também recebe atenção a Lei nº 9.433/1997 que estabeleceu os objetivos e os instrumentos econômicos e regulatórios que orientam a gestão hidrológica brasileira, tendo como eixo fundamental a sustentabilidade dos recursos hidrológicos. Isso é conhecido como a PNRH "Política Nacional de Recursos Hídricos" (BRASIL, 1997). Alguns dos instrumentos incluídos nesta lei são a classificação das águas superficiais e o agrupamento dos cursos de água em categorias de qualidade. (RIBEIRO, 2022)

No entanto, análises dos efluentes e das águas receptoras são necessárias para determinar se as composições destes estão de acordo com as recomendações da legislação pertinente. Isso produz resultados analíticos cujos valores individuais devem ser comparados com os limites superior e inferior de cada parâmetro analisado, os quais estão previstos nas legislações pertinentes (SOUZA, 2020).

De modo geral o processo convencional de tratamento de água emprega operações de floculação, coagulação, decantação e filtração para a clarificação da água, seguida de desinfecção, e após o tratamento pode haver uma possível adição de flúor e estabilização do pH (ARAÚJO, 2022).

De acordo com uma pesquisa recente, realizada em 2021, menos da metade dos esgotos gerados no Brasil (cerca de 49,1%) são submetidos a processos de tratamento antes de serem despejados em corpos d'água (FUNASA, 2021). Conforme apontado pelo Sistema Nacional de Informações em Saúde (SNIS), apenas 83,7% da população brasileira tem acesso à água tratada,

resultando em mais de 35 milhões de indivíduos que carecem deste serviço essencial. De acordo com pesquisas realizadas, a região Norte do país apresenta o menor índice de abastecimento proveniente da rede pública, com 57,5%, enquanto o Sul possui o maior índice, com 91,1% (SALES, 2022).

Conforme GUEVARA (2019), o termo "saneamento" se refere a um conjunto de ações destinadas a manter ou alterar as condições ambientais, visando prevenir doenças, promover a saúde, melhorar a qualidade de vida da população, coletar resíduos de residências, empresas e serviços públicos e facilitar a atividade econômica. De maneira geral, pode-se afirmar que o saneamento básico está diretamente relacionado a dois pontos cruciais: o abastecimento de água e a disposição de esgotos. Essas ações são fundamentais para a manutenção da boa qualidade de vida, uma vez que, sem o fornecimento adequado de água potável e o tratamento correto de esgotos, a população sofrerá impactos significativos com a ocorrência de doenças específicas. É inegável que o saneamento básico é condição indispensável para uma vida digna. Apesar de sua importância evidente para o bem-estar das populações em todo o mundo, o projeto de universalização desse serviço ainda está distante de ser uma realidade no Brasil (SALES, 2022).

2.2 Poluentes emergentes

A utilização da água pela sociedade humana é atender às suas necessidades pessoais, sociais, econômicas, agrícolas e industriais. No entanto, essa diversificação no uso da água compromete os recursos hídricos e, conseqüentemente, seus usos para diversos fins quando usada de forma inadequada. Quando se trata dos usos primários da água, principalmente para alimentação humana, sua qualidade é um fator essencial (GUTIERREZ *et al.*, 2020; SOUZA, 2014).

Existem vários tratamentos convencionais da água baseados em processos físicos, químicos e biológicos. Entretanto, nem sempre é possível garantir que a água tratada por tais processos é realmente potável, alguns contaminantes podem resistir aos processos convencionais. Segundo GUEVERA (2019) água potável é toda água adequada para consumo humano para consumo humano. É um líquido incolor, insípido necessário para a sobrevivência humana. Contudo uma certa quantidade de minerais extraídos que são cruciais para a saúde deve estar presente. Além disso, ela não pode conter microrganismos e materiais tóxicos. Portanto, qualquer componente que possa ocasionar riscos à saúde humana ou ao meio ambiente é considerado um poluente.

A preocupação com a qualidade da água tem evoluído ao longo dos anos. Antes, a atenção estava concentrada em contaminantes que alteravam a cor, o cheiro, a turbidez e a presença de microrganismos como bactérias, cistos de protozoários e ovos de helmintos, que eram considerados os principais agentes responsáveis pela mudança na qualidade da água (MONTAGNER *et al.*, 2015). No entanto, atualmente, a preocupação é ainda maior, pois mesmo quando tratada, a água ainda pode conter outros contaminantes tão nocivos quanto os listados anteriormente (GUTIERREZ *et al.*, 2020).

Poluentes emergentes são definidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como novas substâncias químicas que ainda não foram legislados, mas podem ter influência na saúde humana e ambiental (NASCIMENTO, 2022). Estudos indicam que mudanças potenciais na saúde humana envolvendo câncer testicular e mamário, bem como infertilidade masculina, podem estar relacionadas à exposição a poluentes emergentes (SOARES, 2019).

Segundo a Norman Network, que é uma rede de laboratórios de referência, centros de pesquisa e organizações dedicadas ao monitoramento de substâncias emergentes no meio ambiente, havia 1.036 substâncias emergentes e poluentes reconhecidos em sua lista (ARGÃO, 2018).

Exemplos desses contaminantes incluem toxinas agrícolas, produtos farmacêuticos, hormônios, produtos de higiene pessoal e limpeza e várias outras substâncias químicas, muitas das quais são encontradas em efluentes doméstico. Devido às suas baixas concentrações e à complexidade das técnicas analíticas, muitos contaminantes são difíceis de detectar e quantificar na água. Essas técnicas devem ser sensíveis o suficiente para determinar com segurança a presença dessas substâncias (SOARES, 2019).

A ausência de informações adequadas a respeito dos poluentes emergentes é um problema que se mantém persistente. Conforme abordado por GEISSEN *et al.* (2020), a maioria das substâncias químicas presentes nestes poluentes ainda não foi avaliada quanto aos seus efeitos no meio ambiente e na saúde humana. Além disso, segundo BRAGA *et al.* (2021), a falta de regulamentações específicas para estes poluentes implica em dificuldades adicionais à identificação e controle destas substâncias.

2.3 Fármacos no meio ambiente

O papel que os medicamentos desempenham na sociedade é de extrema importância para combater doenças e enfermidades além de aumentar as expectativas de vida da população (SOUZA, 2023). À medida que a população mundial cresce, os esforços de assistência médica em todo o mundo dependem cada vez mais do consumo de medicamentos, o que se reflete no crescimento contínuo do mercado farmacêutico global para atender à crescente demanda da população. Embora sejam reconhecidos os benefícios do uso responsável dessas substâncias para a saúde humana, cresce a preocupação com os potenciais efeitos adversos dos fármacos sobre os seres vivos quando estes entram em ambientes aquáticos (MEDEIROS, 2022).

Os compostos farmacêuticos são uma preocupação crescente, pois são espécies biologicamente ativas e apresentam efeitos tóxicos quando expostos a organismos que não são seus alvos. GUPTA *et al.*, 2018; AMIEL, 2019)

O Brasil é o décimo sexto maior consumidor de medicamentos do mundo SOUZA (2023). Além de ser o quinto maior mercado farmacêutico, a sociedade brasileira possui temíveis hábitos de automedicação. O contexto se torna ainda mais preocupante devido ao aumento do índice de contaminantes emergentes de origem farmacológica, o que é agravado pela falta de saneamento, pelas muitas fontes de emissões e rotas de contaminação, como a poluição generalizada e contínua de redes de esgoto e sistemas de aeração sanitária, além da falta de investimento em tecnologias de tratamento de efluentes urbanos, estes fatores contribuem para uma maior poluição dos ambientes aquáticos (MEDEIROS, 2022).

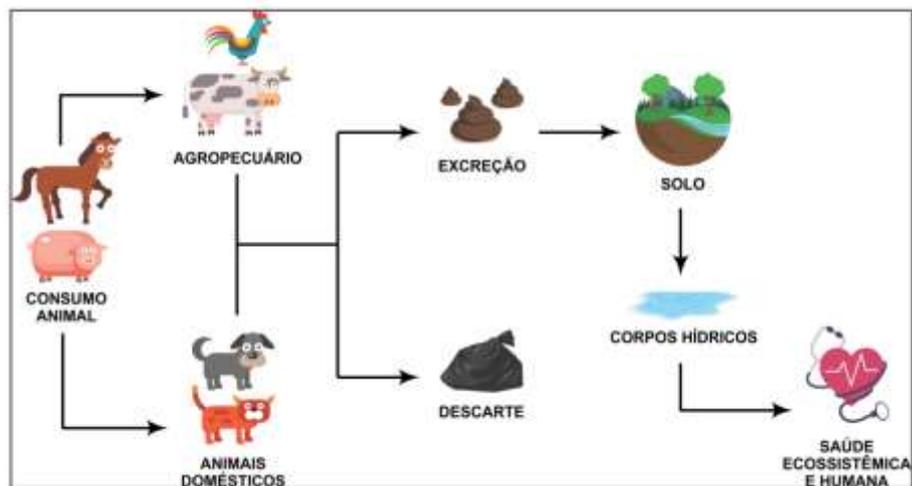
A introdução de resíduos farmacêuticos no meio ambiente está centrada em dois processos distintos, sendo um deles o descarte direto e inadequado dos fármacos, no qual o descarte ocorre em grande parte no lixo comum. O outro processo é o fármaco excretado após o consumo, sendo metabólitos e/ou produtos de degradação. No caso da contribuição do consumo humano e agrícola, os fármacos são parcialmente metabolizados e eliminados pela urina e fezes. Eles são então liberados no meio ambiente ou nos sistemas de drenagem e esgotamento sanitário das cidades, gerando a contaminação dos mananciais, pois tais contaminantes podem apenas entrar instalações de tratamento de águas residuais, serem processados junto com outros constituintes orgânicos e inorgânicos das águas residuais, e mesmo assim não serem completamente removidos (GUERRA *et al.*, 2021; JUNIOR, 2014),

Figura 1 - Representação esquemática dos caminhos de contaminação de efluentes advindos do consumo humano de fármacos.



Fonte: Martins; Peixoto e Jesus (2020).

Figura 2 - Representação esquemática dos caminhos de contaminação de efluentes advindos do consumo farmacológico de animais.



Fonte: Martins; Peixoto e Jesus (2020).

Segundo MONTAGNÉ *et al.*, (2020), os produtos farmacêuticos são desenvolvidos para persistir no ambiente e atingir o efeito desejado no organismo. Essa persistência é conferida por sua estabilidade química e baixo potencial de degradação biológica, além de outras características físicas e químicas como alta solubilidade em água e baixa eficiência de adsorção. Essas propriedades fazem com que os produtos farmacêuticos apresentem forte tendência de absorção e acumulação em organismos vivos. Segundo ARAUJO (2021), essa preocupante característica dos produtos farmacêuticos é uma das razões pelas quais eles têm sido considerados contaminantes emergentes.

De acordo com o levantamento bibliográfico de ARAGÃO (2018) os compostos orgânicos persistentes (que pode ser o caso de muitos fármacos) podem apresentar um dos três comportamentos listados a seguir: i) podem ser biodegradáveis e mineralizados a CO₂ e água; (ii) podem sofrer um processo metabólico ou degradar-se parcialmente; ou (iii) podem ser persistentes, como anti-inflamatórios e antibióticos.

Assim compreendendo que o descarte incorreto acarreta um efeito pirâmide de consequências ambientais, é necessário entender os fatores que corroboram para este fato. Um dele é o uso de forma indiscriminada e sem prescrição médica, e o grande acesso as farmácias e drogarias e a facilidade de aquisição de medicamentos, aumentando assim o consumo do mesmo. Outro fator é a falta de informação por parte da população, que não conhecem a forma correta de descarte e nem as instituições têm projetos para que as embalagens e/ou resto de produtos não utilizados ou vencidos possam ser devolvidas, contribuindo assim para o acúmulo de armazenamento das residências e o descarte sem instruções (OLIVEIRA, entre 2019 e 2023).

Apesar das inúmeras consequências ambientais citadas, ao contrário de alguns países da União Europeia, o Brasil não possui legislações rígidas que regulem o lançamento de produtos farmacêuticos (Rocha, 2018; PAULA, 2022).

As baixas concentrações ambientais de fármacos associadas a matrizes complexas requerem investimento em trabalho analítico para estudar efetivamente esses compostos. Os estudos de JUNIOR (2014) revelam que foram desenvolvidos métodos analíticos para determinar a presença de compostos farmacêuticos e seus metabólitos em amostras ambientais para águas superficiais, águas residuais, sedimentos e sedimentos de estações de tratamento de esgoto, com foco em métodos de extração mais adequados às propriedades dos analitos. Estudo demonstram também que análises cromatográficas líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatográfica gasosa (CG) acopladas à espectroscopia de massa (MS) são metodologias que tem se mostrado potencialmente eficazes para a identificação e quantificação de fármacos (PEREIRA, 2022; JUNIOR, 2014; ABDALLAH *et al.*, 2019).

Resíduos hospitalares também são fortes contribuintes para o acúmulo de poluentes emergentes no meio ambiente. De acordo com MARTINS *et al.* (2020) resíduos hospitalares, são aqueles gerados em estabelecimentos de saúde, incluindo centros de atividades médicas relacionadas ao diagnóstico, prevenção e tratamento de doenças humanas ou animais e atividades de pesquisa relacionadas. Durante o levantamento de dados para o desenvolvimento de seu livro, MARTINS *et al.* (2020) constaram que cerca de 17% dos hospitais do Sistema Nacional de Saúde não realizam a separação de resíduos e águas pluviais, apenas uma pequena

porcentagem destes resíduos líquidos perigosos ou nocivos é enviada para uma instalação externa para tratamento.

Os principais poluentes produzidos pela indústria farmacêutica são: antibióticos, hormônios e anti-inflamatórios, vitaminas, aminoácidos, óleos e gorduras, sódio, potássio, magnésio, óleos essenciais, pigmentos, corantes, tensoativos e biocidas (PAULA, 2022).

Segundo NASCIMENTO (2022) entre os inúmeros fármacos que apresentam propriedades de contaminantes emergentes, umas das classes que vêm se destacando fortemente, são os antibióticos. Estes são medicamentos que revolucionaram a maneira de lidar com as doenças de origem bacteriana e reduziram no mundo todo os índices de doenças e mortes causadas por essas. Entretanto, mesmo diante de suas inúmeras contribuições, a classe tem sido considerada como uma das serias ameaças à saúde pública pela Organização Mundial da Saúde, excedendo o uso em 100.000 toneladas por ano (ZAD, ASTUTI E PADHYE, 2018).

As estimativas mostram que haverá um aumento significativo na mortalidade global até 2050. A previsão é que a resistência aos antibióticos resulte em 10 milhões de mortes. As infecções bacterianas mataram mais pessoas do que o câncer e o diabetes, o que tem gerado grande preocupação entre as autoridades de saúde (NASCIMENTO, 2022).

2.4 Sulfonamidas

As sulfonamidas são uma classe de antimicrobianos naturais e/ou sintéticos. O grupo foi amplamente utilizados no tratamento de doenças infecciosas na medicina humana e veterinária (ERBETTA *et al.*, 2017). Embora tenham sido amplamente empregadas para tratar uma ampla variedade de infecções bacterianas, as sulfonamidas foram gradualmente substituídas por outros agentes antimicrobianos mais eficazes e com perfil de segurança mais favorável. Presentemente, o uso desses fármacos na prática clínica humana é restrito a indicações bem definidas, tais como a toxoplasmose e a nocardiose (WILSON, R. *et al.*, 2020).

SARMA *et al.* (2020) destacam que atualmente existe um uso excessivo de antibióticos na medicina veterinária, sendo esse um dos principais fatores que contribuem para a disseminação de resistência antimicrobiana.

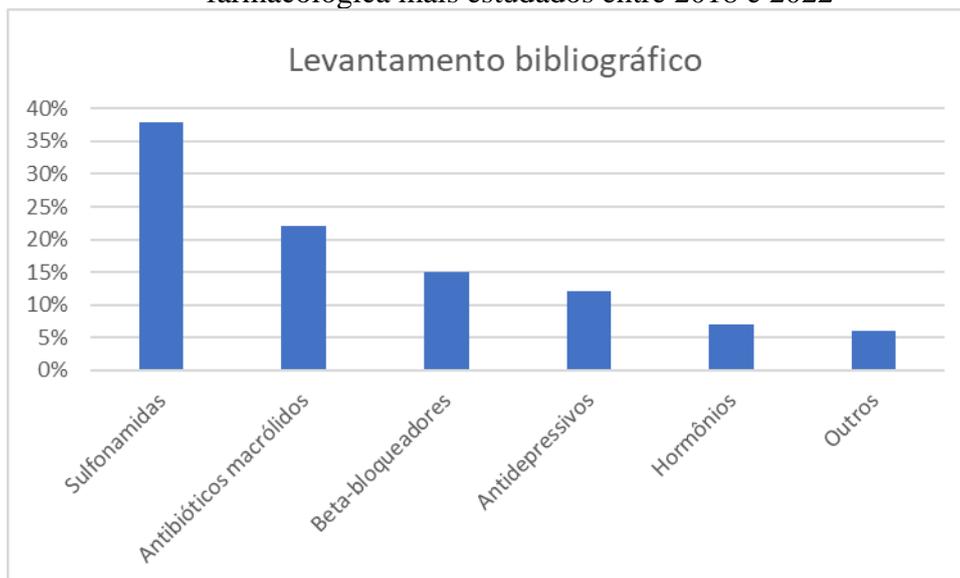
A estrutura química básica das sulfonamidas é constituída por um anel benzênico, um grupo amina e um grupo sulfonamida (OLIVEIRA *et al.*, 2021; ALVAREZ-MUÑOZ *et al.*, 2018; AHMAD *et al.*, 2019). De modo geral, as sulfonamidas são caracterizadas pela presença dos grupos SO_2NHR - para sulfonamidas de aminoácidos primários e $-\text{SO}_2\text{NRR}'$ para sulfonamidas de aminoácidos secundários (AHMAD *et al.*, 2019; ALVAREZ-MUÑOZ *et al.*,

2018), e a variação dos grupos R resulta em compostos com diversas propriedades físicas, químicas e farmacêuticas (RANG *et al.*, 2018; SARMAH *et al.*, 2018).

Os seis fármacos primários que compõem o grupo das sulfonamidas são sulfanilamida, sulfametoxazol, sulfadiazina, sulfacetamida sulfisoxazol e ácido para-aminobenzóico, sendo as duas últimas as de maior significado clínico. Esse grupo de medicamentos é utilizado especificamente para tratar pneumonia, granulomatose e septicemia (como já foi usado na época de sua descoberta), atualmente septicemia é denominada sepse (ERBETTA *et al.*, 2017).

Realizando um levantamento bibliográfico sobre a classe de contaminantes emergentes de origem farmacológica mais estudados entre 2018 e 2022, na plataforma de busca de artigos científicos Scopus. Os termos de busca utilizados foram "emerging contaminants" e "pharmaceuticals". A Figura 3 apresenta o resultado dos contaminantes emergentes de origem farmacológica mais estudados no período pesquisado.

Figura 3 - Levantamento bibliográfico sobre a classe de contaminantes emergentes de origem farmacológica mais estudados entre 2018 e 2022



Fonte: A autora (2023).

Com base no levantamento bibliográfico realizado, pode-se constatar que as sulfonamidas são uma classe de contaminantes emergentes de origem farmacológica que tem sido amplamente estudada nos últimos anos. Isso se deve, em parte, à grande utilização desses compostos como antibióticos em medicamentos humanos e veterinários (OLIVEIRA, 2021).

Entre as sulfonamidas presentes em efluentes e na alimentação animal, destacam-se a sulfanilamida, a sulfadiazina e a sulfametoxazol (WANG *et al.*, 2020). A presença destas em

diferentes matrizes ambientais, tais como água, solo e sedimentos, tem sido documentada em várias regiões do mundo, incluindo o Brasil (BARBOSA *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2018).

Um dos estudos que confirma a presença da sulfanilamida no território Brasileiro, é o trabalho realizado por CÔCO *et al.* (2019), que relatou a presença de sulfanilamida em águas superficiais e subterrâneas em áreas agrícolas no estado de São Paulo, Brasil. Os autores encontraram concentrações de sulfanilamida que variaram de 0,05 a 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais e de 0,03 a 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas subterrâneas.

Outro estudo realizado CUNHA *et al.* (2020) relatou a presença de sulfametoxazol em águas superficiais e subterrâneas em áreas urbanas no estado de São Paulo, Brasil. Os autores encontraram concentrações de sulfametoxazol que variaram de 3,7 a 23,5 ng L^{-1} em águas superficiais e de 1,6 a 12,5 ng L^{-1} em águas subterrâneas.

Em relação a sulfadiazina foram encontrados estudos de determinação no meio ambiente mais voltados para outros países, como por exemplo a pesquisa de ARANCIBIA-MIRANDA *et al.* (2019) que relatou a presença de sulfadiazina em sedimentos de um rio na região central do Chile. Os autores encontraram concentrações de sulfadiazina que variaram de 8,0 a 56,0 ng L^{-1} de peso seco nos sedimentos.

2.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido amplamente estudados na última década, devido à sua eficácia na degradação de compostos resistentes (HUANG *et al.* 2021). Esses processos envolvem a geração de espécies altamente oxidantes, o que resulta em uma alta taxa de oxidação potencial e, como consequência, a mineralização completa é alcançada para muitos compostos (MA *et al.*, 2020).

A espécie que mais se destaca é o radical hidroxila, por apresentar um alto potencial padrão de redução (2,73 V vs. EPH), ou seja, alta capacidade oxidativa (OLIVEIRA, 2020). A fonte mais frequente de radicais $\bullet\text{OH}$ é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos, óxidos semicondutores ou por irradiação à luz ultravioleta. Quando em solução, o H_2O_2 pode reagir diretamente com as substâncias do efluente, oxidando-as, ou pode se decompor em vários tipos de radicais (SOUZA, 2019).

Os principais POAs são do tipo: químicos (processo fenton), fotoquímicos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-fenton, fotocatalise heterogênea), sonoquímicos (US, O_3/US , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$, fotocatalise/US, sono-fenton), e eletroquímicos (fotoeletro-fenton, oxidação anódica

sonoeletroquímico, sonoeletro-fenton, eletro-fenton). Várias combinações de POA apresentam efeitos sinérgicos, ou seja, melhorias na eficácia (FERREIRA, 2020; MARONEZE *et al.*, 2014).

Os processos oxidativos avançados possuem uma baixa seletividade quanto ao tipo de substância orgânica que é atacada, de modo que o processo pode-se tornar interessante para o tratamento de efluentes domésticos em determinadas situações, uma vez que estes efluentes são compostos majoritariamente por moléculas orgânicas (SOARES, 2022; JERÔNIMO *et al.*, 2014).

2.6 Degradação eletroquímica

Um processo relativamente recente e eficiente composto por tecnologias baseadas em transferência de elétrons são os Processos Eletroquímicos Oxidativos avançados (POAEs) (LIMA *et al.*, 2021; ARAUJO, 2016; LIANG *et al.*, 2020).

As variáveis envolvidas no tratamento eletroquímico são corrente e potencial. Ambos podem ser controlados e monitorados, permitindo a automação do sistema e manipulação remota, bem como o tratamento na forma de fluxo contínuo (SOPAJ *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2020). Este método envolve a aplicação de uma corrente elétrica em uma solução contendo o poluente, o que leva à sua degradação por meio de reações eletroquímicas. Essas reações envolvem a formação de radicais livres, que oxidam o poluente até sua completa degradação (PRAJAPATI e MAHVI, 2020).

Comparando-se com os métodos convencionais de tratamento de efluentes, a degradação eletroquímica apresenta diversas vantagens. Dentre elas, pode-se destacar a alta eficiência de degradação de poluentes persistentes e emergentes, a redução do uso de produtos químicos e a possibilidade de reutilização da água tratada. Por outro lado, os métodos convencionais, como a coagulação/floculação e a adsorção, apresentam limitações quanto à eficiência de remoção desses poluentes (PRAJAPATI e MAHVI, 2020).

A eficiência da degradação eletroquímica depende de diversos fatores, como a composição do efluente, o tipo de eletrodo utilizado, o pH da solução, a densidade de corrente aplicada, entre outras condições experimentais (DĄBROWSKI *et al.*, 2019).

A combinação de processos eletroquímicos com outras modalidades, pode aumentar a eficácia da degradação de poluentes orgânicos em água (FARHANGI *et al.*, 2021). Segundo os autores, o uso de processos combinados tem a vantagem de superar limitações como baixa eficiência energética e formação de subprodutos tóxicos. Em estudos anteriores, a combinação

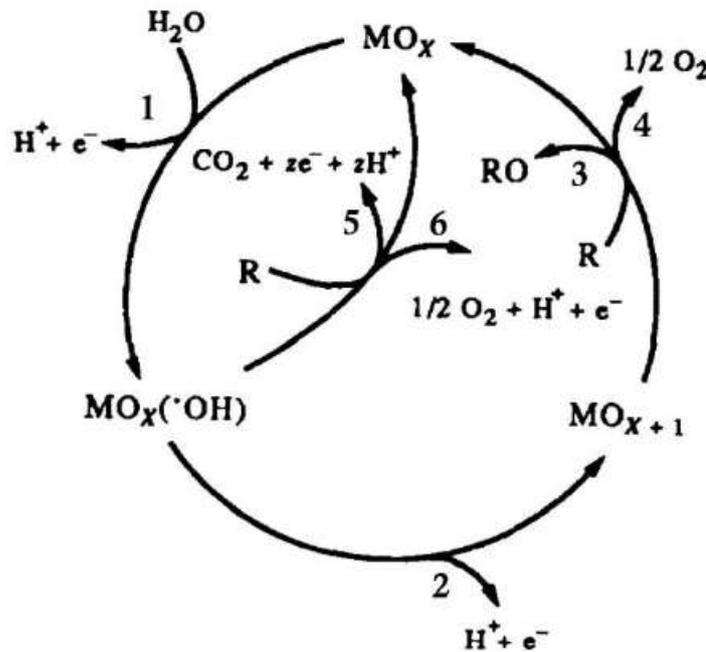
de processos eletroquímicos com fotocatalise tem sido utilizada para aumentar a eficácia do processo de degradação de compostos orgânicos, como os corantes (JIN *et al.*, 2020). A utilização de ultrassonografia em conjunto com o processo eletroquímico também tem se mostrado eficaz para a degradação de compostos orgânicos em água (LIU *et al.*, 2020).

De acordo com a literatura atual, os poluentes podem ser degradados tanto por oxidação direta quanto indireta durante o processo eletroquímico. Na oxidação anódica direta, os compostos são primeiro adsorvidos na superfície do ânodo antes de serem degradados pela reação anódica de transferência de elétrons (GARCIA-SANCHEZ *et al.*, 2020). Já na oxidação indireta, agentes oxidantes fortes são produzidos eletroquimicamente, geralmente pela eletrólise da água ou por meio de outras espécies que possam estar presentes na solução, estes agentes são usados imediatamente na oxidação do poluente (SOUSA *et al.*, 2021).

Normalmente, uma abordagem indireta tem maior eficiência de remoção porque evita problemas como restrições de transferência de massa e envenenamento da superfície do eletrodo. Combinando ambos os processos eletroquímicos e suas adaptações a outras modalidades, como fotoquímica (fotoeletro-fenton) e ultrassonografia (sonoeletro-fenton e sonoeletroquímico), assim a eficácia do processo pode ser aumentada (BRILLAS *et al.*, 2009; ARAUJO, 2016; ZHANG *et al.*, 2021)

O mecanismo de oxidação indireta proposto por Comninellis (1994) ainda é amplamente aceito e utilizado como referência na área de degradação eletroquímica de poluentes orgânicos. Desde então, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de aprimorar e compreender melhor esse processo, mas a proposta inicial de Comninellis continua sendo um importante marco na área. A Figura 4 ilustra esse mecanismo e as equações de 1 a 6 detalham os processos químicos envolvidos. Referências recentes também confirmam a relevância do trabalho de Comninellis para a área de degradação eletroquímica de poluentes orgânicos (CHEN *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021).

Figura 4 - Esquema de eletroxidação de compostos orgânicos no material anódico MO_x em eletrodos ativos e não-ativos: (1) formação do radical hidroxila; (2) formação do superóxido; (3) conversão eletroquímica do composto orgânico R, através do superóxido; (4) combustão.



Fonte: Oliveira (2019).

O mecanismo de degradação eletroquímica proposto por Comninellis é uma técnica utilizada para tratar efluentes líquidos, que consiste em aplicar uma corrente elétrica em uma solução contendo compostos orgânicos, que são oxidados e transformados em produtos menos tóxicos. Esse processo ocorre em seis etapas, que envolvem reações químicas complexas.

A primeira etapa consiste na descarga eletroquímica da água (Equação 1), formando os radicais hidroxila (•OH) adsorvidos sobre a superfície do eletrodo.



A superfície do eletrodo pode ter uma adsorção química ou física do radical (•OH). Quando há adsorção química, os radicais hidroxila interagem com as vacâncias de oxigênio presentes na estrutura do material anódico para gerar espécies com estados de oxidação mais elevados, como por exemplo os superóxidos. No caso do MO_{x+1}, sobre os sítios ativos do eletrólito MO_x, ocorre a reação descrita pela equação 2, onde o ânodo é referido como "ativo", exemplos de eletrodos ativos são os ânodos dimensionalmente estáveis (DSA).



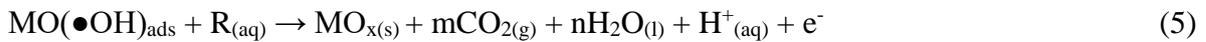
De acordo com a Equação 3, o par redox MO_{x+1}/MO_x atua como mediador na oxidação de compostos orgânicos, levando apenas à formação de produtos intermediários de oxidação (RO).



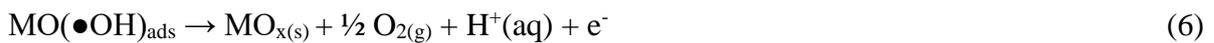
Em um processo competitivo, a espécie MO_{x+1} também pode produzir oxigênio, devido à decomposição química do óxido superior, como demonstrado na equação 4.



Quando o radical hidroxila está adsorvido fisicamente na superfície do eletrodo, ocorre um segundo caminho para a reação. Neste caso, o ânodo é referido como "não-ativo" porque o composto orgânico é mineralizado diretamente como resultado da reação com o radical hidroxila (Equação 5).



À medida que ocorre a mineralização, de forma paralela ocorre também a evolução do oxigênio, como descrito na equação 6.



No entanto, apesar das vantagens apresentadas pela degradação eletroquímica, ainda existem desafios a serem superados para sua aplicação em larga escala (MOHAMED *et al.*, 2018). Um dos principais desafios pode ser o custo elevado de materiais, como alguns eletrodos, que pode limitar sua aplicação em processos industriais (NIETO-MÁRQUEZ *et al.*, 2019). Além disso, é importante avaliar o consumo de energia elétrica para aplicação em grande escala, pois é um processo que pode tornar o processo menos viável em termos econômicos e energéticos, por isso diversos parâmetros devem ser avaliados (LOURENÇÃO *et al.*, 2020).

2.7 Fotodegradação

A fotodegradação é a transformação de moléculas mais complexas em fragmentos mais simples por meio de uma reação química, originada pela absorção de radiação, que pode ser ultravioleta (UV), visível (Vis) ou infravermelho (IV) (GRANIZO, 2022). É um processo no qual, a energia da radiação é suficiente para romper as ligações químicas das moléculas, gerando radicais livres e outros intermediários altamente reativos, que podem levar à formação de produtos de degradação (KOLAR, 2010; WANG, 2019). Devido à sua eficácia e sustentabilidade, a degradação fotoquímica tem sido amplamente estudada nas últimas décadas como um método promissor de tratamento de água contaminada. (AMARAL *et al.*, 2020)

A utilização da radiação UV na degradação fotoquímica resulta na formação de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são capazes de oxidar inúmeros contaminantes orgânicos. (MALDONADO *et al.*, 2020).

A absorção da radiação incidente não ocorre em qualquer espécie, é necessário que em sua estrutura haja a presença de grupos cromóforos, no qual são os responsáveis por absorver a energia incidente e assim realizar às reações fotoquímicas de degradação. De maneira geral, alguns grupos destes cromóforos são constituídos por carbonilas e as insaturações entre carbonos MENA *et al.* (2020).

Um processo importante dentro da fotodegradação é a fotólise, que ocorre quando a luz, especialmente a radiação ultravioleta é utilizada para degradar poluentes em efluentes (WANG *et al.*, 2020). Essa radiação pode ocorrer naturalmente ou através de luz artificial em comprimentos de onda entre 200 e 400 nm, e sua classificação depende do comprimento de onda da luz aplicada, como UVC (200 - 280 nm), UVB (280-315 nm), UVA (315 - 400 nm), entre outros (BOOTHARAJ *et al.*, 2021; LIMA, 2020).

A fotólise pode ocorrer direta ou indiretamente, o processo pode ser considerado direto, quando o poluente absorve a energia da luz UV e entra em seu estado excitado, ocasionando a degradação sem a necessidade de um catalisador ou oxidante no meio reacional, ou indiretamente, por rota indireta (ABDULLAH *et al.*, 2021; LIMA, 2020). A fotodegradação potencializada por radicais ocorre por rota indireta, como é o caso da fotólise homogênea, que é um tipo de fotólise que ocorre quando soluções homogêneas contendo H_2O_2 , O_3 ou ambos são sucessivamente submetidos à luz ultravioleta, possibilitando a formação de duas moléculas radicais de $\bullet\text{OH}$ (KUMAR *et al.*, 2020). O uso de H_2O_2 e radiação UV juntos é um método mais eficaz do que usar qualquer um deles separadamente (WANG *et al.*, 2020).

A fotocatalise heterogênea é outro processo que recebe destaque na degradação de contaminantes e envolve a absorção direta ou indireta de energia radiante (UV ou VIS) por um semicondutor sólido de banda larga denominado fotocatalisador, como o TiO_2 , que quando suficientemente excitado por luz energética, degrada poluentes na região interfacial entre o semicondutor e a solução (LI *et al.*, 2021).

Em resumo, tanto a fotólise como a fotocatalise heterogênea são processos promissores para o tratamento de águas residuais e degradação de poluentes emergentes (YAN *et al.*, 2021).

Um grupo de compostos orgânicos que pode ser degradado pela degradação fotoquímica são as sulfonamidas (CAI *et al.*, 2021). A presença de grupos funcionais altamente reativos nas sulfonamidas, como o grupo amina ($-\text{NH}_2$) e o grupo sulfonamida ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$), torna esses compostos altamente suscetíveis à fotodegradação por radiação UV (KOLAR, 2020).

A degradação de sulfonamidas pela degradação fotoquímica é um processo que pode ser complexo e que envolve a formação de espécies reativas de oxigênio, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). A equação química para a formação de radicais hidroxila durante a degradação fotoquímica é dada por: MALDONADO *et al.* (2020).



Onde $h\nu$ representa a radiação UV, H_2O é a molécula de água e H^+ e e^- são o íon hidrogênio e o elétron, respectivamente.

Atualmente, a busca por fontes de energia renováveis é uma das principais preocupações do mundo, e a energia solar se destaca por ser uma fonte abundante. Além disso, sua aplicação em processos de fotodegradação vem sendo amplamente estudada e vem apresentando resultados promissores (BAI *et al.*, 2020).

A degradação fotoquímica pode ser realizada usando um simulador de luz solar, que é capaz de reproduzir a radiação solar natural em laboratório. Isso permite uma melhor compreensão dos processos de degradação em condições controladas. (BAI *et al.*, 2020).

A utilização de simuladores de luz solar na degradação fotoquímica também tem sido investigada como uma alternativa para superar as limitações da disponibilidade de radiação UV natural, especialmente em locais com clima frio ou com baixa incidência solar. Os simuladores de luz solar são capazes de emitir radiação UV de alta intensidade em comprimentos de onda próximos aos da radiação solar natural, permitindo que os processos fotoquímicos ocorram em condições semelhantes às da luz solar natural. Isso permite a realização de estudos mais precisos

e replicáveis sobre a degradação fotoquímica de compostos orgânicos, incluindo sulfonamidas (KLEIN *et al.*, 2021).

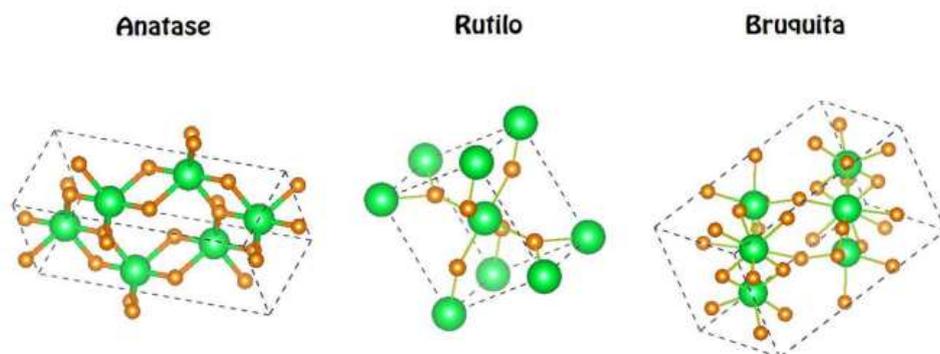
A degradação fotoquímica também pode ser aplicada em combinação com outras técnicas de tratamento de água para aumentar ainda mais a eficiência da remoção de contaminantes orgânicos (WANG *et al.*, 2020).

Desse modo, a degradação fotoquímica é uma técnica promissora e eficiente para a degradação de compostos orgânicos, incluindo sulfonamidas, em águas residuais. A utilização de radiação UV e fotocatalisadores pode melhorar significativamente a eficiência do processo de degradação, mas ainda há desafios a serem superados para sua aplicação em larga escala. A otimização dos parâmetros de operação e a investigação de novos materiais fotocatalíticos são áreas de pesquisa em constante evolução (KOLAR, 2020). O desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes e de baixo custo para uso também é desafio a ser superado (ZHANG *et al.*, 2021). Além disso, a presença de contaminantes coexistentes e a formação de subprodutos tóxicos também podem afetar a eficiência da degradação fotoquímica e devem ser avaliados cuidadosamente para assim alcançar resultados promissores (SILVA *et al.*, 2020).

2.8 TiO₂ como semicondutor

O Titânio (Ti) pertence aos elementos do grupo IV e é capaz de formar uma variedade de óxidos, além de ser um material que pode apresentar diversas formas, polimorfo. O dióxido de titânio existe na natureza tanto na forma amorfa como em diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e brookita conforme é apresentado na Figura 5 (ABDULLAH, 2021; DIAS, 2018).

Figura 5 - Sistema cristalino tetragonal e ortorrômbico do TiO₂.



Fonte: Virote (2017).

A forma anatase possui estrutura tetragonal e a broquita o rutilo possuem estruturas ortorrômbica. Entretanto, essas estruturas dependem das condições a qual o material é submetido durante o processo de síntese. Nos cristais da fase anatase, o arranjo dos átomos dentro da célula unitária é octaédrico (DIAS, 2018). A obtenção da fase anatase apresenta elevado interesse, sobretudo em virtude de seu papel primordial na injeção e no transporte de elétrons em dispositivos fotovoltaicos, bem como em aplicações de fotocatalise (KUMAR *et al.*, 2020; BRONATTO, 2018; WANG *et al.*, 2021).

O dióxido de titânio (TiO₂) tem sido objeto de intensos estudos em razão de suas propriedades eletrônicas, estruturais e morfológicas, que o tornam um material altamente versátil em diversas aplicações (ZHANG *et al.*, 2020). O TiO₂ apresenta uma alta eficiência na transferência de luz para espécies químicas altamente reativas, um elevado poder oxidante, além de ser fotoestável, quimicamente estável e não tóxico (KUMAR *et al.*, 2020).

Embora a fase anatase do TiO₂ apresente as características mais relevantes na fotocatalise, a fase rutilo é mais amplamente utilizada em razão de sua maior disponibilidade comercial (BOOTHARAJ *et al.*, 2021; MOYA, 2016). A estrutura tetragonal da fase anatase e a estrutura ortorrômbica da fase rutilo dependem das condições a que o material é submetido durante o processo de síntese (LI *et al.*, 2021).

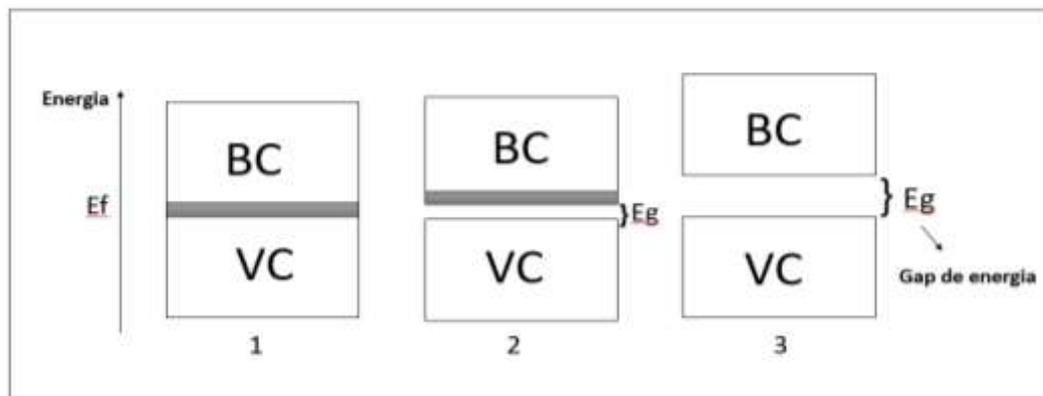
A fase anatase do TiO₂ apresenta um arranjo dos átomos dentro da célula unitária octaédrico, o que a torna essencial na injeção e transporte de elétrons em dispositivos fotovoltaicos, além de aplicações em fotocatalise (WANG *et al.*, 2021).

O TiO₂ é classificado como um semicondutor, e as propriedades desses materiais podem ser descritas pela teoria de bandas. De acordo com LONGO (2019) e LICURGO (2019), as bandas são ocupadas de forma parcial ou total e algumas são vazias. No processo de transferência de cargas, as bandas mais relevantes são a de maior energia para as ocupadas e de menor energias para as desocupadas. São denominadas respectivamente banda de valência e banda de condução e são características intrínseca aos semicondutores na condição de zero absoluto (T= 0 K).

As propriedades de um material semicondutor estão fortemente correlacionadas com os níveis de energia que descreve seu sistema. Segundo RAJESHWAR *et al.* (2020), neste material a banda de valência e a banda de condução são separadas por uma zona proibida, denominada “band-gap”. Elas são separadas por um gap relativamente pequeno (entre 1 e 4 eV). Devido ao pequeno gap de energia (E_g), o número de elétrons na banda de condução é significativo à temperatura ambiente; como resultado, os semicondutores têm condutividade intermediária entre os isolantes e os metais. Embora a condutividade elétrica dos materiais semicondutores

não seja tão alta quanto a dos metais, eles ainda possuem características elétricas únicas que os tornam particularmente úteis (REZENDE, 2019; LIGURGO, 2018). A Figura 6 descreve o diagrama de banda para diferentes tipos de materiais.

Figura 6 - Representação do diagrama de bandas para os diferentes tipos de materiais (I) condutores eletrônicos, (II) semicondutores e (III) isolantes. E_g : Energia de gap; BV: banda de valência; BC: banda de condução; E_f : nível de fermi; Sombreamento cinza representa a presença de estados ocupados, com possíveis de transporte de carga.



Fonte: A autora (2023).

Se a luz de uma energia maior do que a band-gap atinge um semicondutor como TiO_2 , um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando assim uma lacuna (h^+) na banda de valência, no qual ocupa a posição inicialmente ocupada pelo elétron. A lacuna e os elétrons podem recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semicondutor, induzindo reações de oxidação-redução com alguma espécie presente no meio. Além disso, em meio aquoso, durante o processo de saída do elétron e do buraco em processos envolvendo o TiO_2 , a energia de saída promove a quebra da molécula de água (gerando H_2 e O_2) e a formação de radicais hidroxilas (OH^\cdot), que é um radical com alto potencial para oxidar compostos orgânicos e inorgânicos (LEE *et al.*, 2020; SCHMUKI 2012; LIU *et al.*, 2021).

Para que um elétron seja injetado diretamente da banda de valência do TiO_2 para sua banda de condução, é necessária uma quantidade específica de energia (Zhang, 2020; LEE, 2020; AGNALDO, 2006). A energia pode ser calculada em função do comprimento de onda utilizando a Equação 8:

$$E = h\nu = h(c/\lambda) \quad (8)$$

Onde:

h = constante de Planck

c = velocidade da luz

λ = comprimento de onda

A energia da banda proibida não é a mesma para as diferentes fases do TiO₂, para as fases anatase e rutilo os valores são respectivamente 3,2 e 3,0 eV, fazendo assim com que a determinação da fase seja crucial para as propriedades obtidas. Portanto, para que o elétron ultrapasse da banda proibida, é necessário um comprimento de onda máximo (λ_m) tal que $\lambda_m = 415$ nm.

A anatase possui uma absorção na região de 387 nm e 414 nm para a rutilo, por consequência, a fase anatase possui uma faixa de absorção mais próxima da luz visível do que a rutilo o que daria a mesma um rendimento superior. Além de apresentar uma maior área de superfície por unidade de volume e maior densidade de agrupamento em relação às outras fases, o que pode servir como um tipo de armadilha para os elétrons excitados, aumentando então sua aplicação como um bom acceptor de elétrons. (TAO, 2020; VITORETI, 2017).

Os nanotubos de TiO₂ têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades únicas, como alta área superficial, alta condutividade eletrônica e capacidade de absorver luz visível (AKPAN e HAMEED, 2018; BAI *et al.*, 2019). No entanto, um desafio a ser superado na aplicação dos nanotubos de TiO₂ é a redução da recombinação de carga em larga escala (WANG *et al.*, 2019). A recombinação de carga é um processo indesejado que pode ocorrer durante a fotocatalise, no qual os elétrons e lacunas gerados são recombinados antes de reagir com os poluentes, reduzindo assim a eficiência da fotodegradação (KUMAR *et al.*, 2020). A limitada difusão de poluentes nos nanotubos também pode aumentar a probabilidade de recombinação de carga, o que pode limitar a eficiência da fotocatalise (HAMEED *et al.*, 2021).

Para superar esses desafios, é necessário realizar mais pesquisas na área de produção e aplicação dos nanotubos de TiO₂ (KUMAR *et al.*, 2020). Métodos mais eficientes e escaláveis de produção de nanotubos de TiO₂ podem ser desenvolvidos para melhorar sua aplicação em larga escala (AKPAN e HAMEED, 2018). Além disso, estratégias podem ser adotadas para reduzir a recombinação de carga em nanotubos de TiO₂, como modificação da superfície dos nanotubos (BAI *et al.*, 2019; HAMEED *et al.*, 2021). O desenvolvimento dessas estratégias pode contribuir para a aplicação bem-sucedida dos nanotubos de TiO₂ na degradação de poluentes em larga escala.

2.9 Autodopagem do TiO₂

A dopagem é um método utilizado para aumentar significativamente a condutividade de materiais semicondutores. Nesse processo, são adicionados elementos com valores relativos diferentes dos do material semicondutor. Quando um semicondutor, como os nanotubos de TiO₂, é dopado com espécies que têm a tendência de doar elétrons, um novo nível energético é criado na direção da banda de condução, melhorando a condutividade elétrica do material semicondutor (LI *et al.*, 2019).

Estudos recentes têm demonstrado que a dopagem pode melhorar significativamente a eficiência fotocatalítica de materiais semicondutores. Estudos mostram que algumas dopagens específicas podem melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO₂ em até 90% (LI *et al.*, 2019). Além disso, a dopagem pode melhorar a resposta espectral dos materiais, aumentando a absorção de luz visível e, assim, melhorando a eficiência fotocatalítica em condições de baixa intensidade de luz (MARTÍNEZ *et al.*, 2018).

Em um estudo, foi observado que a autodopagem de TiO₂ aumentou a eficiência da degradação eletroquímica de um poluente orgânico em mais de 50% em relação ao TiO₂ não dopado. Em outro estudo, a autodopagem de TiO₂ melhorou a eficiência da degradação fotoeletroquímica de um poluente orgânico em mais de duas vezes em relação ao TiO₂ não dopado. (SHEN *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2021).

Uma das formas de autodopagem do TiO₂ é por meio do tratamento catódico usando um eletrólito. Como por exemplo Na₂SO₄ que tem a capacidade de melhorar as propriedades fotocatalíticas desse material. Nesse processo, a presença de íons sulfato no eletrólito resulta na formação de defeitos de oxigênio na estrutura do TiO₂, devido à reação de redução do sulfato (SO₄²⁻) a sulfeto (S²⁻), que gera espécies de oxigênio reativas (ROS) que oxidam o TiO₂. Esses defeitos de oxigênio podem atuar como sítios de armazenamento de elétrons, aumentando a separação de carga e reduzindo a recombinação de elétrons e buracos, o que melhora a eficiência fotocatalítica do material. Além disso, a autodopagem do TiO₂ por meio do tratamento catódico usando Na₂SO₄ pode até alterar a estrutura eletrônica do TiO₂, aumentando a absorção de luz visível (GAO, 2021; CHEN, 2018; HUANG, 2018).

Pesquisas recentes têm constatado que a auto-dopagem de TiO₂ é capaz de aprimorar a eficácia da degradação de poluentes, tanto em processos eletroquímicos quanto fotoeletroquímicos. Conforme foi relatado por DUAN *et al.* (2020) e LI *et al.* (2019) em seus respectivos estudos, a autodopagem de TiO₂ com Na₂SO₄ que apresentou um aumento significativo na atividade fotocatalítica do material em comparação ao TiO₂ não dopado.

Quando eletrodos de dióxido de titânio são submetidos a tratamento catódico, é desenvolvido um processo de autodopagem do material, possibilitando o surgimento dos estados de Ti^{3+} , gerando assim um material com níveis energéticos mais próximos da banda de valências, caracterizando-o como espécie com propriedades muito similar aos metais (HUDARI, 2019).

No entanto, apesar de suas vantagens, a autodopagem de TiO_2 também pode apresentar algumas desvantagens. Como por exemplo, a formação de vacâncias pode afetar a estabilidade química do material, aumentando a reatividade do TiO_2 com outras espécies químicas no ambiente. Além disso, o controle do processo de autodopagem pode ser desafiador e pode afetar a uniformidade da dopagem em grandes áreas. (ZHANG *et al.*, 2018).

2.10 Eletrodo de ânodo dimensionalmente estável (DSA)

O eletrodo de DSA (dimensionally stable anode) foi desenvolvido por Henry Beer em 1964, eles são eletrodos constituídos por óxidos de metais nobres que são depositados por decomposição térmica em um substrato metálico, geralmente o titânio. Os eletrodos inventados por Beer são ânodos compostos por uma camada de RuO_2 e TiO_2 depositada sobre um substrato titânio-metal. Este método foi refinado por Vittorio de Nora, devido suas propriedades, o eletrodo foi patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A e recebeu comercialmente o nome a qual atualmente é conhecido: DSA® (FERNÁNDEZ, 2019; SANTOS, 2015). O nome DSA é originado do inglês (dimensionally stable anodes).

Os eletrodos de DSA são geralmente compostos por uma camada de substrato de metal inerte revestida com uma camada catalítica. O substrato fornece suporte mecânico ao eletrodo, enquanto a camada catalítica é responsável pela reação eletroquímica (ZHU *et al.*, 2020). O revestimento pode ser feito por diversos materiais, como óxidos metálicos (p.ex. RuO_2 , IrO_2 e TiO_2), carbono dopado com nitrogênio ou outros elementos, e polímeros condutores (LI *et al.*, 2021).

Eletrodos do tipo DSA vêm sendo utilizados na eletro-oxidação de poluentes, pois recebem destaques por serem constituídos de um suporte metálico geralmente barato e com resistência mecânica, como por exemplo o titânio (KOPP, 2021; ALVES, 2012). Esses eletrodos são considerados acessíveis por geralmente possuírem uma maior vida útil, quando comparados aos eletrodos tradicionais de ferro ou alumínio. Desse modo, por necessitarem de uma frequência menor de reposição dos eletrodos, significa um menor custo operacional para o sistema (LEME, 2020).

Afim de potencializar as aplicações dos eletrodos de DSA, pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de DSA com melhor desempenho e vida útil prolongada. Por exemplo, o uso de materiais mais resistentes à corrosão, como a liga de titânio e nióbio, tem sido explorado para melhorar a estabilidade desses eletrodos em condições de alta carga orgânica (FENG *et al.*, 2019). Além disso, a modificação da superfície do DSA com camadas de materiais condutores, como o grafeno, tem sido proposta para melhorar a eficiência de remoção de compostos orgânicos (YADAV *et al.*, 2020).

Uma das vantagens do DSA é sua alta estabilidade em soluções ácidas e alcalinas, o que permite seu uso em uma ampla gama de condições de operação, resultando em uma taxa de remoção mais rápida do que outros tipos de eletrodos (CABRAL *et al.*, 2019; KHANDAN *et al.*, 2018)

Outra importante vantagem dos DSA é sua capacidade de suportar altas densidades de corrente com perda mínima de material, o que resulta em maior durabilidade e vida útil em comparação com outros tipos de eletrodos (WU *et al.*, 2021).

A eficiência da oxidação dos compostos orgânicos pode ser descrita pela equação de Faraday, que relaciona a quantidade de elétrons transferidos durante a reação eletroquímica com a quantidade de composto oxidado. A equação pode ser expressa como:

$$nF = Q/MW \quad (9)$$

onde n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday, Q é a carga elétrica transferida, e MW é a massa molar do composto orgânico (KUMAR *et al.*, 2021). A eficiência do processo depende de diversos fatores, como o tipo de composto orgânico presente, a corrente elétrica aplicada e as condições do meio reacional (ASHRAF *et al.*, 2020).

Os eletrodos de óxidos depositados em titânio normalmente apresentam uma forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico, esta característica é garantida pela formação, de uma camada de TiO_2 a partir do Ti metálico, durante o processo calcinação da mistura precursora. Os óxidos industriais mais comuns são formados a partir do RuO_2 e do TiO_2 , onde o RuO_2 atua como agente catalítico e o TiO_2 confere estabilidade mecânica (HU, 2019; MALPASS, *et al.*, 2009; Araújo, 2015).

O eletrodo de ânodo dimensionalmente estável de RuO_2 (DSA- RuO_2) se diferencia dos demais eletrodos de ânodo estáveis devido à sua alta estabilidade química e eletroquímica, além de possuir uma alta eficiência de oxidação de compostos orgânicos, como demonstrado em

estudos recentes. Por exemplo, em um estudo realizado por EL-NAGGAR *et al.* (2019), o DSA-RuO₂ foi utilizado para a degradação de corantes têxteis e mostrou uma alta eficiência de remoção com baixo consumo de energia.

Embora os DSA apresentem vantagens significativas em relação a outros tipos de eletrodos, sua aplicação em grande escala ainda é limitada por alguns fatores, como o alto custo de produção, a necessidade de tratamento especial para o descarte dos eletrodos usados, e a baixa eficiência em relação a certos compostos orgânicos mais complexos (WANG *et al.*, 2021). Além disso, a eficiência de remoção de compostos orgânicos pelo DSA pode ser afetada por vários fatores, como a presença de compostos inorgânicos na solução e a formação de camadas de passivação no eletrodo (ZUÑIGA-ROJAS *et al.*, 2021; ASHRAF *et al.*, 2020).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Investigar a degradação de poluentes emergentes sulfanilamida, sulfadiazina e sulfametoxazol utilizando Processos Oxidativos Avançados.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar nanotubos de TiO_2 por anodização eletroquímica.
- Avaliar a degradação fotoquímica, eletroquímica e foto-eletroquímica dos compostos: sulfametaxazol, sulfanilamida e sulfadiazina.
- Avaliar da influência da densidade de corrente sobre a degradação das sulfamidas estudadas;
- Avaliar o potencial de degradação da luz UV e luz “solar” individualmente e de forma combinada com a aplicação de uma densidade de corrente.
- Investigar a contribuição do peróxido de hidrogênio no processo de degradação;
- Analisar o grau de mineralização das reações de degradação.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos nanotubos de TiO₂

Todo o processo de síntese e caracterização dos eletrodos foram realizados no laboratório de eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos - USP. A metodologia utilizada para a síntese de nanotubos foi baseada no trabalho de BEZERRA (2022). Os nanotubos de TiO₂ foram produzidos pelo processo de anodização a partir do titânio metálico (Ti - 99,9%) com as seguintes dimensões: 10 mm x 30 mm e 1 mm de espessura. A princípio, foram necessários alguns procedimentos de pré-condicionamento na superfície dos substratos, descritas com mais detalhes na próxima seção.

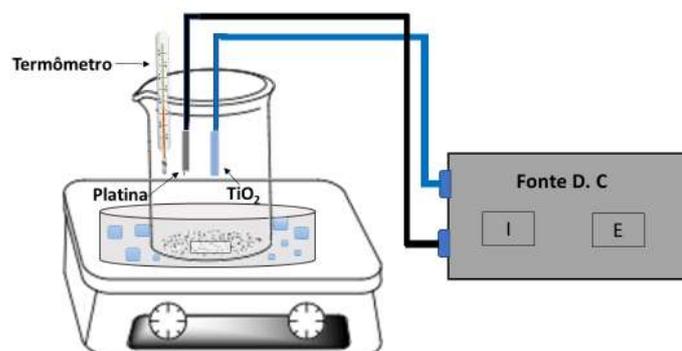
4.2 Processo de pré-condicionamento para anodização

Para uniformizar as superfícies metálicas, estas foram lixadas com uma lixa de granulação 400 e 600 respectivamente. Com as superfícies uniformes, as placas de Ti foram transferidas para um béquer, o qual estava preenchido com a solução de 10% V/V de HF (Riedel-de Haen, 40%) com 5% V/V de HNO₃ (Sigma-Aldrich, 65%) em água ultrapura (18,2 MΩ.cm). Em seguida, as amostras foram colocadas em tubo tipo Falcon e lavadas na devida ordem: água ultrapura, acetona e isopropanol em banho de ultrassom durante 5 minutos. Após o processo de limpeza os substratos foram secas em fluxo de nitrogênio gasoso (99,996%) para posterior utilização de anodização.

4.3 Anodização dos substratos de titânio

A anodização das placas de titânio foi realizada em um sistema eletroquímico adaptado com um béquer de plástico, como representado na Figura 7.

Figura 7 - Representação esquemática do sistema utilizado para produção de nanotubos de TiO_2 .



Fonte: A autora (2023).

O sistema eletroquímico continha 3 placas de Ti, que exerceram o papel de anodo da reação, e cátodo uma placa platina (Pt) com $2,0 \text{ cm}^2$ de área. Para realizar o procedimento de anodização foi utilizado uma fonte elétrica (marca JBM instrumentos LTDA MP1501OD) na qual os eletrodos estavam conectados. Duas soluções eletrolítica homogeneizadas por agitação magnética e que foram colocadas em banho de gelo com composição descrita no quadro 1 e 2, foram usadas separadamente em duas etapas do processo de anodização. Durante a reação um multímetro foi utilizado para acompanhar o potencial.

Quadro 1 - Composição de solução eletrolítica para a primeira parte da anodização.

REAGENTES	m (teórica) g	m (experimental)
NH_4F	0,1015	0,1018
H_2O	1,500	1,5000
Ácido láctico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)	0,3576	0,3638
Etileno Glicol	28,7879	28,7836

Fonte: A autora (2023).

Quadro 2 - Composição de solução eletrolítica para a segunda parte da anodização.

REAGENTES	m (teórica) g	m (experimental)
Ácido Fosfórico	1,4760	1,4760
Etileno Glicol	23,9899	23,9898

Fonte: A autora (2023).

Para a primeira etapa de anodização, os eletrodos de trabalho (TiO_2) foram introduzidos na solução eletrolítica e apenas $1,2 \text{ cm}^2$ da área total ficou imerso (Quadro 1). Os eletrodos foram posicionados paralelamente com uma distância média de $1,0 \text{ cm}$. Inicialmente o canal de

potencial foi zerado para que nenhum potencial estivesse sendo aplicado aos eletrodos. Neste caso, o TiO_2 , eletrodo de trabalho, foi conectado ao polo positivo e a Pt, contra eletrodo, no polo negativo.

Nesta etapa da anodização o potencial foi aplicado progressivamente, 2 V a cada 30 s, até atingir o potencial de 70 V, e neste potencial foi mantido por 2 h. Vale ressaltar a importância do banho de gelo durante o processo para a manutenção da temperatura, que idealmente deveria se manter em torno de 20 °C, entretanto o processo de anodização provocava aumento da temperatura, fazendo assim com que fosse necessário a substituição da água do banho, por água com menor temperatura ou até mesmo pequenos blocos de gelo, evitando assim a elevação da temperatura do eletrólito.

Ao final da primeira etapa de anodização, o eletrodo de trabalho foi transferido para uma solução eletrolítica conforme mostrada no quadro 2. Desta vez, houve aumento de 10 V a cada 30 s até atingir 60 V, ao atingir o potencial desejado a anodização foi mantida por 5 min. Após a anodização, os nanotubos de TiO_2 foram cuidadosamente lavados com água deionizada e armazenados em um dessecador por aproximadamente 24 h.

4.4 Tratamento térmico

Após o período de 24 h no dessecador, as amostras foram submetidas a uma nova etapa de sonicamento com água ultrapura por 5 min e, posteriormente, secas em fluxo de N_2 . O processo de anodização gera nanotubos amorfos, para a obtenção da fase cristalina anatase foi necessário submetê-los a um tratamento térmico, pois como apresentado anteriormente (seção 2.5) é a fase que mais apresenta propriedades fotocatalítica. As amostras anodizadas foram transferidas para bandejas de dióxido de silício (sílica) e colocadas em tubos de quartzo, para depois seguirem para o forno tubular.

O tratamento térmico foi realizado com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min até atingir a temperatura de 400 °C e mantida por 2 h. Após finalizar o tempo, as amostras permaneceram no forno até atingir temperatura ambiente (25 °C). Após o resfriamento as barquetas foram retiradas do forno e as amostras foram guardadas no dessecador, para posteriormente realizar o processo de auto dopagem.

4.5 Auto-dopagem dos nanotubos de TiO_2

Como foi apresentado na seção 2.8 é imprescindível que os nanotubos de TiO_2 sejam submetidos a um processo de auto-dopagem para melhorar a condutividade elétrica e suas

propriedades fotocatalíticas. Para a realização do processo de autodopagem foi necessário realizar o isolamento da área do eletrodo com uma fita galvanostática (3M™ 470), para que fosse possível ter uma área exata para discutir seus efeitos na degradação, assim, a área do eletrodo passou a ser de 1 cm².

Baseado no trabalho de BEZERRA, (2022), foi realizado um procedimento de cronoamperometria em uma célula eletroquímica na qual usou 3 eletrodos (trabalho, contra eletrodo e referência.) em uma solução eletrolítica de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Sendo o eletrodo de TiO₂ o de trabalho, o eletrodo de Ag/AgCl (saturado com KCl) o de referência e platina o contra eletrodo. Após a montagem da célula eletroquímica aplicou-se um potencial de -1,3 V por 10 min.

A partir disso os eletrodos de TiO₂ foram novamente lavados com água ultrapura e secos em atmosfera inerte de N₂. Após o tratamento de auto-dopagem os nanotubos foram caracterizados e, posteriormente, utilizados na degradação dos compostos.

4.6 Caracterização por espectroscopia UV-Vis

Os estudos das propriedades ópticas das amostras de nanotubos de TiO₂ foram realizados através de medidas espectroscópicas de reflectância difusa utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (SHIMADZU UV-2600). Inicialmente foi realizado a leitura do padrão de referência (sulfato de bário). Posteriormente foram realizadas as medidas de reflectância difusa, com comprimento de onda de 200 a 800 nm. Como explicado na seção 2.8, os valores de band-gap são de extrema importância para avaliar a eficiência do eletrodo. Assim, os resultados obtidos através da reflectância foram tratados através do método Tauc, como citado por BEZERRA (2022).

Considerando a equação 2:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (9)$$

Na qual α é o coeficiente de absorção, h a constante de Plank, ν a frequência do fóton, E_g a energia de *band-gap*, A uma constante, e n é o fator que indica a natureza das transições eletrônicas no semicondutor (BEZERRA, 2022).

4.7 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

O processo de fotocatalise nos óxidos estão diretamente relacionados à morfologia e microestrutura destes materiais (ROSA, 2016). Desse modo, caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi baseada no trabalho de SILVA (2022) e teve por objetivo realizar uma análise morfológica dos nanotubos de TiO₂. As imagens de MEV foram obtidas em um equipamento fabricado pela Zeiss, modelo SIGMA equipado com um canhão de elétrons de emissão de campo (FEG-ME)

4.8 Caracterização eletroquímica

Os experimentos eletroquímicos foram realizados com as amostras de TiO₂ utilizou-se três eletrodos: eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl sat.), contra eletrodo de Pt e as amostras de TiO₂ como eletrodo de trabalho. Para realizar as medidas foi utilizado um potenciostato PGSTAT30 (Metrohm). Os experimentos de caracterização eletroquímica do eletrodo foram realizados pela técnica de voltametria cíclica com o eletrólito de suporte H₂SO₄, 0,5 mol L⁻¹ (v = 50 mV s⁻¹) e faixa de potencial de -0,2 - 1,2 V.

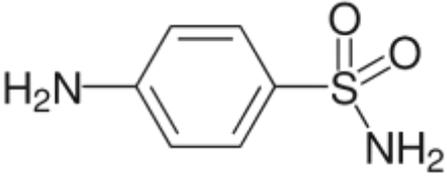
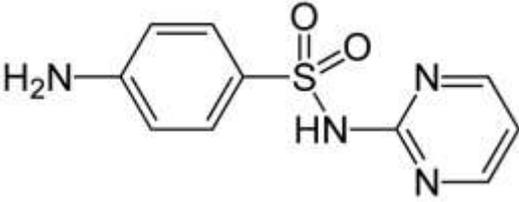
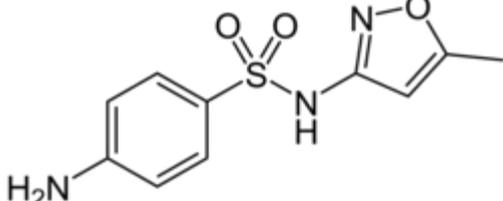
4.9 Construção da curva analítica

A fim de determinar o comprimento de onda de máxima absorção para o monitoramento de cada composto, soluções-padrão foram preparadas a partir de diluições da solução estoque, compreendendo concentrações na faixa de 5 - 100 μmol L⁻¹. A partir de um valor de absorvância de uma solução cuja concentração era desconhecida, e uma curva padrão da substância em análise, foi possível estimar a concentração dos fármacos em estudo.

4.10 Degradação dos compostos

No presente trabalho, as sulfonamidas estudadas foram: sulfanilamida, sulfadiazina e sulfametoxazol. As estruturas químicas e outras propriedades físico-químicas destas sulfonamidas, são apresentadas no quadro 3.

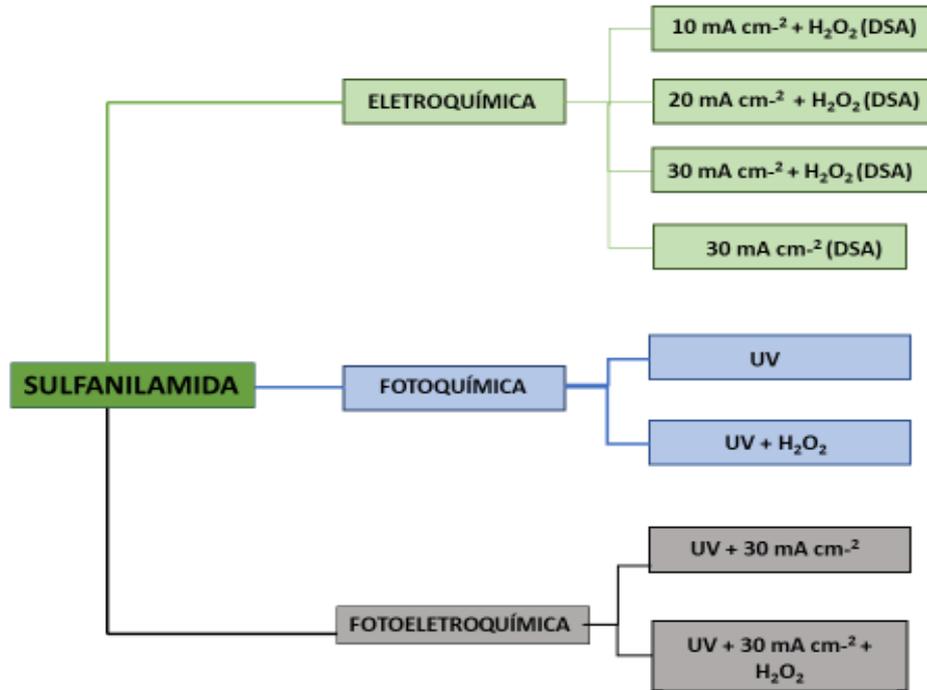
Quadro 3 - Informações sobre as sulfonamidas estudadas

Fórmula estrutural das sulfonamidas	Informações
<p>SULFANILAMIDA</p> 	<p>Fórmula molecular: C₆H₈N₂O₂S</p> <p>Massa molecular: 172,2 g.mol⁻¹</p> <p>Nome IUPAC: 4-aminobenzenesulfonamide</p>
<p>SULFADIAZINA</p> 	<p>Fórmula molecular: C₁₀H₁₀N₄O₂S</p> <p>Massa molecular: 250,2 g.mol⁻¹</p> <p>Nome IUPAC: 4-amino-N-pirimidina-2-il-benzenosulfonamida</p>
<p>SULFAMETOXAZOL</p> 	<p>Fórmula molecular: C₁₀H₁₁N₃O₃S</p> <p>Massa molecular: 253,279 g.mol⁻¹</p> <p>Nome IUPAC: 4-amino-N-(5-metilisoxazol-3-il)- benzenosulfonamida</p>

Fonte: A autora (2023).

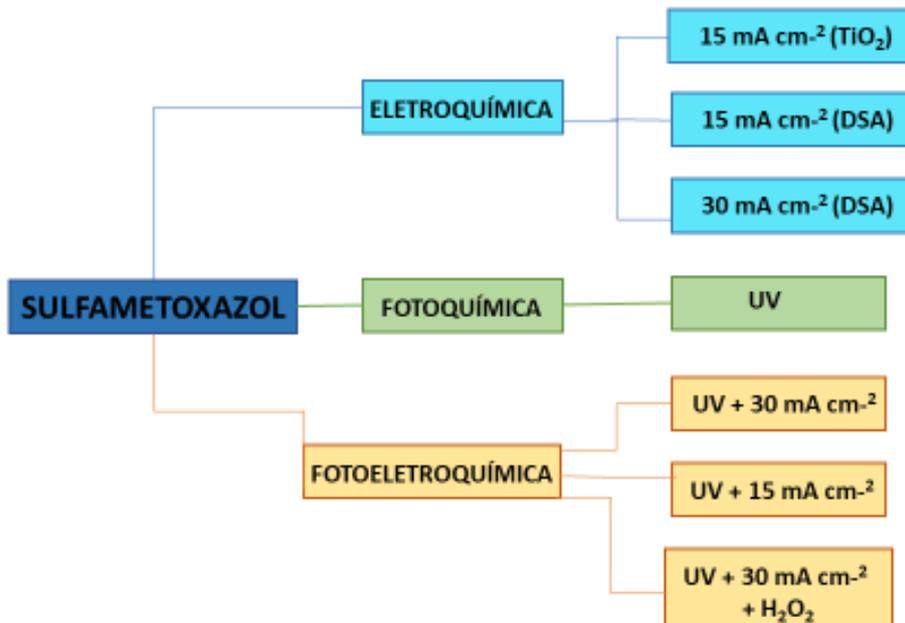
Abaixo segue fluxogramas apresentado de forma resumida das condições de degradação realizada para cada fármaco.

Figura 8 - Resumo com condições de degradação da sulfanilamida.



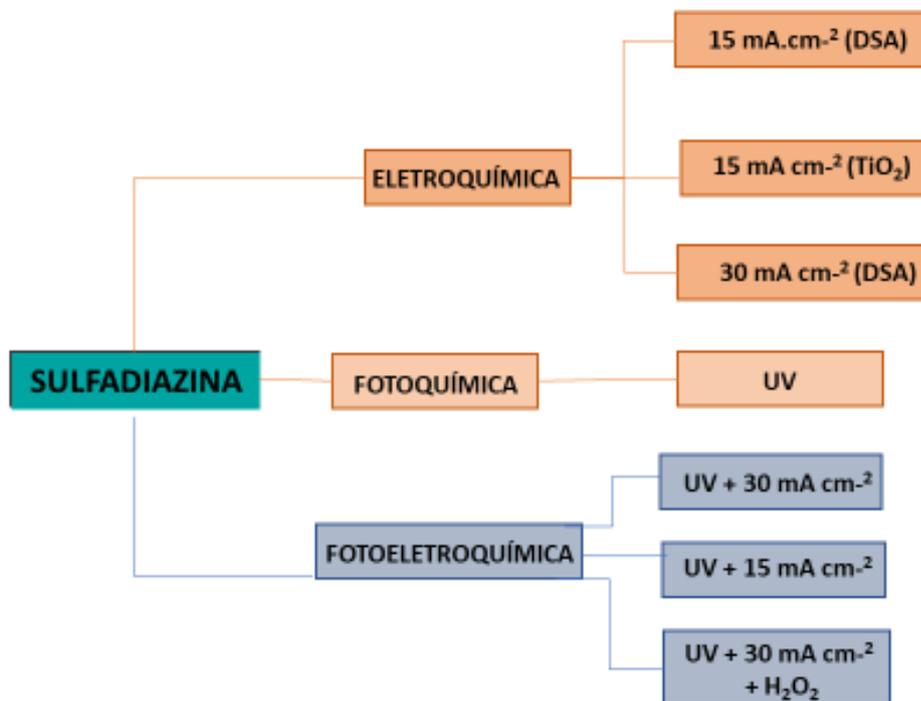
Fonte: A autora (2023).

Figura 9 - Resumo com condições de degradação da sulfametoxazol.



Fonte: A autora (2023).

Figura 10 - Resumo com condições de degradação da sulfadiazina.



Fonte: A autora (2023).

Este trabalho utilizou a degradação fotoquímica por meio da aplicação de radiação UV e a eletro-oxidação dos compostos por meio da aplicação de diferentes densidades de corrente. Além disso, foram combinados os dois métodos, foto-eletroquímicos, com o objetivo de degradar as moléculas em estudo.

Parte dos ensaios de degradação foram realizados no laboratório de Eletrocatalise e Eletroquímica Orgânica da UFAL - Campus Arapiraca (NCEX), apenas os ensaios envolvendo a luz solar, foram executados no grupo de eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos. Todas as vidrarias utilizadas, eram previamente limpas com solução de KMnO_4 , na qual ficavam por um período de 12 h em média, após o tempo em repouso a vidraria era lavada por mais uma solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, em seguida a vidraria passava por um processo de enxague com água ultrapura aquecida.

Todos os reagentes foram de grau analítico de pureza e todos preparados em água ultrapura. Para cada ensaio, foram utilizados 60 mL de solução aquosa do fármaco, com concentrações descritas a seguir (Quadro 3). Apenas 2 ensaios tiveram volume diferente de 60 mL. Os ensaios fotoeletroquímico usando luz solar e o eletrodo de TiO_2 tiveram volumes de 15 mL, essa mudança no volume ocorreu pela necessidade de troca de reator para a realizar o processo com a luz artificial. Em todas as condições, o tempo de reação foi de 2 h.

Durante os experimentos, as amostras foram coletadas para análise em UV-Vis. No caso da sulfanilamida, as alíquotas foram coletadas nos seguintes tempos: 0, 5, 10, 20, 60 e 120 min. Em relação à sulfadiazina e sulfametoxazol, os tempos de coleta foram ajustados para: 0, 5, 10, 15, 30, 60 e 120 min. A concentração de todos os fármacos no meio reacional foi de 0,1 mmol L⁻¹.

4.10.1 Degradação fotoquímica

O estudo da fotodegradação dos compostos foi realizado utilizando uma lâmpada UV de 254 nm, em reator de vidro customizado, constituído de uma tampa de teflon com estrutura apropriada para o acondicionamento da lâmpada.

Inicialmente os ensaios foram conduzidos em 3 condições: i) teste somente com a lâmpada para todos os compostos; ii) teste com a lâmpada e 10 equivalentes molares de H₂O₂; iii) ensaios somente com H₂O₂, a fim de analisar o efeito do oxidante.

Com o objetivo de manter o meio reacional em constante homogeneização durante os ensaios, o reator foi instalado sobre um agitador magnético. Como medida de segurança, todo o reator foi coberto com papel alumínio para evitar a exposição direta a irradiação UV.

4.10.2 Degradação eletroquímica

Nos ensaios de degradação eletroquímica foi empregado o eletrodo de TiO₂ e o ânodo dimensionalmente estável (DSA) de dióxido de rutênio (RuO₂) sobre o substrato de Ti, ambos com área de 1 cm². O meio reacional também contava com um contra eletrodo de platina para os ensaios com TiO₂ e uma contra eletrodo de carbono para os ensaios com o DSA.

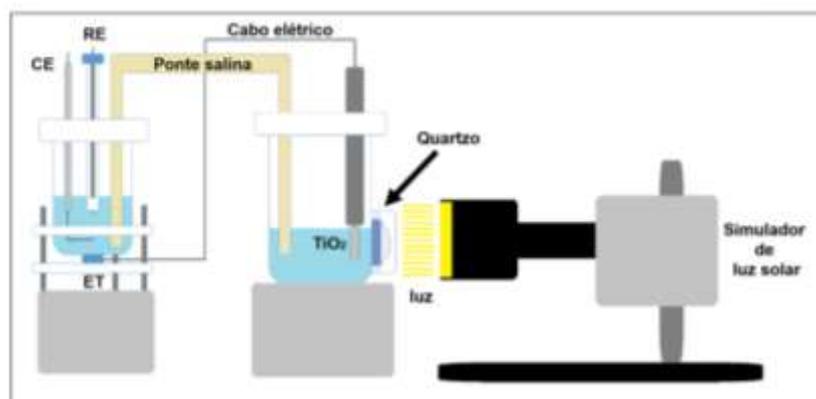
Na degradação da sulfanilamida foram aplicadas densidades de 10, 20 e 30 mA cm⁻², dentre essas, a densidade de 30 mA cm⁻² foi selecionada para estudar outras condições reacionais envolvendo corrente. As densidades de corrente foram selecionadas com base nos eletrodos usados, para que não fosse aplicada uma densidade muito alta a ponto de danificar o eletrodo.

Antes e depois de cada ensaio de degradação o perfil do eletrodo era analisado por voltametria cíclica em H₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹ e com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, a fim de garantir que as reações estavam ocorrendo na superfície estabelecida previamente.

4.10.3 Degradação Fotoeletroquímica

A degradação fotoeletroquímica com DSA foi conduzida por meio da aplicação de densidade de corrente (30 mA cm^{-2}) juntamente com a luz de radiação UV imersa no meio reacional, esse ensaio foi realizado com e sem oxidante (H_2O_2). Com respeito aos experimentos fotoeletroquímicos, a célula eletroquímica foi posicionada em frente ao simulador solar da marca Oriel de modelo LCS 100TM, esta condição específica foi realizada para as moléculas de sulfadiazina e sulfametoxazol e com densidade de 15 mA cm^{-2} . A densidade foi escolhida com base nas características do eletrodo, que por baixa estabilidade não poderia ser muito elevada.

Figura 11 - Representação esquemática do sistema usado para a degradação usando o simulado de luz solar artificial.



Fonte: Silva (2022).

4.10.4 Espectrofotometria UV-Vis

Os espectros de absorção UV-Vis das amostras de Ti foram obtidos em um espectrofotômetro modelo BIOMATE 3S (Thermo Scientific).

4.10.5 Monitoramento por carbono orgânico total

A mineralização da sulfadiazina e da sulfametaxazol foi monitorada por análise de carbono orgânico total (COT) usando o analisador Shimadzu TOC-VCPN. A determinação de TOC foi realizada após a mistura do volume da amostra tratada com soluções concentradas de H_3PO_4 e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (30% m/V) para determinação do carbono inorgânico (IC) e carbono total (CT), respectivamente. A oxidação da amostra foi realizada após atingir a temperatura e a

pressão correspondentes ao ponto supercrítico da água. O teor de COT foi analisado pela diferença dos valores medidos de IC e TC, em termos de CO₂ gerado.

4.10.6 Monitoramento por cromatografia líquida de alta eficiência

A concentração de sulfanilamida nos ensaios de degradação foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Inicialmente, foi preparada solução estoque de sulfanilamida na concentração de 500,0 ppm em água ultrapura, da qual preparou-se, por diluição, as soluções padrões para a construção da curva de calibração nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 e 10,0 ppm.

Antes de serem injetadas no cromatógrafo, as alíquotas coletadas do meio reacional foram filtradas em membranas de acetato de celulose com porosidade de 0,22 µm. As análises foram realizadas em aparelho HPLC Shimadzu, modelo LC-20A. O sistema HPLC foi composto de desgaseificador online (DGU-20A), conjunto de duas bombas (LC-20AD), detector de absorção molecular UV-Vis (SPD-20A) e uma controladora de sistema (CBM-20A). As corridas foram monitoradas pelo software LC Solutions (Shimadzu). As análises foram realizadas em coluna cromatográfica Shim-pack[®] CLC-C18 (150 mm x 4,6 mm x 5 µm), usando como fase móvel solução aquosa de ácido acético 0,1% (A) e acetonitrila (B) combinados em um gradiente, cujo programa segue mostrado na tabela a seguir (Tabela 1.). O fluxo de eluição foi de 1,0 mL min⁻¹, com tempo de duração de 15 min e monitorada no comprimento de onda de 260 nm.

Tabela 1 - Programa de eluição empregado na determinação de sulfanilamida nos ensaios de degradação. Foram utilizados os seguintes solventes: ácido acético 0,1% e acetonitrila.

Tempo (min)	Ácido acético (%)	Acetonitrila (%)
0	80	20
3	70	30
4	70	30
7	60	40
9	60	40
11	80	20
15	80	20

Fonte: A autora (2023).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

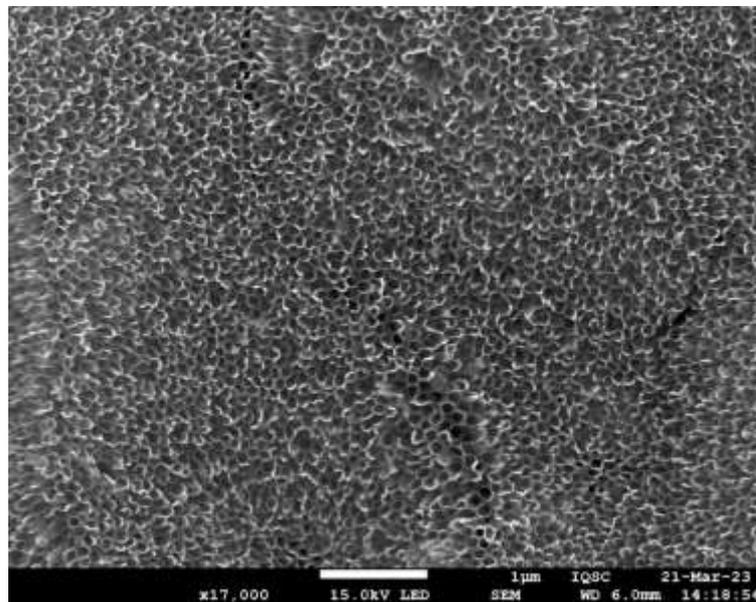
5.1 Caracterização dos nanotubos de TiO₂

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de anodização ou oxidação anódica corresponde a deposição de uma camada de óxido na superfície de um metal por um fluxo de corrente elétrica. No caso específico do titânio, esse método eletroquímico resulta em uma modificação da superfície do material, no qual o titânio (TiO₂) cresce no substrato (PASSOS de 2014).

A comprovação da formação nanotubos de TiO₂ se deu por microscopia, que teve como objetivo verificar o diâmetro e comprimento dos nanotubos formados. Através da Figura 13 é possível observar que houve a formação de nanotubos em praticamente toda a superfície metálica.

Figura 12 - Imagens obtidas através de MEV mostrando toda superfície recoberta por nanotubos.



Fonte: A autora (2023).

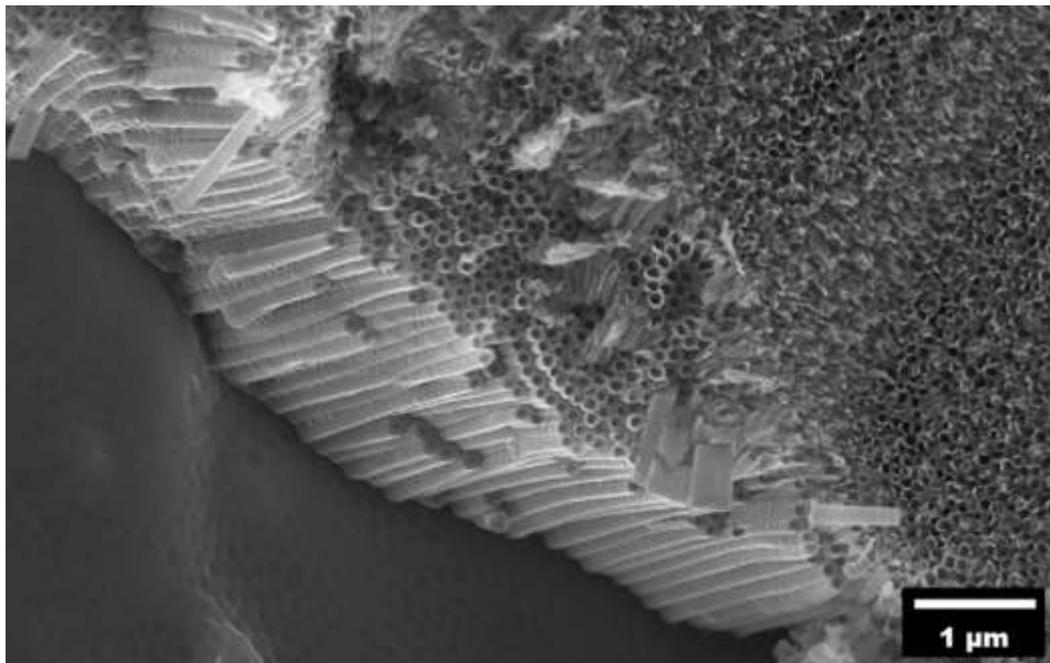
Durante a anodização os nanotubos começaram a se formar na superfície das placas de titânio. Neste processo foi utilizado um eletrólito orgânico com composição descrita na Tabela 1 (solução aquosa de EG + 10% H₂O + 0,5% NH₄F). A escolha de eletrólitos orgânicos se deu devido às suas propriedades específicas que possibilitam um controle mais preciso do processo de anodização. Uma das vantagens é a possibilidade de produzir nanotubos em uma vasta faixa

de tempo e de potencial, possibilitando assim, o controle de parâmetros essenciais como o diâmetro e tamanho dos nanotubos de TiO_2 .

Durante a anodização o potencial foi sendo aplicado de modo constante 2 V a cada 30 s, até atingir o potencial de 70 V. Diante disso o aumento da densidade de corrente promove a dissolução do óxido formado a partir do ataque dos íons fluoreto, promovendo assim a formação dos nanotubos, esse processo também é comprovado pelos estudos de SANTOS (2017), SONG (2009), BEZERRA (2022) e ROY (2011).

Como descrito anteriormente, para realizar o processo de anodização, apenas uma parte do substrato ($1,2 \text{ cm}^2$) foi introduzida na solução eletrolítica. Na Figura 13 é possível observar imagens que mostram uma região de interface entre as regiões do substrato de Ti, sendo possível ver a diferença do substrato com e sem recobrimento dos nanotubos de TiO_2 .

Figura 13 - Imagens obtidas mostram uma região de interface entre as regiões do substrato de Ti com e sem recobrimento dos nanotubos.

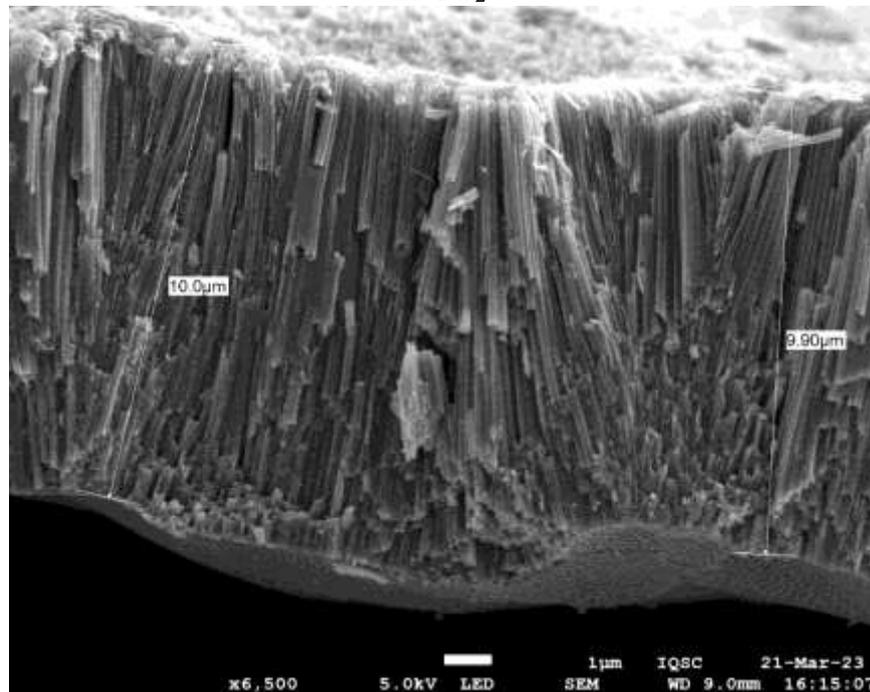


Fonte: A autora (2023).

Na Figura 14 é possível verificar que o nanotubos possuem um comprimento médio padrão, entretanto, dependendo da região recoberta do substrato pode apresentar pequenas variações. Pelas análises das micrografias das laterais dos nanotubos, Figura 14, é possível observar que o nanotubos estão posicionados de forma alinhada, o que resulta em uma relativa organização entre eles. Além disso, através das micrografias foi possível obter o comprimento

dos nanotubos, o qual apresentou valores relativamente próximo do encontrado na literatura (SILVA *et al.*, 2017).

Figura 14 - Micrografias obtidas através de MEV/FEG mostram comprimento dos nanotubos de TiO_2 .

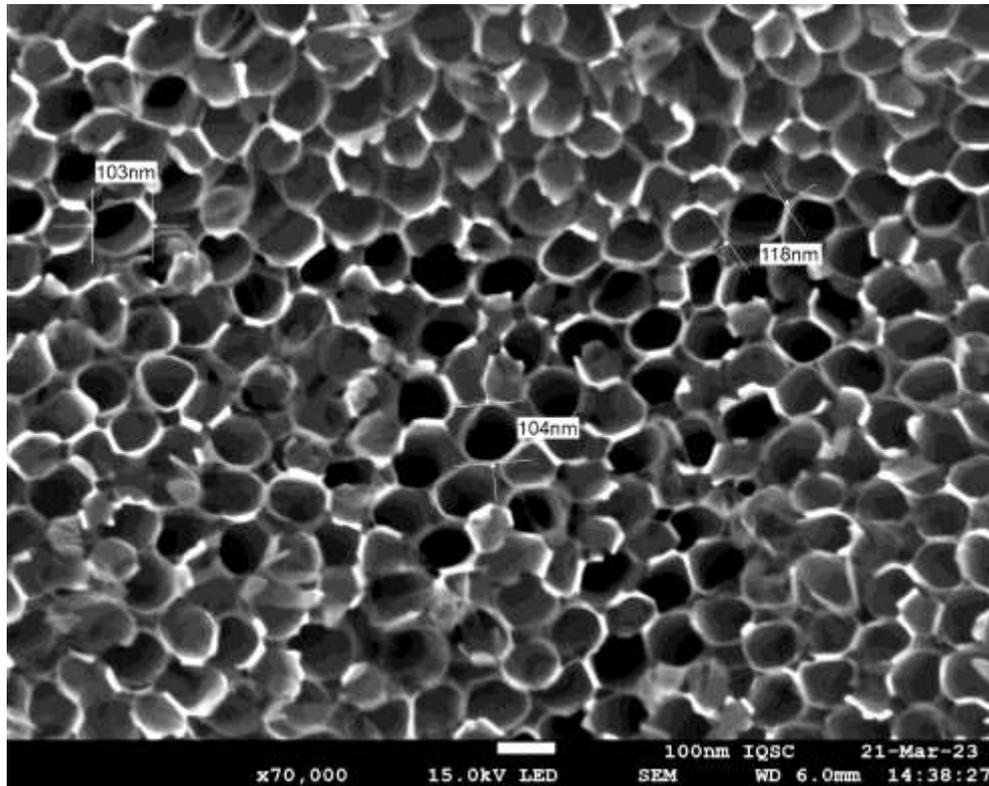


Fonte: A autora (2023).

Os nanotubos apresentam comprimento de 10 μm , valores semelhantes foi encontrado no estudo de BEZERRA (2022), no qual obteve o comprimento de 11,2 μm para a anodização no mesmo potencial aplicado nesse trabalho (70 V). Em SILVA (2022) os valores encontrados para anodização a 50 V, foi aproximadamente 5 a 6 μm , que é relativamente menor. Entretanto, essa diferença já era prevista, pois os parâmetros utilizados na anodização (como o potencial aplicado) influencia diretamente nas estruturas formadas. Isso pode ser justificado pelo fato de que o potencial de anodização tem atuação direta na velocidade de migração dos íons F^- e Ti^{4+} através da camada de TiO_2 diretamente em contato com o substrato de Ti (SILVA, 2022).

As micrografias ampliadas do topo dos nanotubos podem ser observadas na Figura 15, na qual já consta os valores mensurados das medidas dos diâmetros dos nanotubos sintetizados.

Figura 15 - Imagens obtidas através de MEV mostram os nanotubos de TiO_2 com enfoque para os diâmetros internos.



Fonte: A autora (2023).

Através da Figura 15 observa-se que os comprimentos de onda internos variam de 103 a 118 nm. Este valor é razoavelmente próximo de valores já encontradas na literatura para a anodização a 70 V.

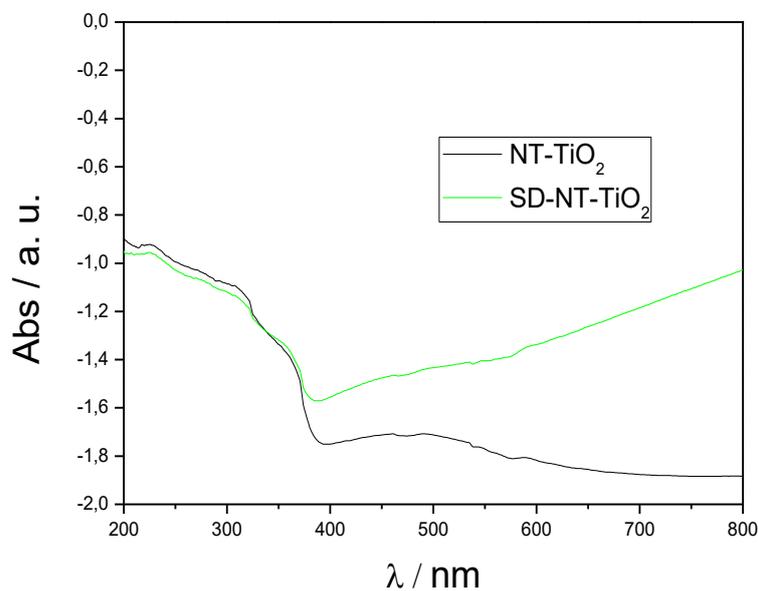
De acordo com o estudo de aplicação de diferentes potenciais para anodização, SILVA (2022) determinou um diâmetro de 99,6 nm quando anodizado a 70 V, além de relatar com suas evidências experimentais que a variação de diâmetro é pequena com o aumento ou diminuição do potencial. Outros pesquisadores PASSOS (2014) e GHICOV *et al.*, (2005), determinaram o diâmetro dos nanotubos por anodização a 20 V utilizando eletrólitos orgânicos, onde encontraram diâmetro da ordem de 100 nm. Contudo, vale ressaltar que o presente trabalho foi constituído de mais uma etapa de anodização, a fim de melhorar a aderência dos nanotubos ao substrato.

5.1.2 Espectrofotometria UV-Vis

As medidas de absorvância UV-Vis foram realizadas com o objetivo de verificar a formação da fase anatase do TiO_2 , e fazer uma estimativa da energia de bandgap resultante. A

técnica permitiu obter informações a respeito das estruturas de bandas eletrônicas dos nanotubos, por meio da absorção de radiação eletromagnética. Considerando que essa irradiação ocorre pela transferência de luz em vários comprimentos de onda, foi realizada uma varredura espectral (SILVA, 2022) a fim de identificar em que região do espectro ocorreria transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução. A Figura 16 apresenta o gráfico da absorbância dos nanotubos antes e após o tratamento catódico.

Figura 16 - Espectro de absorbância do nanotubo de TiO_2 com e sem auto dopagem.



Fonte: A autora (2023).

Uma característica comum entre os semicondutores é que uma pequena quantidade de radiação é absorvida em regiões de baixa energia do espectro visível e uma grande quantidade deles em regiões de alta energia no espectro visível e ultravioleta. A diferença de energia entre as bandas eletromagnéticas na matéria é conhecida como intervalo de banda. Uma área importante para aprender sobre a estrutura de bandas dos materiais é a região entre baixa e alta absorção de radiação. Nessa região, é possível notar uma queda clara na absorção. Isso ocorre porque a densidade de estados eletrônicos de energia presentes no *band-gap* afeta o espectro UV-Vis e também o ângulo do decaimento exponencial. Em resumo, as propriedades de absorção de um material são influenciadas pelo intervalo de banda e pela densidade de estados eletrônicos de energia presentes no *band-gap*.

Na Figura 16 podemos observar que para comprimentos de onda menores que 400 nm o valor de absorbância é maior. O surgimento da banda por ser explicado pelo processo no qual

a energia do fóton excede a energia de *band-gap*. Quando se observa o espectro do eletrodo auto dopado é possível observar uma mudança significativa após 400 nm, o que já se é esperado após o processo de anodização, pois é um comportamento já apresentado na literatura por BEZERRA (2022). Ao passar pelo processo de auto dopagem, o eletrodo se torna um material com propriedades elétricas específicas. Quando esse eletrodo é colocado em contato com uma solução eletrolítica (um líquido contendo íons), ocorre uma reação eletroquímica que resulta na oxidação ou redução da espécie química presente na solução. A presença do eletrodo auto dopado de TiO₂ facilita essa reação, atuando como um catalisador para o processo eletroquímico.

Se o eletrodo de TiO₂ não fosse autodopado, a eficiência do processo de degradação seria reduzida, pois a atividade fotocatalítica do TiO₂ seria menos efetiva e a transferência de elétrons seria menos eficiente (GU *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2019). Fazendo assim com que a degradação levasse um tempo maior ou resultando em uma degradação incompleta dos compostos.

Apesar de ser possível prever a energia do *band-gap* pelas absorvância, uma análise mais precisa é realizada por meio da função de Kubelka-Munk aplicada em função da energia do fóton, por meio da extrapolação da curva obtida na Figura 16 é possível obter os valores de *band-gap*.

$$(F(R)hv)^{1/n} = A(hv - E) \quad (10)$$

Assim, por meio do coeficiente linear da reta descrita pela equação 9, foi determinado um *band-gap* de aproximadamente 3V.

O valor determinado é aproximado ao já descrito na literatura para esse tipo de anodização, que é por volta de 3,2 eV (SANTOS, 2017; SCHMUKI, 2014).

Além dos fenômenos óticos, é possível observar também as diferenças visuais nos nanotubos após a auto-dopagem (Figura 17).

Figura 17 - Imagens dos nanotubos de TiO_2 com e sem auto-dopagem.



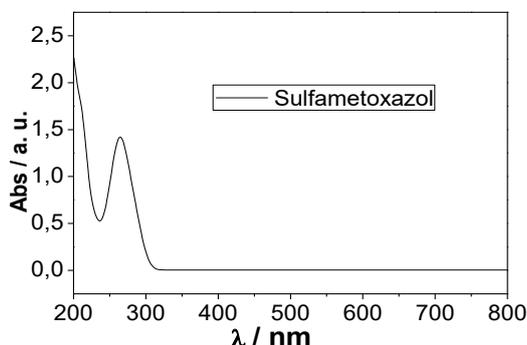
Fonte: A autora (2023).

É possível observar a nítida mudança na coloração dos eletrodos, após o processo de auto-dopagem. Esta alteração pode ser explicada pelo processo de redução do TiO_2 , a medida que passa de Ti^{3+} para Ti^{2+} ocorre a transição eletrônica do tipo d-d favorecendo assim a mudança na coloração (BEZERRA, 2022; SELLONI, 2009).

5.2 Degradação sulfametoxazol

Antes de iniciar os experimentos de degradação da sulfametoxazol, foi realizado a leitura no UV-Vis de 200 a 800 nm a fim de observar a absorção do fármaco (Figura 18).

Figura 18: Espectro de absorção UV-Vis de uma solução de sulfametoxazol ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: A autora (2023).

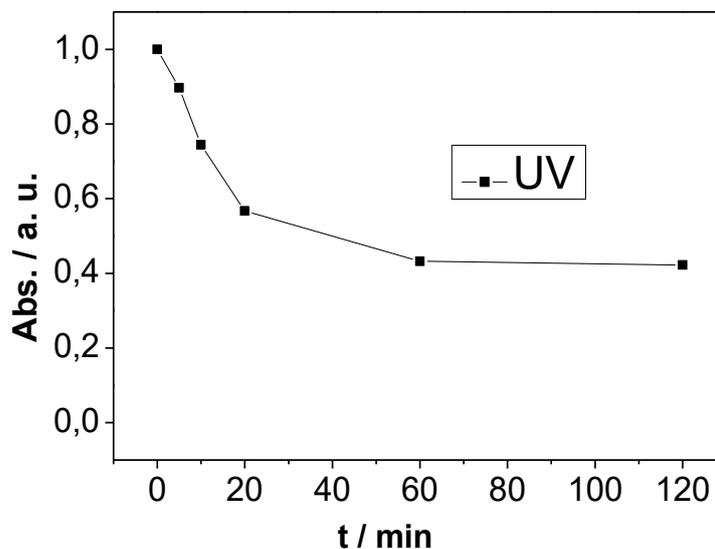
De acordo com a Figura 18 a sulfametoxazol apresentou um pico em 265 nm. Essa absorção se deve ao grupo cromóforo que é responsável pelo seu sinal no espectro. Geralmente esses grupos possuem elétrons π em sua estrutura molecular, permitindo absorver luz visível em certas faixas de comprimento de onda (MCMURRY, 2016; SKOOG, 2014). No caso da sulfametoxazol, o grupo cromóforo é o aminoaizo ($-\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$), formado por um anel aromático de benzeno ligado a um grupo funcional aminoaizo. A absorção a luz em uma faixa de comprimento específica é proveniente dos elétrons π conjugados presente em sua estrutura molecular. (FLYNN, 2011).

Para determinar a concentração do fármaco durante a reação de oxidação no meio reacional, foi utilizada a equação da reta da curva padrão. Desse modo, a concentração inicial foi de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e monitorou-se a variação da concentração em função do comprimento de onda em 265 nm.

5.2.1 Degradação fotoquímica

O estudo fotoquímico da sulfametoxazol, foi baseado na fotólise usando radiação UV. A fotólise é um fenômeno que ocorre quando o composto absorve luz e inicia reações fotoquímicas no meio reacional, promovendo assim a degradação. Os resultados obtidos na fotólise da sulfametoxazol por radiação UV é mostrando na Figura 19.

Figura 19 - Degradação fotoquímica da sulfametoxazol ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: A autora (2023).

No experimento conduzido com radiação UV (Figura 19), foi registrada uma redução de aproximadamente 60% na absorbância da sulfametoxazol, evidenciando a sensibilidade do composto aos efeitos da radiação UV. Essa diminuição na absorbância da sulfametoxazol foi notada especialmente durante a primeira hora do experimento.

A redução observada na absorbância da sulfametoxazol durante o experimento de degradação por radiação UV pode ser atribuída à capacidade dessa radiação em desencadear reações fotoquímicas que têm um impacto direto na estrutura molecular do composto. A exposição à radiação UV provoca a formação de espécies reativas de oxigênio, incluindo radicais livres, que têm a capacidade de interagir com a sulfametoxazol e ocasionar a ruptura de ligações químicas, resultando na formação de produtos de degradação SMITH (2028).

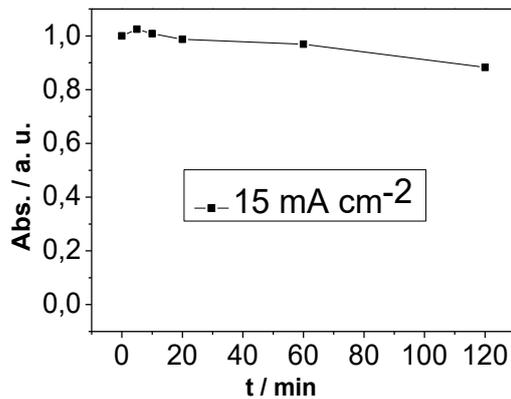
A degradação fotoquímica de sulfonamidas também foi investigada por LIU *et al.* (2014), onde foi demonstrado que o radical hidroxila formado é frequentemente o principal agente responsável pela quebra da ligação S-N e do anel aromático.

5.2.2 Degradação eletroquímica

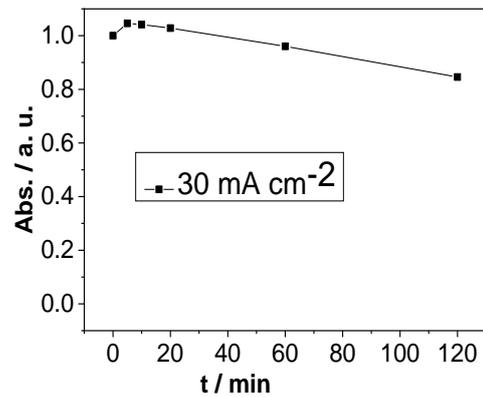
A degradação de compostos orgânicos por meio de processos eletroquímicos é amplamente discutida na literatura científica como um método alternativo e muitas vezes eficaz (ARAUJO, 2016). É possível avaliar a eficiência do método eletroquímico por meio do uso de

eletrodos ativos, nesse caso o eletrodo de DSA foi aplicado no estudo da sulfametoxazol, cujos resultados são ilustrados na Figura 20.

Figura 20 - Comparação entre diferentes densidades de corrente (15 e 30 mA cm⁻²) usando eletrodo de DSA aplicados à sulfametoxazol (0,1 mmol L⁻¹).



Fonte: A autora (2023).

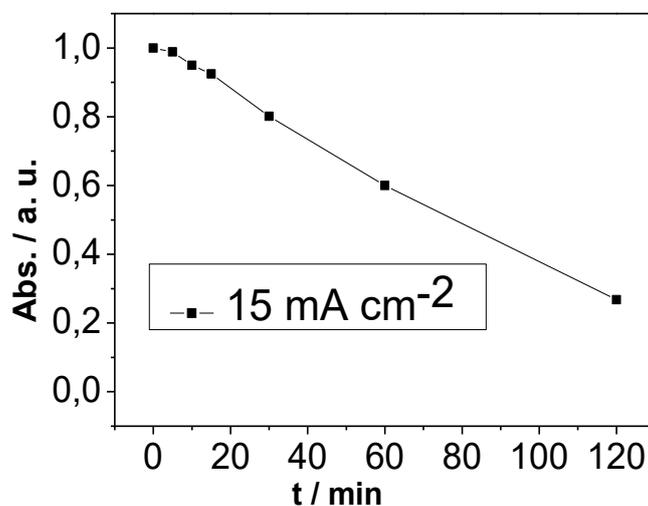


Fonte: A autora (2023).

Os resultados obtidos indicaram que a aplicação de corrente elétrica com o eletrodo de DSA na sulfametoxazol não foi favorável em termos de diminuição da absorvância. No entanto, como não foram utilizadas outras técnicas de monitoramento, não é possível afirmar com exatidão se o composto foi degradado. É importante mencionar que a formação de compostos que absorvem luz na mesma faixa de comprimento de onda pode ser uma das razões para a falta de redução na absorvância.

Deve-se ressaltar também, que diversos fatores podem influenciar significativamente o processo de degradação, tais como a composição do analito, o tipo de eletrodo, o eletrólito e entre outros. A partir dessa perspectiva, foi realizado o estudo da degradação da sulfametoxazol utilizando-se nanotubos de TiO₂ sintetizados. Os resultados da degradação com densidade de corrente de 15 mA cm⁻² são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Degradação eletroquímica da sulfametoxazol ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) utilizando o eletrodo de nanotubo de TiO_2 .



Fonte: A autora (2023).

Através da Figura 21 foi possível constatar a eficácia da degradação eletroquímica empregando o eletrodo de TiO_2 por meio da aplicação de uma densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} , o que resultou em uma redução significativa da absorbância, em torno de 75% da concentração inicial.

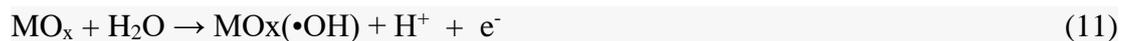
Assim, por meio dos resultados obtidos é possível inferir que a densidade de corrente empregada utilizando o eletrodo de DSA (figura 20) não se mostrou eficaz na redução da absorbância da sulfametoxazol quando comparada à aplicação da mesma densidade de corrente (15 mA cm^{-2}) empregando o eletrodo de TiO_2 (Figura 21). Nos estudos de BEZERRA *et al.* (2022), o eletrodo de TiO_2 sintetizado nas mesmas condições utilizadas no presente trabalho, com exceção do potencial de anodização, também demonstrou resultados promissores em processos de degradação eletroquímica de compostos orgânicos.

A aplicação da densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} no eletrodo de TiO_2 resulta na geração de espécies reativas de oxigênio, especialmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são altamente reativos. Esses radicais podem oxidar a sulfametoxazol através de reações de transferência de elétrons e transferência de hidrogênio. Os radicais hidroxila podem atacar seletivamente os grupos funcionais presentes na molécula da sulfametoxazol, como os grupos amino ($-\text{NH}_2$), sulfonamida ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$) e os anéis aromáticos. Essa reação de oxidação pode levar à quebra de ligações químicas e à formação de produtos de degradação (SMITH *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2021).

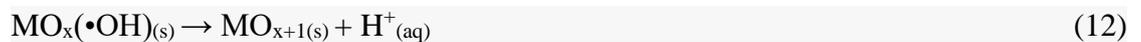
A formação dos radicais hidroxila ocorre principalmente através da oxidação da água no eletrodo de TiO₂. Sob a influência da densidade de corrente aplicada, os elétrons do eletrodo são transferidos para o oxigênio adsorvido na superfície do TiO₂, resultando na formação de íons superóxido (O₂^{•-}) e, subsequentemente, na formação de radicais hidroxila (CHEN *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2022).

Em relação à categoria dos eletrodos utilizados, estes podem ser classificados como eletrodos ativos, ou seja, eletrodos que desempenham um papel ativo nas reações eletroquímicas. Por conseguinte, frequentemente seguem um mecanismo de degradação indireta, tal como sugerido pelo mecanismo proposto por COMNINELLIS (1994). Nesse contexto, a degradação eletroquímica da sulfametoxazol utilizando um eletrodo de TiO₂ pode ocorrer pelas etapas representadas a seguir:

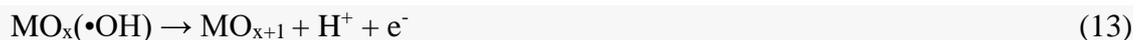
1. Oxidação da água no eletrodo de TiO₂, resultando na geração de radicais hidroxila (•OH) e íons hidrogênio (H⁺):



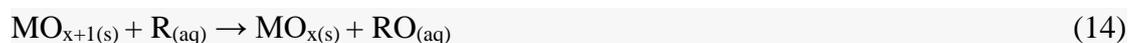
2. Adsorção química dos radicais hidroxila na superfície do eletrodo de TiO₂, formando espécies com maiores níveis de oxidação:



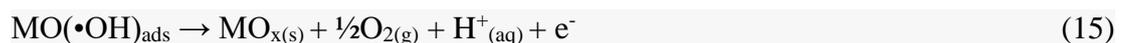
3. Oxidação parcial dos radicais hidroxila, resultando na formação da espécie MO_{x+1}:



4. Reação de desprendimento de oxigênio e oxidação da sulfametoxazol pela espécie MO_{x+1}:



5. Evolução do oxigênio durante a mineralização do composto:



Essas equações representam de modo geral os principais processos químicos envolvidos na degradação eletroquímica da sulfametoxazol utilizando um eletrodo de TiO₂. É importante mencionar que as equações podem variar dependendo das condições experimentais.

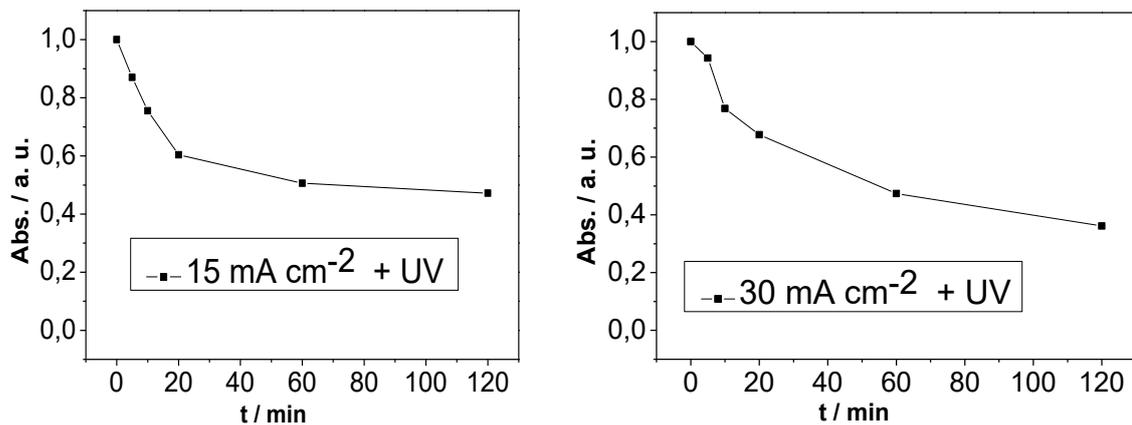
Em um mecanismo de degradação indireta, ocorre a formação de radicais livres ou outras espécies altamente reativas. Essas espécies são produzidas por um agente oxidante ou

reduzidor externo, que atua como catalisador da reação, normalmente essa abordagem tem maior aplicabilidade e eficiência de remoção porque evita problemas como restrições de transferência de massa e envenenamento da superfície do eletrodo (DING, 2021; ARAUJO, 2016; WANG, 2021).

5.2.3 Degradação fotoeletroquímica

A fim de avaliar a eficácia da combinação dos processos de degradação, foi conduzida uma análise fotoeletroquímica utilizando o eletrodo de DSA e a radiação UV, conforme apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfametoxazol ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$), com aplicação das densidades de correntes (15 e 30 mA cm^{-2}) utilizando eletrodo de DSA em conjunto com luz UV.



Fonte: A autora (2023).

Fonte: A autora (2023).

Pode-se inferir pela da Figura 22, que a combinação das técnicas apresentou resultados satisfatórios, mais especificamente o ensaio com a aplicação de 30 mA cm^{-2} , pois absorvância apresentou maior decaimento do que na aplicação das técnicas separadamente.

A utilização simultânea das técnicas eletroquímicas e fotoquímicas tem sido reconhecida como uma abordagem promissora para a degradação de poluentes. Essa estratégia permite unir as vantagens de ambas as técnicas, tais como a formação de radicais hidroxila através da eletro-oxidação e fotólise, resultando em uma taxa de degradação mais elevada para compostos orgânicos. Além disso, a combinação de ambas as técnicas pode superar as limitações individuais, como a baixa eficiência da degradação fotoquímica em soluções diluídas e o alto consumo energético necessário para a eletro-oxidação de compostos orgânicos.

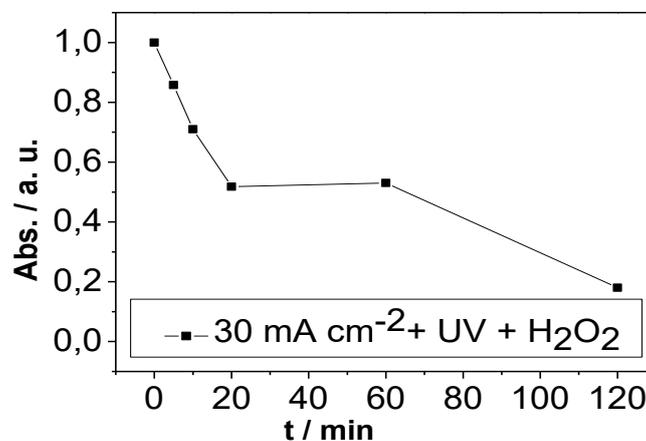
Além disso, o eletrodo de TiO_2 possui propriedades semicondutoras, o que permite que ele atue como um fotoanodo sob a irradiação de luz. A absorção de fótons pela estrutura de

TiO₂ cria pares elétron-lacuna, onde os elétrons podem ser utilizados na reação de redução e as lacunas (cargas positivas) podem reagir com a água para formar radicais hidroxila. Essa ativação fotoeletroquímica contribui para a geração de radicais hidroxila adicionais e, conseqüentemente, para a degradação da sulfametoxazol (CHEN *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021).

O acoplamento das técnicas eletroquímica e fotoquímica é uma área de pesquisa crescente no tratamento de poluentes e apresenta uma alternativa sustentável e eficiente para a remoção de compostos orgânicos em águas residuais (ARAUJO, 2016; BEZERRA, 2022; BRONATTO, 2018; LIU, 2014).

Após análise dos resultados fotoeletroquímicos obtidos, a condição que apresentou a menor absorvância foi selecionada para o estudo do efeito do peróxido de hidrogênio na degradação dos poluentes. Para tal, foi realizada a adição desse oxidante no meio reacional, a fim de avaliar seu impacto na taxa de degradação dos compostos orgânicos (Figura 23).

Figura 23 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfametoxazol (0,1 mmol L⁻¹), com aplicação de densidade de corrente (30 mA cm⁻²) utilizando de DSA em conjunto com luz UV e em presença de peróxido de hidrogênio (10 eq).



Fonte: A autora (2023).

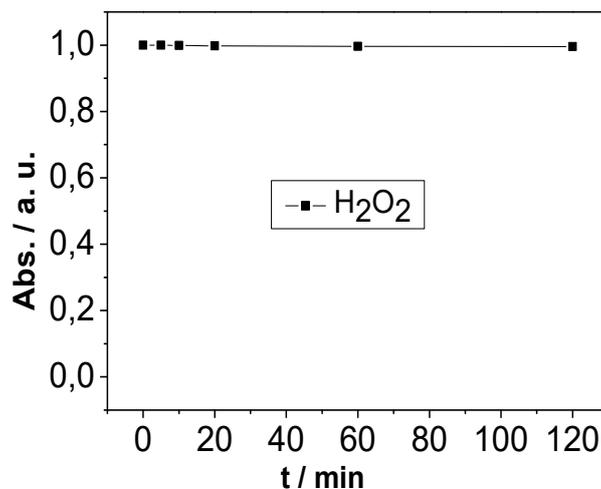
Analisando a Figura 23 é possível constatar que a fotoeletrodegradação na presença de peróxido de hidrogênio resulta em valores ainda menores de absorvância quando comparada a junção das técnicas sem o uso do H₂O₂. Em solução, o H₂O₂ tem a capacidade de potencializar o aumento de radicais oxidantes ou reagir diretamente com as substâncias do efluente, levando-a a oxidação, fazendo assim com que a degradação seja atingida de forma mais rápida. Isso por

que na presença de luz e H_2O_2 a geração de radicais é mais intensa, pois ao ser exposto à radiação UV, o H_2O_2 gera dois radicais hidroxila por molécula.

A literatura corrobora com a discussão proposta, segundo SOUZA (2019) a inserção de H_2O_2 em um meio reacional que conta com a presença de radiação UV, é muito mais eficiente (SOUZA, 2019). Estudos comprovam a eficácia do processo oxidativo quando técnicas são combinadas para o grupo das sulfamidas, um estudo realizado por ACOSTA-RANGEL (2019) e colaboradores em água de torneira contendo alguns grupos de sulfonamidas, apresentou resultados que atingiram até 100% de remoção dos fármacos.

Na Figura 24 é representado o monitoramento da degradação do fármaco usando apenas H_2O_2 , no qual foi possível observar que a absorbância do fármaco praticamente não sofreu variação, permaneceu constante ao longo do processo de 2 h de reação.

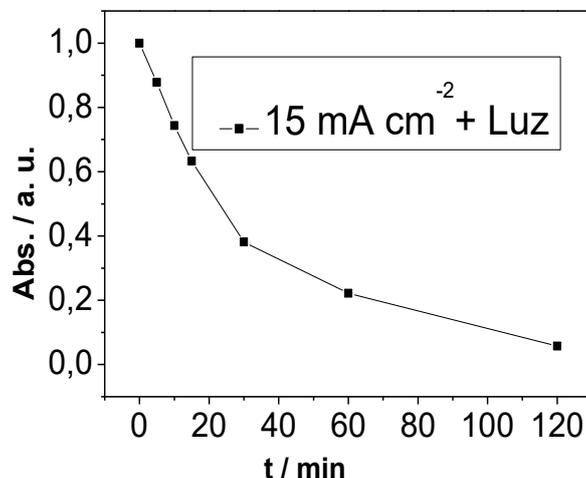
Figura 24 - Monitoramento da degradação da sulfametoxazol ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) usando apenas H_2O_2 (10 eq).



Fonte: A autora (2023).

Com o objetivo de aprimorar a degradação e avaliar a eficácia do eletrodo sintetizado à base de TiO_2 , foi conduzido um estudo empregando a combinação do eletrodo de TiO_2 com a radiação da energia “solar” que foi simulada por uma lâmpada de xenônio de 100 W de forma simultânea (Figura 25).

Figura 25 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfametoxazol ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), com aplicação de densidade de corrente (15 mA cm^{-2}) utilizando eletrodo de nanotubo de Ti em conjunto com luz solar.



Fonte: A autora (2023).

Entre as condições estudadas para a degradação do sulfametoxazol no presente estudo, foi observado que o ensaio fotoeletroquímico utilizando o eletrodo de TiO_2 e a luz solar, resultou na menor absorbância ao fim dos 120 min, apresentando um decaimento de cerca de 99%. Esse efeito sinérgico das técnicas também foi relatado por BEZERRA *et al.* (2022), ao investigarem a degradação da tetraciclina, onde a combinação do eletrodo de TiO_2 e a irradiação solar demonstrou maior eficiência tanto na degradação quanto na mineralização do composto.

Os resultados promissores atribuídos ao eletrodo de TiO_2 se deve às suas propriedades fotocatalíticas e eletrocatalíticas. O TiO_2 é caracterizado pela sua banda de valência, responsável pelas reações de oxidação, e pela banda de condução, encarregada pelas reações de redução, estudos destacam o TiO_2 como semicondutor mais utilizado para fotocatalise heterogênea devido às suas excelentes propriedades.

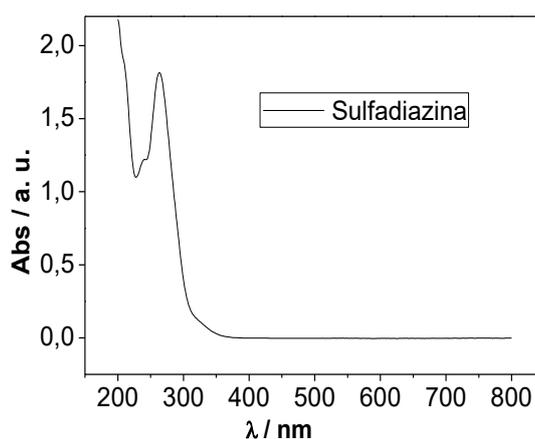
No momento em que o eletrodo é irradiado com luz UV, ocorre à geração de espécies reativas de oxigênio, como radicais ($\bullet\text{OH}$), potencializando sua capacidade de oxidar compostos orgânicos. Além disso, a superfície ao ser fotoexcitada, ocorre a geração de elétrons/buracos que em seguida são separados pelo potencial eletroquímico, entretanto os buracos ficam acumulados na superfície do eletrodo de Ti e os elétrons são transportados para o contra eletrodo, desta maneira os buracos gerados são responsáveis por potencializar a degradação, pelo ataque direto ou por alavancar a formação do radical OH (BEZERRA *et al.*, 2022).

Ao comparar a luz solar artificial com a radiação UV, diversos fatores favorecem o uso da luz solar em processos de degradação de poluentes. A luz solar artificial possui um espectro de luz mais amplo do que a radiação UV, permitindo a degradação de uma gama maior de poluentes (KIWI, 2013). Ademais, a luz solar artificial não emite níveis prejudiciais de radiação UV à saúde, ao contrário da radiação UV que pode se tornar nociva em caso de manipulação inadequada (PELIZZETTI *et al.*, 2023).

5.3 Degradação da sulfadiazina

A segunda molécula a ser estudada, a sulfadiazina, também seguiu o rito experimental das outras já abordadas. Antes da degradação, realizou-se medidas com UV-Vis a fim de observar o comprimento de onda de maior absorção conforme mostrado na Figura 26.

Figura 26 - Espectro de absorção UV-Vis de uma solução de sulfadiazina ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: A autora (2023).

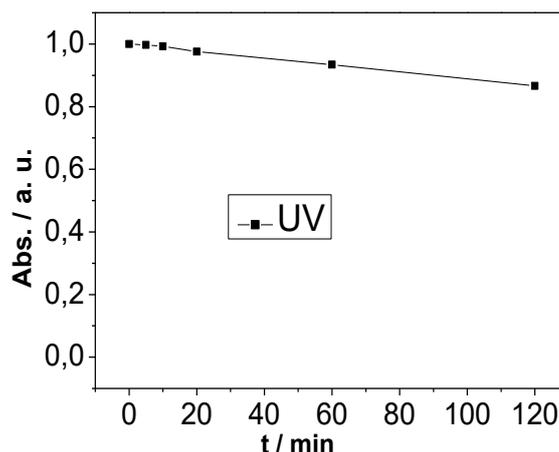
O grupo responsável pelo pico de maior absorbância da sulfadiazina, é o diazênico (-N=N-). O diazênico é grupo funcional que possui dois nitrogênios formando ligação dupla entre si e em átomo de nitrogênio um par de elétrons livres. Esse grupo possui elétrons pi conjugados em sua estrutura molecular, possibilitando assim a absorção de luz na faixa de comprimento em estudo e permitindo sua detecção por espectrofotometria UV-Vis (VOGEL, 1989)

Assim como nos estudos anteriores, para determinar a concentração do fármaco no meio reacional, foi utilizada a equação da reta da curva padrão. Na literatura o comprimento de máxima absorção encontrado são valores aproximados ao comprimento identificado nesse trabalho (SILVA, 2019).

5.3.1 Degradação fotoquímica

O estudo fotoquímico da sulfadiazina, foi baseado na degradação por meio da emissão de radiação UV, a Figura 27 mostra o monitoramento da absorbância dessa reação.

Figura 27 - Degradação fotoquímica da sulfadiazina ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: A autora (2023).

A utilização exclusiva da radiação UV na degradação da sulfadiazina resultou em uma diminuição pouco significativa na absorbância ao final do processo reacional. Tal comportamento difere das demais sulfonamidas examinadas neste estudo, as quais se mostraram mais susceptíveis à degradação pela radiação UV.

A literatura já discutiu sobre a degradação da sulfadiazina apenas por meio de radiação UV, e os estudos confirmam que há uma redução pouco significativa na absorbância ao final do processo reacional. Isso se deve à relativa resistência da sulfadiazina à degradação por radiação UV, em comparação com outras sulfonamidas (REDDY *et al*, 2013). Ainda sobre os estudos conduzidos por REDDY *et al*. (2013), os autores investigaram a degradação da sulfadiazina por meio da combinação de radiação UV com TiO_2 . De acordo com os resultados obtidos, a degradação da sulfadiazina utilizando apenas radiação UV apresentou uma diminuição relativamente pequena na absorbância ao fim do processo reacional. Porém, quando o TiO_2 foi empregado como fotocatalisador, a degradação da sulfadiazina foi significativamente ampliada.

Outro estudo que corrobora os resultados obtidos neste trabalho é o de WANG (2014). Neste estudo, os autores investigaram a degradação da sulfadiazina utilizando radiação UV e

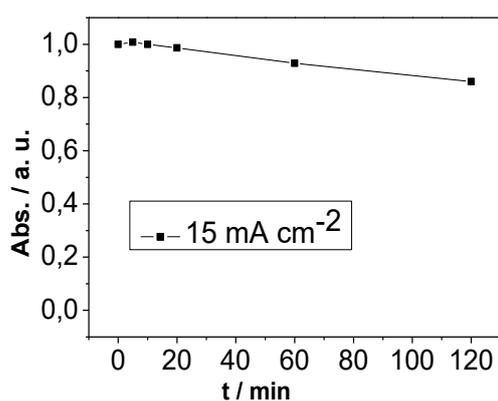
outras técnicas de oxidação avançada, como UV/H₂O₂ e UV/persulfato. Conforme os resultados, a degradação da sulfadiazina somente com radiação UV foi relativamente lenta e resultou em uma redução limitada na concentração da sulfadiazina. Por outro lado, quando as técnicas de oxidação avançada foram empregadas, a degradação da sulfadiazina foi significativamente interessante.

A resistência da sulfadiazina à degradação por radiação, que é uma propriedade incomum em relação a outras sulfonamidas, pode ser explicada por uma análise de sua estrutura química. A molécula da sulfadiazina contém um anel diazina que é relativamente estável à radiação UV, além de apresentar uma forte ligação S-N em sua composição, o que também contribui para sua estabilidade. Essas características tornam a sulfadiazina menos suscetível à degradação por radiação UV em comparação com outras sulfonamidas (LU *et al.*, 2013).

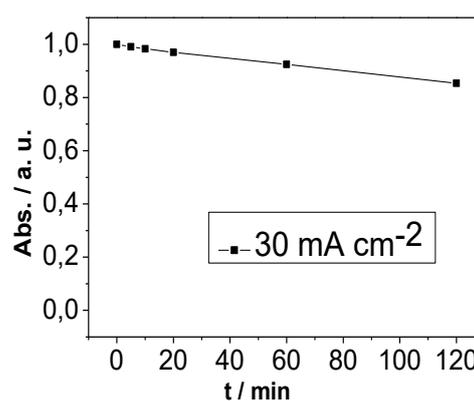
5.3.2 Degradação eletroquímica

A degradação eletroquímica da sulfadiazina foi realizada por meio da aplicação de densidade de corrente com o uso do eletrodo de DSA e com nanotubos de TiO₂. Os resultados obtidos para o eletrodo de DSA podem ser visualizados na Figura 28.

Figura 28 - Comparação entre as diferentes densidades de corrente (15 e 30 mA cm⁻²) usando eletrodo de DSA para a degradação da sulfadiazina (0,1 mmol L⁻¹).



Fonte: A autora (2023).



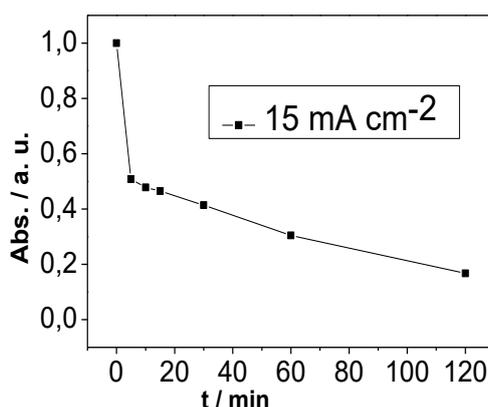
Fonte: A autora (2023).

Analisando a Figura 28 é possível constatar que a aplicação de diferentes densidades de corrente usando o eletrodo de DSA não apresentou expressiva redução na absorbância ao término do processo reacional.

A não diminuição da absorbância não implica necessariamente a ausência de degradação. É possível que o aumento na absorbância esteja relacionado à formação de produtos de oxidação ou outros compostos derivados da sulfadiazina, os quais podem apresentar diferentes propriedades de absorção em relação à molécula original. Além disso, estudos evidenciaram que a degradação eletroquímica com eletrodos de DSA se mostraram promissoras na degradação da sulfadiazina com o aumento da densidade de corrente e o tempo de eletrolise (BARAKAT *et al.*, 2011).

Com o intuito de realizar uma análise comparativa da degradação eletroquímica empregando o eletrodo de TiO₂, uma densidade de corrente de 15 mA cm⁻² foi aplicada e devidamente monitorada, conforme apresentado na Figura 29.

Figura 29 - Degradação eletroquímica da sulfadiazina (0,1 mmol L⁻¹) com nanotubos de TiO₂.



Fonte: A autora (2023).

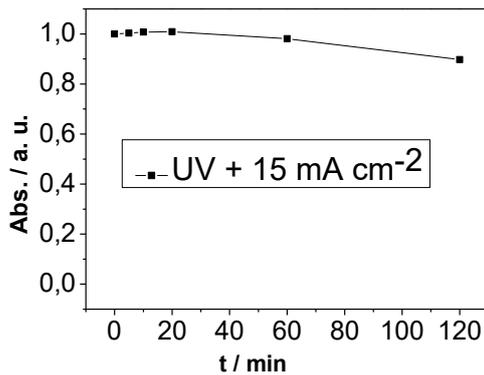
Ao se analisar o processo de degradação eletroquímica da sulfadiazina (Figura 29), pode-se observar que o eletrodo de TiO₂ apresentou resultados satisfatórios em termos de redução da absorbância, uma vez que houve uma queda de cerca de 84% do valor inicial. A degradação eletroquímica empregando o eletrodo de TiO₂ tem sido objeto de extensas investigações no que se refere à degradação do grupo sulfonamidas (GAO, 2017; ZHANG, 2019). Devido à eficiência dos eletrodos de TiO₂ que tem sido uma excelente opção para o tratamento de águas contaminadas (BARAKAT, 2011; BETÁN, 2012).

5.3.3 Degradação fotoeletroquímica

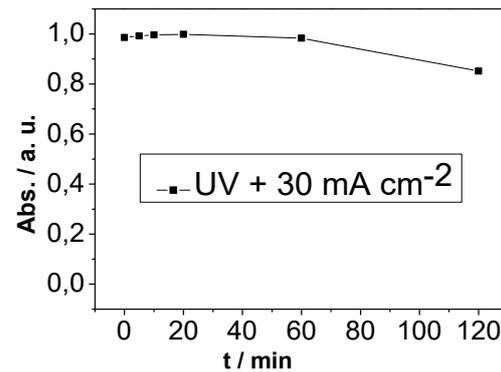
Considerando os resultados apresentados quanto à degradação fotoquímica e fotoeletroquímica, analisou-se a viabilidade dessas técnicas quando empregadas em conjunto.

Inicialmente foi realizada a degradação fotoeletroquímica da sulfadiazina, empregando densidades de corrente de 15 e 30 mA cm⁻², utilizando-se ânodos de DSA combinado com a luz UV (Figura 30).

Figura 30 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfadiazina (0,1 mmol L⁻¹), com aplicação das densidades de correntes (15 e 30 mA cm⁻²) utilizando eletrodo de DSA combinado com luz UV.



Fonte: A autora (2023).

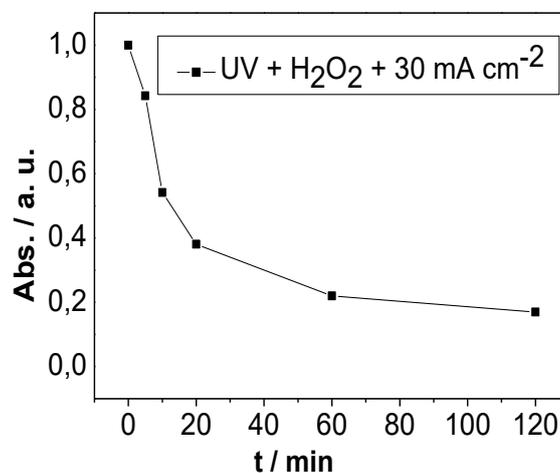


Fonte: A autora (2023).

Como mostrado na Figura 30, o processo fotoeletroquímico não produziu efeitos significativos, tendo-se observado um comportamento análogo ao que foi verificado na aplicação separada das técnicas em questão. O aumento da densidade de corrente de 15 para 30 mA cm⁻² não ocasionou um aumento significativo na eficiência, uma vez que os valores de absorvância obtidos apresentaram uma tendência semelhante.

Com o propósito de examinar a combinação das duas técnicas mediante a adição de um agente oxidante, procedeu-se à degradação da amostra empregando-se uma densidade de corrente de 30 mA cm⁻² em conjunto com a irradiação de luz UV e a presença de H₂O₂, conforme ilustrado na Figura 31.

Figura 31 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfadiazina ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$), com aplicação de densidade de corrente (30 mA cm^{-2}) utilizando eletrodo de DSA em conjunto com luz UV e em presença de H_2O_2 (10 eq).



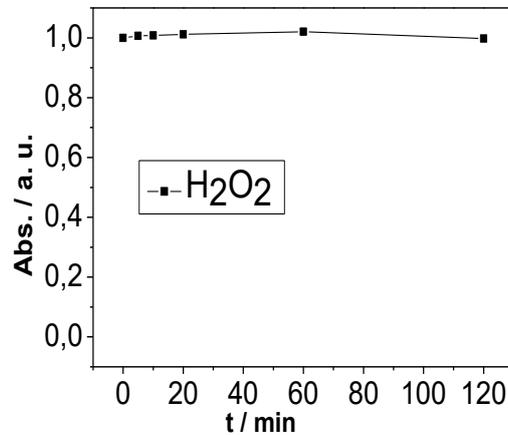
Fonte: A autora (2023).

Através da análise da Figura 31, observa-se que a adição de um agente oxidante ao meio reacional proporcionou um aumento por volta de 4 vezes mais na eficiência de redução da absorvância, uma vez que, ao término da reação as absorvâncias registradas foram de 0,85 e 0,86, respectivamente, enquanto que, após a adição do oxidante, o valor obtido foi de 0,24.

O emprego de oxidantes é eficaz na degradação da sulfadiazina, a estrutura molecular é estável e resistente à quebra por processos como fotodegradação e eletrodegradação. Por isso, a utilização de oxidantes permite a introdução de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que potencializa a capacidade de quebrar as ligações químicas da molécula da sulfadiazina, resultando em sua degradação (ZHANTG *et al.*, 2019). Assim, o uso de oxidantes é uma alternativa promissora e eficaz para o tratamento de águas residuais contaminadas com este fármaco.

Com o intuito de averiguar se o efeito observado se deu em virtude da ação combinada do agente oxidante com a técnica, e não apenas em decorrência do próprio agente oxidante, procedeu-se a um experimento no qual se empregou apenas peróxido de hidrogênio (Figura 32).

Figura 32 - Monitoramento da degradação da sulfadiazina ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) usando apenas H_2O_2 (10 eq).

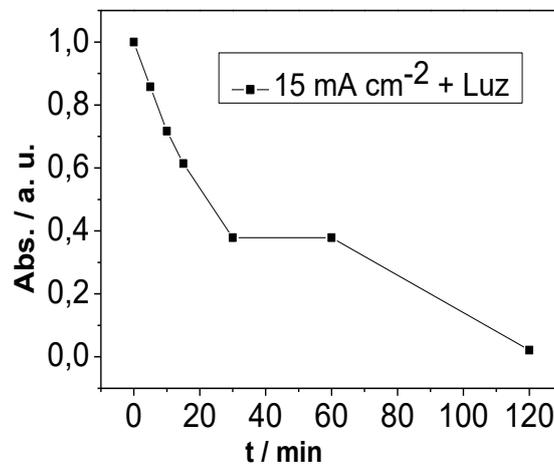


Fonte: A autora (2023).

Embora haja múltiplos benefícios decorrentes da adição de peróxido de hidrogênio em alguns meios reacionais, quando utilizado isoladamente, não é capaz de gerar resultados significativos na redução da absorbância.

Após a avaliação das técnicas fotoeletroquímicas com o emprego do eletrodo de DSA, procedeu-se à degradação por meio da utilização de TiO_2 e da exposição à energia solar (Figura 33).

Figura 33 - Monitoramento da degradação fotoeletroquímica da sulfadiazina ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) utilizando nanotubos de TiO_2 (15 mA cm^{-2}) em conjunto com luz solar.



Fonte: A autora (2023)

Através da Figura 33 é possível observar que o fármaco foi degradado com a utilização concomitante do eletrodo de TiO₂ e da radiação solar. Dentre as diversas técnicas analisadas no presente estudo para degradar a sulfadiazina, esta apresentou o melhor desempenho, alcançando 99,8% de redução da absorvância no comprimento de onda monitorado.

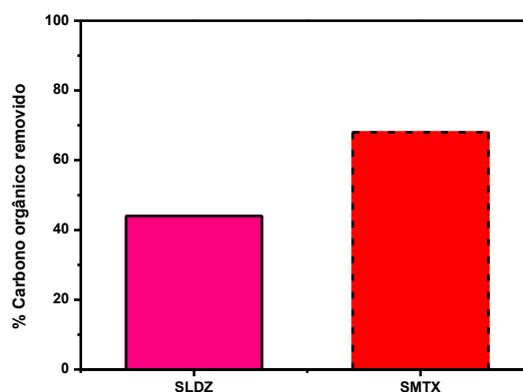
O uso da densidade de corrente de 15 mA cm⁻² aumentou a eficiência do processo de fotocatalítico, o que possibilitou a probabilidade de interação das espécies reativas com as moléculas de sulfadiazina (WANG, 2019; Li, 2018; ZHAN, 2018).

5.3.4 Carbono orgânico total (COT)

O COT é um método analítico usado para quantificar a quantidade de carbono orgânico em uma amostra, tornando-se uma ferramenta útil para rastrear a quebra de compostos orgânicos. A alta sensibilidade da técnica COT permite a detecção de níveis extremamente baixos de carbono orgânico, o que é particularmente útil para monitorar a degradação de compostos que se degradam em pequenas quantidades. é uma técnica não seletiva o que possibilita sua aplicação no acompanhamento de uma ampla gama de compostos (TAMURA, 2017; CHEN *et al.*, 2017).

A taxa de remoção de COT foi empregada com o intuito de acompanhar a possível mineralização total dos fármacos. A avaliação da degradação foi através do cálculo percentual de remoção de carbono orgânico, os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 34.

Figure 34 - Resultados da análise de COT da sulfametoxazol e sulfadiazina para os ensaios envolvendo TiO₂ e a luz solar.



Fonte: A autora (2023).

Os resultados apresentados na Figura 34 demonstram que a aplicação de uma densidade de corrente de 15 mA cm^2 e a luz solar simultaneamente foi eficiente na degradação dos fármacos em estudo, entretanto não é capaz de atingir a mineralização total. No caso da sulfadiazina um valor próximo de 45% foi obtido e para sulfametoxazol um valor próximo de 70% foi alcançado. Esses valores são interessantes, pois mostra que grande parte da concentração inicial de carbono sofreu degradação.

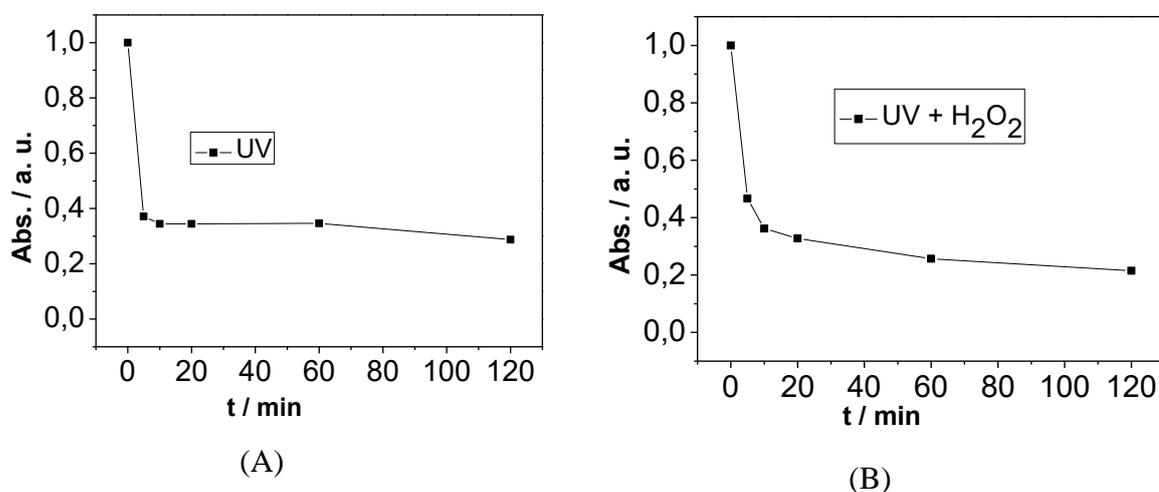
Embora foi observado baixos valores de absorvância para os fármacos estudados e os resultados de COT indicarem que apenas uma parte foi mineralizada, o que pode ter acontecido é que durante a degradação parte dos intermediários permaneceram intactos no meio reacional e, que por sua vez, estes não foram detectados no espectro UV-Vis. Nesse sentido, a técnica de TOC foi importante, pois nos dá um indicativo de que o processo oxidativo aplicado neste estudo é muito complexo, uma vez que a formação de intermediários formados nem sempre são oxidados completamente.

5.4 Degradação da sulfanilamida

5.4.1 Degradação fotoquímica da sulfanilamida

A primeira etapa do estudo da degradação da sulfanilamida por fotoquímica, foi a fotólise com aplicação de uma lâmpada UV. A Figura 35a apresenta o monitoramento da absorvância da sulfanilamida em 257 nm quando irradiada a luz UV.

Figura 35 - Degradação fotoquímica da sulfanilamida ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). (A) radiação UV, (B) radiação UV e H_2O_2 . (10 eq).



Fonte: A autora (2023)

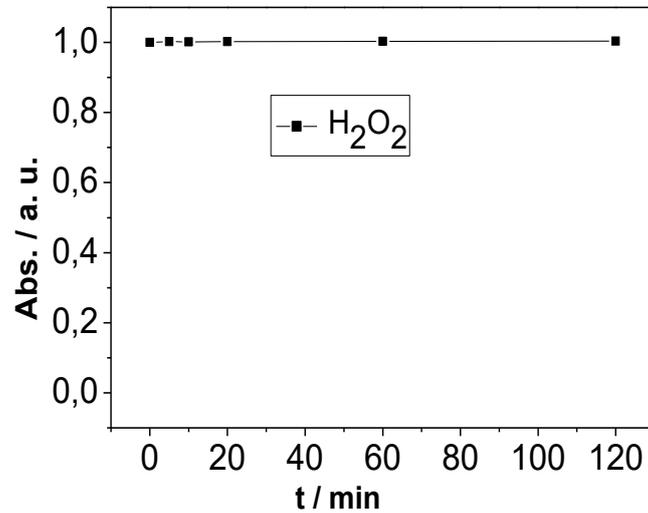
É possível observar que a absorvência da sulfanilamida diminuiu aproximadamente 71% usando radiação UV. A degradação ocorre quando a molécula absorve energia suficiente para quebrar ligações químicas. Esse processo pode ocorrer de forma homolítica, no qual após absorver energia os átomos envolvidos tenham seus elétrons partilhados de forma igual, originando assim dois radicais livres, que por sua vez são altamente reativos. Já a fotólise heterolítica ocorre quando após a quebra da ligação um átomo recebe o par de elétrons, fazendo com que seja formado íons que podem participar das reações.

Na Figura 35b observa-se uma leve potencialização do processo fotoquímico por meio da inserção de um oxidante (H_2O_2) no meio reacional. A absorvência final com uso do oxidante alcançou o valor de 0,21, enquanto com a lâmpada UV foi de 0,29 ao final de 120 min. O comportamento determinado no presente estudo concorda com a literatura que atribui ao grupo sulfonamidas uma forte tendência a apresentarem resultados satisfatórios na degradação fotoquímica (EREBETTA, 2017).

A presença de grupos funcionais altamente reativos nas sulfonamidas, como o grupo amina ($-NH_2$) e o grupo sulfonamida ($-SO_2NH_2$), torna esses compostos altamente suscetíveis à fotodegradação por radiação UV (KOLAR, 2020). Além disso, a presença de grupos funcionais aromáticos, como o anel benzênico presente na estrutura das sulfonamidas, também pode contribuir para a degradação por fotólise, uma vez que esses grupos são conhecidos por serem fotossensibilizadores (WANG, 2019).

Também foi realizado um ensaio apenas com o H_2O_2 (Figura 36), comprovando assim que de forma isolada o H_2O_2 não degrada a molécula, pois apesar da sua alta capacidade de gerar radicais livre, não é fornecido energia suficiente para degradar compostos estáveis como os orgânicos, sendo necessária a combinação com radiação UV.

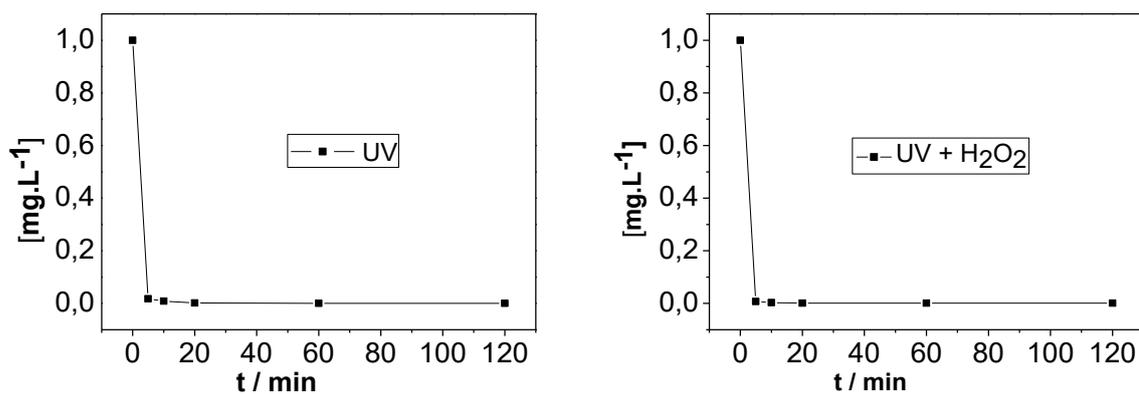
Figura 36 - Acompanhamento de degradação usando apenas H_2O_2 (10 eq).



Fonte: A autora (2023).

A concentração das espécies geradas durante a oxidação da sulfanilamida durante todos os intervalos de tempo estudados, foi realizado cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Considerando os níveis de detecção do equipamento foi possível constatar que o fármaco foi consumido por completo.

Figura 37 - Monitoramento de concentração da sulfanilamida por HPLC.



Fonte: A autora (2023).

A diminuição da absorbância não foi proporcional a concentração do composto, ao fim da degradação. Durante a reação de degradação, a absorção por espectrofotometria apresentou um decaimento parcial, sugerindo que uma parte considerável da sulfanilamida estava sendo

quebrada em produtos menores, pois absorvência diminuiu mais de 60%. No entanto, quando a concentração da sulfanilamida foi monitorada por HPLC, observou-se que em poucos minutos de reação, a concentração foi praticamente zerada.

Essa diferença nos resultados pode ser explicada pela sensibilidade dos métodos de análise utilizados. Enquanto a espectrofotometria mede a absorção da radiação eletromagnética, o HPLC permite a separação e quantificação precisa dos produtos de degradação.

É possível que a degradação eletroquímica tenha produzido produtos de degradação, que absorvem a mesma radiação da sulfanilamida e que foram detectados pela espectrofotometria. Por outro lado, o HPLC permitiu quantificar a concentração da sulfanilamida com mais precisão.

Os resultados deste estudo destacam a importância de utilizar métodos de análise complementares para obter uma visão mais completa dos processos químicos envolvidos na degradação de compostos orgânicos.

Nos estudos de AYDOGDU e HATIPOGLU (2022) foi proposto possíveis mecanismos para a degradação de algumas sulfonamidas com o radical hidroxila, dentre elas a sulfanilamida, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e considerando descritores globais e locais como bons parâmetros para prever os mecanismos de reação. Usando essas ferramentas da química computacional foi determinado os locais mais adequados para o ataque do radical hidroxila e possíveis produtos formados, chegando a conclusão de que as sulfonamidas em reações com radicais $\bullet\text{OH}$ são reações controladas por orbitais e que podem ocorrer de 3 maneiras:

- (1) Clivagem da ligações S–N ou S–C;
- (2) Adição do radical hidroxila à anilina ou anéis heterocíclicos;
- (3) Oxidação do grupo amino, seguida de posterior degradação a minerais.

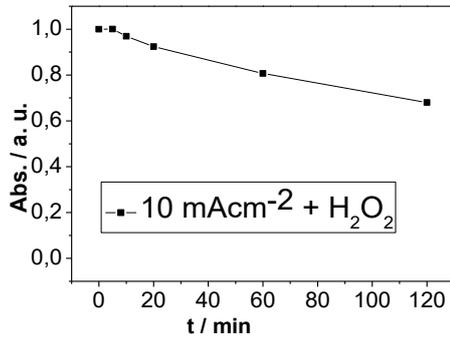
É importante destacar que os possíveis caminhos de degradação proposto, foram comprovados por meio de resultados experimentais.

5.4.2 Degradação eletroquímica da sulfanilamida

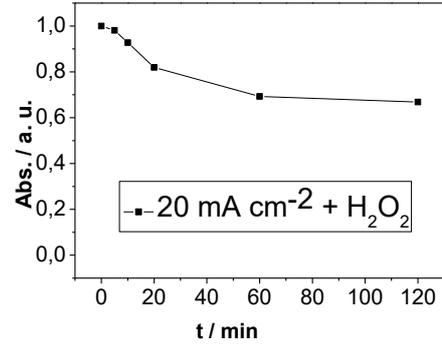
5.4.2.1 Comparação entre as diferentes densidades de corrente usando DSA

A eficiência da degradação eletroquímica da sulfanilamida sobre DSA foi avaliada pela aplicação de diferentes densidades de corrente (10, 20 e 30 mA cm⁻²) em conjunto com 10 eq de peróxido de hidrogênio conforme é mostrado na Figura 38.

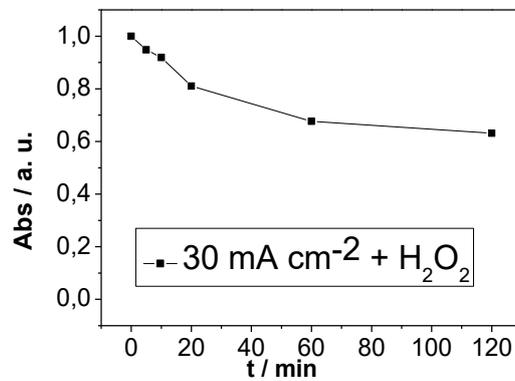
Figura 38 - Degradação eletroquímica da sulfanilamida ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) em diferentes densidades de corrente usando DSA. (A) 10 mA cm^{-2} (B) 20 mA cm^{-2} (C) 30 mA cm^{-2} .



(A)



(B)

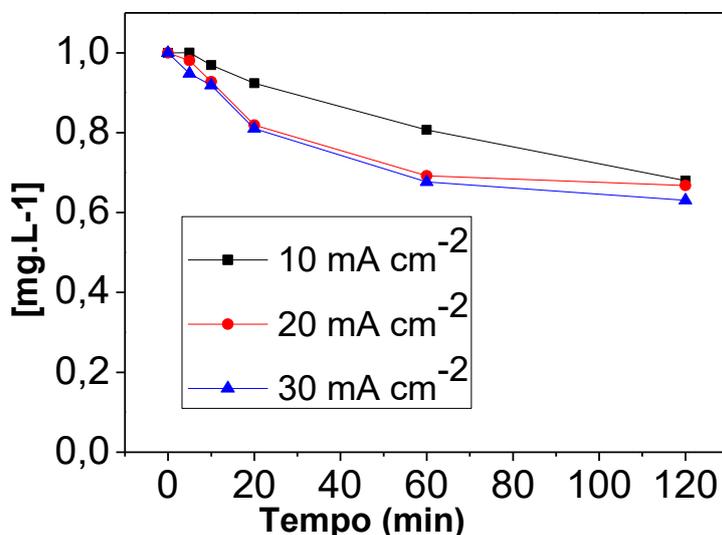


(C)

Fonte: A autora (2023).

Observando a Figura 38 é possível verificar que ocorre diminuição do pico após 2 h para as 3 densidades de corrente, foram similares, além disso, a diminuição da absorbância é pouco afetada pelo aumento da densidade de corrente. A Figura 39 apresenta o monitoramento da concentração da sulfanilamida por HPLC nas três diferentes densidades de corrente.

Figura 39 - Monitoramento de concentração da sulfanilamida por HPLC para as diferentes densidades de corrente: 10, 20 e 30 mA cm⁻².



Fonte: A autora (2023).

Nos processos de degradação eletroquímica citados, verificou-se que houve uma diminuição na concentração do fármaco com o aumento da densidade de corrente, por volta de 44% para a aplicação da densidade de 10 mA cm⁻², 52% para a densidade de 20 mA cm⁻² e 60% para a densidade de 30 mA cm⁻². Nesse sentido, o aumento da densidade de corrente, contribui positivamente para a eficiência na degradação, aumentando a geração de espécies reativas de oxigênio, como por exemplo o radical (OH), resultando assim em uma maior eficiência na oxidação do composto. O eletrodo de DSA é considerado um eletrodo ativo, um tipo de eletrodo que é capaz de participar diretamente em uma reação, desse modo o aumento da densidade de corrente pode elevar a eficiência de transferência de elétrons do eletrodo para o composto favorecendo, assim, também a sua degradação.

Analisando os valores finais de absorbância e concentração obtidos das Figura 38-39 e mostrados na Tabela 6, é possível verificar que a absorbância final para os 3 ensaios não apresenta muita diferença, diferente de suas respectivas concentrações.

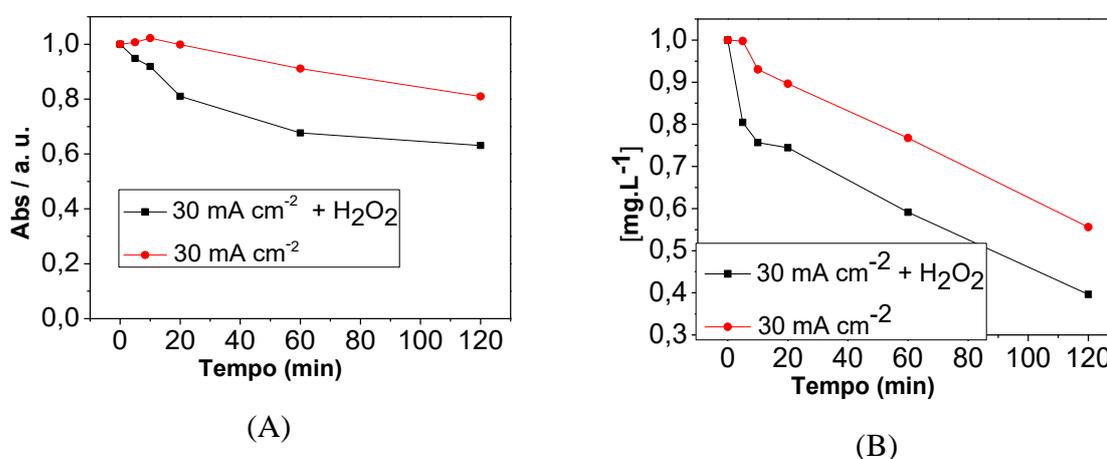
Quadro 4 - Valores de absorvância após 120 min para os ensaios com as diferentes densidades de corrente: 10, 20 e 30 mA cm⁻².

Densidade de corrente aplicada	Absorbância final	Concentração (ppm)
10 mA cm ⁻²	0,68	0,56
20 mA cm ⁻²	0,67	0,49
30 mA cm ⁻²	0,63	0,40

Fonte: A autora (2023).

Diferentes densidades de corrente podem gerar diferentes produtos de degradação, visto que esta propriedade pode afetar a reatividade dos intermediários formados durante a reação eletroquímica, podendo resultar em diversas rotas de degradação e, conseqüentemente, diversos produtos finais diferentes. A Figura 40 faz um comparativo entre a degradação eletroquímica com e sem oxidante.

Figura 40 - Comparativo da degradação da sulfanilamida (0,1 mmol L⁻¹) com aplicação de 30 mA cm⁻² com e sem oxidante. (A) monitoramento da absorvância por espectrofotometria; (B) monitoramento da concentração por HPLC.



Fonte: A autora (2023).

O uso de H₂O₂ com o eletrodo de DSA melhorou a eficiência da degradação eletroquímica da sulfanilamida, isso pode ser observado ao comparar os resultados da degradação usando apenas o eletrodo. Isso se deve ao fato de que o uso de H₂O₂ aumenta a produção de radicais hidroxila.

A aplicação de corrente elétrica gera reações que resultam no surgimento de espécies reativa capazes de oxidar os compostos orgânicos. Entretanto, a aplicação de valores consideráveis de correntes, pode resultar em corrosão eletroquímica do eletrodo. Alguns cuidados foram tomados para prolongar a vida útil e eficiência do eletrodo. Desse modo, foi

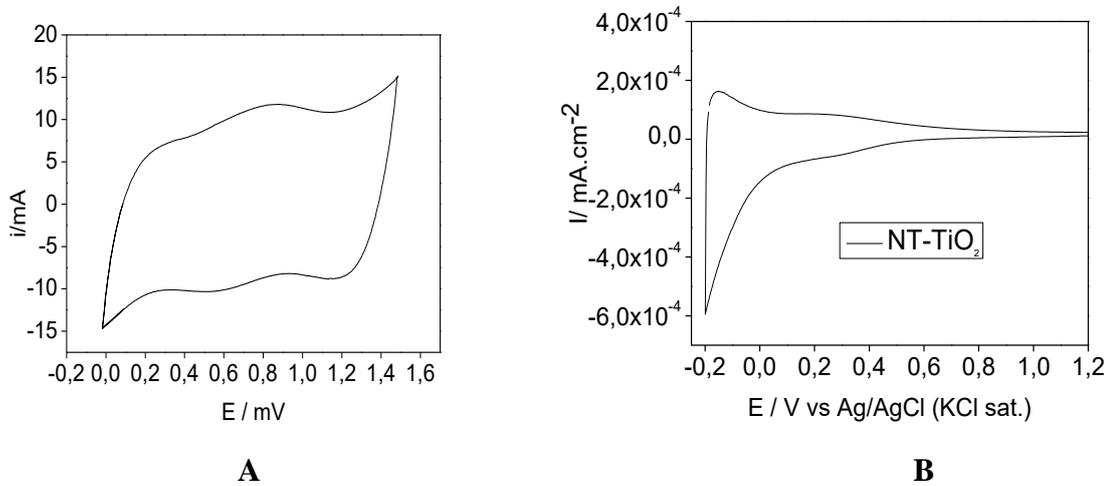
fundamental a escolha adequada da densidade de corrente a ser aplicada, e a verificação do perfil voltamétrico do eletrodo antes e após todos os ensaios, a fim de avaliar a estabilidade.

Em um estudo relevante conduzido por ZHU *et al.* (2018), pesquisadores investigaram a degradação de um composto orgânico utilizando eletrodos de dióxido de titânio (TiO₂) em diferentes densidades de corrente. Observou-se que baixas densidades de corrente resultaram em eficiências de degradação mais lentas, devido à menor produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) envolvidas no processo. Por outro lado, altas densidades de corrente aumentaram a eficiência de degradação, porém, apresentaram problemas de ineficiência energética e formação excessiva de subprodutos. Estudos indicam que os nanotubos de TiO₂ podem apresentar instabilidade estrutural em altas densidades de corrente, devido ao aumento da geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) e à formação de radicais hidroxila (\bullet OH), resultando em danos aos nanotubos (CHEN *et al.*, 2019). Portanto, densidades de corrente muito altas poderiam comprometer a estabilidade e a eficiência dos eletrodos de nanotubos de TiO₂.

Em contrapartida, os eletrodos DSA (Dimensionally Stable Anodes) permitem suportar as densidades de corrente selecionadas sem sofrer um desgaste significativo, garantindo a estabilidade do processo de degradação eletroquímica. Com base nesses fatores, a escolha das densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA cm⁻² permite explorar uma faixa intermediária, buscando um equilíbrio entre eficiência e consumo de energia (ZHU *et al.*, 2018).

Em síntese, as densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA cm⁻² foram escolhidas com base em estudos científicos recentes. Essa faixa intermediária busca alcançar um equilíbrio entre eficiência de degradação e consumo de energia. Assim, para garantir que a superfície do eletrodo sempre apresentasse o mesmo padrão voltamétrico durante os experimentos de oxidação, as leituras do perfil do eletrodo são realizadas antes de iniciar cada ensaio.

Figura 41- voltamograma cíclico do eletrodo de DSA em H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.
(B) voltamograma cíclico do eletrodo de TiO_2 em H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

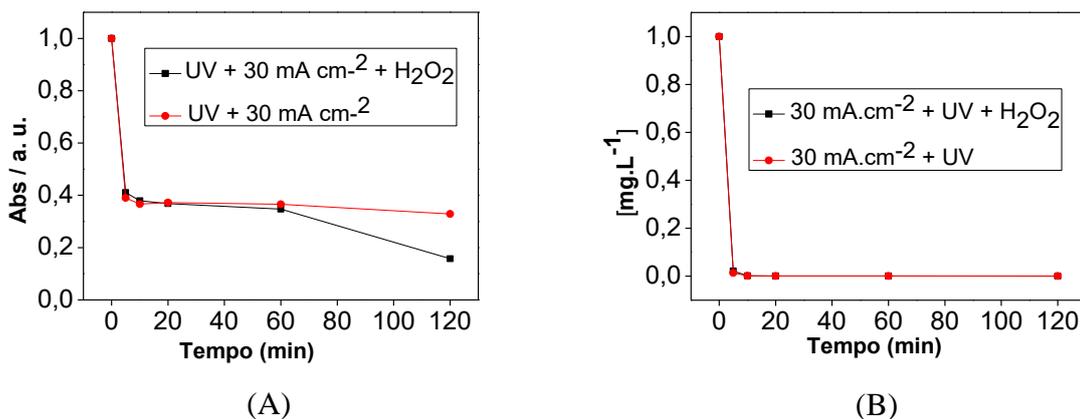


Fonte: A autora (2023).

5.4.3 Degradação fotoeletroquímica da sulfanilamida

O estudo da degradação fotoeletroquímica foi realizado aplicando-se corrente de 30 mA cm^{-2} combinada com a radiação UV. Os gráficos da Figura 42 apresentam o monitoramento da absorção e concentração da sulfanilamida com e sem H_2O_2 .

Figura 42 - Monitoramento de degradação fotoeletroquímica da sulfanilamida ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) com e sem H_2O_2 . (A) monitoramento da absorbância por UV-Vis; (B) monitoramento da concentração por HPLC.



Fonte: A autora (2023).

Analisando a absorbância da Figura 42A é possível verificar que o comportamento após 60 min é idêntico para as duas condições, as quais apresentaram uma diminuição de aproximadamente 60% da absorbância inicial, porém, a partir deste tempo é notável um

decréscimo da absorvância para o meio reacional com oxidante, após 120 min, o meio reacional com oxidante atingiu um decaimento por volta de 90%. Enquanto o meio reacional sem oxidante atingiu uma diminuição em torno de 67%. Desta forma, o uso do oxidante combinado às técnicas fotoeletroquímica apresentou excelente eficiência na degradação da sulfanilamida.

Em contrapartida, analisando os dados de concentração por HPLC (Figura 42B) é possível observar que a concentração já se encontra em valores muito baixo após 5 min para os experimentos com e sem oxidante. Diante disso, pode ser inferir que há formação de intermediários que absorvem no mesmo comprimento de onda do fármaco, pois apesar da concentração deste ter decaído rapidamente, o mesmo não se procedeu com a absorvância.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho de degradação de compostos da classe das sulfamidas utilizando técnicas foto, eletro e fotoeletroquímica, usando eletrodos de DSA e nanotubos de Ti, traz novos conhecimentos sobre o comportamento da sulfametoxazol, sulfadiazina e sulfanilamida.

É possível concluir por meio dos experimentos eletroquímicos, que quando se aplica diferentes densidade de corrente usando o eletrodo de TiO_2 , sobre as soluções da sulfadiazina e sulfanilamida há um grande decréscimo dos valores de absorvância, alcançando uma diminuição de 84 e 74%, respectivamente. Em relação a sulfanilamida que só foi exposta a degradação eletroquímica usando eletrodo de DSA, a mesma não apresentou um decaimento significativo na diminuição da absorvância, tendo uma redução de 20% para a densidade de corrente mais alta (30 mA cm^{-2}). De modo geral, os nanotubos de Ti foram mais eficientes na degradação dos compostos mencionados, provavelmente a maior produção de espécies reativas geradas sobre sua superfície fez com que aumentasse a eficiência do processo oxidativo nestas moléculas.

Para os ensaios fotoquímicos, usando apenas UV, somente a sulfametoxazol e sulfanilamida apresentaram resultados positivos na diminuição da absorvância. A sulfadiazina resultou em uma diminuição pouco significativa na absorvância ao final do processo reacional. Isto nos mostra que compostos da mesma classe reagem de forma diferente quando expostas à radiação UV. Entretanto, pode se dizer que a degradação por irradiação ultravioleta é uma alternativa eficiente, pois apresentou resultados promissores em poucos minutos de reação, com exceção da sulfadiazina.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios fotoeletroquímicos, pode-se concluir a combinação das técnicas aumenta significativamente a eficiência de redução da absorvância da sulfametoxazol e sulfanilamida. No entanto, para a sulfadiazina, a junção das duas metodologias não produziu efeitos significativos, mas a adição de um agente oxidante ao meio reacional proporcionou um aumento na eficiência de redução da absorvância, mostrando que a presença de H_2O_2 no meio potencializa a degradação.

A fotodegradação usando o eletrodo de TiO_2 e a luz solar foi muito eficiente na quebra das moléculas sulfadiazina e sulfametoxazol, com uma queda de absorvância no espectro de quase 99% do sinal inicial. No entanto, a técnica não foi capaz de atingir a mineralização por completo dos fármacos em estudo, na qual a remoção de carbonos orgânicos foram de 43,8% para sulfadiazina e 67,9% para sulfametoxazol. Esses resultados sugerem que a fotodegradação

usando o eletrodo de TiO_2 e a luz solar pode ser uma interessante opção para o tratamento de águas contaminadas com estes fármacos.

Portanto, os resultados obtidos neste estudo colaboram para o desenvolvimento de novas metodologias aplicadas à processos oxidativos na degradação de fármacos, contribuindo para a melhoria da qualidade da água e preservação do meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, M. A. *et al.* A single run, rapid polarity switching method for determination of 30 pharmaceuticals and personal care products in waste water using Q-Exactive Orbitrap high resolution accurate mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 1584, p. 136-147, 2019.
- ABDULLAH, M. Abou-Elwafa *et al.* Degradation of organic pollutants from industrial wastewater using UV/TiO₂ photocatalysis. **Science of The Total Environment**, v. 766, p. 144425, 2021.
- ABREU, F. G. **Impactos e desafios futuros no monitoramento dos contaminantes emergentes**. São Paulo: Científica Digital, 2020. Disponível em: <https://www.editoracientifica.com.br/artigos/impactos-e-desafios-futuros-no-monitoramento-dos-contaminantes-emergentes>. Acesso em: 24 abr. 2022.
- ACOSTA-RANGEL, A. *et al.* Degradation of the sulfamethoxazole antibiotic by advanced oxidation processes based on UV/H₂O₂: optimization, kinetics and identification of intermediates. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 729-736, 2019.
- AGNALDO, F. A. **Injeção de elétrons em semicondutores**. 2006. 32 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- AGNALDO, J. S. *et al.* Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, p. 77-84, 2006. Disponível em: <https://www.sbfisica.org.br/rbef/pdf/v28/v28a11.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2022.
- AHMAD, M. *et al.* Emerging contaminants in the environment: a review on their adverse effects, occurrence, and fate. **Sustainability**, v. 11, n. 6, p. 1705, 2019.
- AKINBOWALE, O. L.; PENG, H.; BARTON, M. D. Antimicrobial resistance in bacteria from the environment: a public health perspective. **Frontiers in Microbiology**, v. 12, p. 633117, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.633117>. Acesso em: 15 abr. 2023.
- ALVAREZ-MUÑOZ, D. *et al.* Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 142, p. 179-188, 2018.
- ALVES, E. O. **Deteção e degradação eletroquímica de dexametasona usando eletrodos de diamante dopado com boro**. 2021. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.
- ALVES, J. C. P. Análise da qualidade da água de rios da bacia hidrográfica do Rio das Velhas em trecho urbano de Belo Horizonte, MG. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 156-161, 2012.

ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DSA. **Química Nova**, v. 33, p. 1691-1694, 2010.

AMIEL, L. V. **Panorama do tratamento de efluentes de indústria farmacêutica**. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

AN, Y. *et al.* Advanced technologies for the removal of organic micropollutants from water: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 123333, 2021.

ANDRADE, L. H. *et al.* Pharmaceutical waste management in hospitals: a systematic review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 15, p. 5461, 2020.

AQUINO, J. M. *et al.* Microwave-assisted crystallization into anatase of amorphous TiO₂ nanotubes electrochemically grown on a Ti substrate. **Materials Letters**, v. 126, p. 52–54, abr. 2014.

ARAGÃO, R. B. A. **Fármacos como poluentes emergentes em ambientes aquáticos: panorama de consumo na Região Metropolitana de São Paulo e quadro comparativo de políticas públicas entre países**. 2018. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2018.

ARANCIBIA-MIRANDA, N. *et al.* Occurrence of antibiotics and their corresponding resistance genes in sediments of the Pichidangui estuary and the Chungungo mining area, central Chile. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 9, p. 8588-8602, 2019.

ARAUJO, A. C. P. **Poluentes emergentes: contexto legal e impactos ambientais da farmacocontaminação**. 2021. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.

ARAUJO, B. A.; MEDEIROS, K. M. Processos oxidativos avançados aplicados no tratamento de águas residuárias. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA EM CIÊNCIAS SOCIAIS E HUMANAS EM SAÚDE, 8., 2019, João Pessoa. **Anais [...]**. João Pessoa: ABRASCO, 2019. p. 1-14.

ARAUJO, D. T. **Desenvolvimento de ânodos dimensionalmente estáveis contendo misturas ternárias entre RuO₂ e IrO₂ com CeO₂, SnO₂ e Sb₂O₃ para a degradação de benzeno e naftaleno**. 2016. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2016.

ARAÚJO, K. S. *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 12, n. 5, p. 878-895, 2017.

ARAUJO, M. E. P. **A gestão de pessoas na responsabilidade social corporativa: um estudo de caso na Ambev**. 2022. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Administração) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

AZEVEDO, P. G. F.; OLIVEIRA, D. C. S.; CAVALCANTI, L. A. P. Processos físicos e químicos para o tratamento de efluentes: uma revisão integrativa. **Revista Ecogestão Brasil**, v. 7, n. 17, p. 460-478, ba2017.

BANCO MUNDIAL. **Pollution in Asia: a growing threat to human health**. Washington, DC: Banco Mundial, 2020. Disponível em: <https://www.worldbank.org/en/news/feature/2020/10/27/pollution-in-asia-a-growing-threat-to-human-health>. Acesso em: 16 abr. 2023.

BARBOSA, A. G. *et al.* Ocorrência de antibióticos em águas superficiais de uma bacia hidrográfica no estado de São Paulo. **Revista Ambiente e Água**, v. 13, n. 3, p. 13-22, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.2213>. Acesso em: 19 abr. 2023.

BELTRAME, T. F.; LHAMBY, A. R.; BELTRAME, A. Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 351-362, 2016.

BENITEZ, F. *et al.* Application of Advanced Oxidation Processes (AOPs) to improve the biodegradability of industrial wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 231, n.1 p. 413-428, 2019.

BENITEZ, F. J. *et al.* Critical review of advanced oxidation processes as prospective technologies for the treatment of real textile effluents. **Science of The Total Environment**, v. 669, p. 527-538, 2019.

BERKELMAN, T.; LEVINE, S. Ultraviolet absorption spectroscopy. **Methods in Enzymology**, v. 43, p. 65-88, 1975.

BESSEGATO, G. G. *et al.* Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO₂ nanotubes decorated by Sb₂S₃ and improvement of degradation of hair dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 276, p. 96-103, 2014.

BESSEGATO, G. G.; TREMILIOSI FILHO, G. Nanotubos de TiO₂ auto dopados e decorados com nanopartículas de Pt para aplicação em células à combustível foto-assistida direta de álcool. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROCATÁLISE, 22., 2019, Ribeirão Preto, SP. **Anais [...]**. Ribeirão Preto, SP: SBBE, 2019. Disponível em: https://www.eventweb.com.br/xxiisibee/specific_files/manuscripts/xxiisibee/234_1556588011.pdf. Acesso em: 13 fev. 2022.

BEZERRA, C. A. G. **Estudo da eletrooxidação de etanol e glicerol assistida por fótons utilizando substrato de nanotubos de TiO₂ modificado**. 2022. 130 p. Tese (Doutorado em Eletroquímica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-06102022-084350/pt-br.php>. Acesso em: 11 fev. 2023.

BONATTO, F. **Síntese de nanotubos de TiO₂ com quelantes EDTA/DTPA como agentes intermediadores da reação anódica e sua caracterização morfológica e físico-química**. 2019. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em:

<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/195708/001094017.pdf?sequence=1>. Acesso em: 18 fev. 2020.

BOOTHARAJ, S. *et al.* Recent advancements in visible light-induced photocatalysis for degradation of emerging contaminants: a review. **Science of The Total Environment**, v. 765, p. 142713, 2021.

BOUZERARA, H. *et al.* Sulfonamides removal from aqueous solution using zerovalent iron nanoparticles: **A review. Journal of Molecular Liquids**, v. 332, p. 115905, 2021.

BRAGA, R. A. F. *et al.* Poluentes emergentes: desafios para o controle e regulamentação no Brasil. **Química Nova**, v. 44, n. 3, p. 320-333, 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n° 430/11**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF: CONAMA, 2011.

BRILLAS, E. *et al.* Electrochemical oxidation of pollutants present in real industrial wastewater. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 633, n. 1, p. 45-53, 2009.

BRUCE, P. Y. Química orgânica. 7. ed. São Paulo: Pearson, 2017.

CARNEIRO, F. F. *et al.* Environmental Risks Posed by Pharmaceuticals Used to Treat Human Depression and Anxiety. **Frontiers in Environmental Science**, v. 6, p. 1-10, 2018.

CARTAXO, A. S. B. *et al.* Microcontaminantes emergentes em matrizes aquáticas: aspectos gerais, classificação e ocorrência. *In*: CONGRESSO DE GESTÃO AMBIENTAL E SUSTENTABILIDADE, 3., 2019, Florianópolis. **Anais [...]**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2019. p. 1-15. Disponível em: <http://eventos.ecogestaobrasil.net/congestas2019/trabalhos/pdf/congestas2019-et-02-019.pdf>. Acesso em: 07 mar. 2023.

CELLETTI, F. E. **Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por "spray" – pirólise ativada com corante orgânico**. 2006. 150 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2006.

CHEN, W. *et al.* Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals in surface water and sediments from the Pearl River system, South China. **Chemosphere**, v. 248, p. 126005, 2020.

CHEN, Y. *et al.* Antibiotics in the environment: sources, fate, effects and their potential risks. **Science of The Total Environment**, v. 743, p. 140709, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140709>.

CLARA, M. *et al.* Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 38, n. 19, p. 4064-4073, 2004.

CÔCO, M. S. *et al.* Presence of pharmaceutical compounds in surface and groundwater in an agricultural area of São Paulo state, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 12, p. 12495-12506, 2019.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.

COSTA JUNIOR, I. L.; PLETSCHE, A. L.; TORRES, Y. R. Ocorrência de fármacos antidepressivos no meio ambiente: revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 786-797, 2014.

COSTA, A. *et al.* Chemical contamination of aquatic environments: a review on recent research advances. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 22, p. 26991-27008, 2020.

CUNHA, D. G. F. *et al.* Occurrence and fate of pharmaceuticals in groundwater and surface water in an urban area of Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 26, p. 32902-32914, 2020.

DANIELS, M. *et al.* Environmental pollution by antibiotics and antimicrobial resistance genes in aquatic environments: a review. **Microorganisms**, v. 9, n. 9, p. 1861, 2021.

DEGHANI, M. H. *et al.* A review on the application of advanced oxidation processes for the removal of emerging contaminants from aqueous environment. **Chemosphere**, v. 263, p. 128183, 2021.

DIAS, T. S. **Modificações de TiO₂ com hidrogênio para uso em células solares fotovoltaicas**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2018. Disponível em: https://repositorio.unifei.edu.br/jspui/bitstream/123456789/1076/1/dissertacao_dias_2018.pdf. Acesso em: 05 fev. 2022.

DMITRIENKO, S. G. *et al.* Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 859, p. 6-25, nov. 2014.

EL-NAGGAR, M. E. *et al.* A comparative study of the electrochemical degradation of textile dyes using Ti/RuO₂ DSA and BDD anodes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 27, p. 1-7, 2019.

ERBETTA, G. M. **Degradação fotocatalítica de sulfonamidas**. 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

FABIANSKA, A. *et al.* Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 579-587, 2014.

FANG, H. *et al.* Distribution, sources and ecological risks of antibiotics in the Jiulong River, China. **Environmental Pollution**, v. 244, p. 1033-1041, 2019.

FARHANGI, M. R. *et al.* Synergetic effects of electrochemical and photocatalytic processes on the degradation of organic pollutants: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 753, p. 141840, 2021.

FERNÁNDEZ, V. R.; GÓMEZ, M. A. Historical review and recent progress in dimensionally stable anodes (DSAs). **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 3, p. 635-656, 2019.

FERREIRA, S. M. N. **Fotodegradação de micropoluentes orgânicos emergentes**. 2024. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Minho, Portugal, 2014.

Disponível em:

https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/36414/1/Disserta%20c3%a7%20c3%a3o_Sofia%20M.%20N.%20Ferreira_2014.pdf. Acesso em: 27 abr. 2023.

FRANCISCO, G. Tratamento convencional de águas para abastecimento humano: uma abordagem teórica dos processos envolvidos e dos indicadores de referência. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 9., 2011, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: IBEAS, 2011. p. 1-10.

GARCIA, J. M. *et al.* Determination of sulfanilamide in pharmaceutical formulations using UV-Vis spectrophotometry and multivariate calibration. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 1, p. 134-141, 2012.

GARCIA-SANCHEZ, A. *et al.* Electrochemical degradation of organic pollutants: fundamentals, state of the art and perspectives. **Journal of Hazardous Materials**, v. 387, p. 121745, 2020.

GAVRILESCU, M.; CHISTI, Y. Biotechnology—a sustainable alternative for chemical industry. **Biotechnology Advances**, v. 23, n. 7-8, p. 471-499, 2005.

GEISSEN, V. *et al.* Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 8, n. 3, p. 287-298, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2020.07.003>. Acesso em: 27 abr. 2023.

GEMS. **Assessment of water resources for agriculture and rural areas in Africa**.

Nairobi: UNEP, 2007. Disponível em:

<http://www.unep.org/dewa/giwa/areas/reports/pdf/Africa/agriculture.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2023.

GHICOV, A. *et al.* Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. **Electrochem. Communic.** v. 7, p. 505, 2005.

GIRARDI, R.; PINHEIRO, A.; VENZON, P. T. Parâmetros de qualidade de água de rios e efluentes presentes em monitoramentos não sistemáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 16, n. 2, 2019.

GIRELI, G. A. S. *et al.* Avaliação da toxicidade aguda de sulfonamidas para o microcrustáceo. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 1, p. 244-257, 2019.

GLAZE, W. H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science and Engineering**, v. 9, p. 335-352, 1987.

GOMES, A. S. *et al.* Ti/RuO₂ dimensionally stable anode: synthesis, characterization and application in electrochemical degradation of dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105474, 2021.

GOMES, C. F. **A comunicação da responsabilidade social corporativa: um estudo das práticas discursivas da Ambev**. 2020. 77 f. Dissertação (Mestrado em Comunicação) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020

GONÇALVES, E. S. *et al.* A importância da determinação analítica de intermediários reativos e de seus produtos de reações com biomacromoléculas: uma mini revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1502-1509, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/G75sWZ5RBzfpvJLM9mCspfm/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 05 abr. 2022.

GONÇALVES, V.; BAUMGARTEN, M. G. Z. Uma estratégia para a identificação, classificação e caracterização de locais de lançamento de efluentes em margens de ambientes hídricos. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 30, p. 1-17, 2021.

GONZÁLEZ MOYA, J. R. **Nanotubos de TiO₂ sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas aplicações para a geração de hidrogênio mediante fotocatalise e fotoeletrocatalise**. 2014. 170f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/17768/1/Tese%20Doutorado%20Johan%20CD.pdf>. Acesso em: 03 abr. 2023.

GRAÇA, M. P. F. *et al.* Study of the structural, morphological and electric characteristics of TiO₂ nano-powders. **Journal of Nanoelectronics and Materials**, v. 3, 2010.

GRAÇA, M. P. F.; SILVA, C. C.; COSTA, L. C.; VALENTE, M. A. Study of the structural, morphological and electric characteristics of TiO₂ nano-powders. **Journal Nanoelectronics and Materials**, v. 3, 2010.

GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. S.; PUPO, M. T. Antibióticos: importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v. 42, n. 4, p. 481-495, 2019.

GUI, Q. *et al.* Efficient suppression of nanograss during porous anodic TiO₂ nanotubes growth. **Applied Surface Science**. v. 314, p. 505-509, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.046>. Acesso em: 02 jan. 2023.

GUTIERREZ, V. J. *et al.* The impact of climate change and water scarcity on the food-energy-water nexus and sustainable development goals. **Journal of Cleaner Production**, v. 276, p. 123-169, 2020.

HAGFELDT, A. *et al.* Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010.

- HOOFF, R. **Análise de resíduos de sulfonamidas**. 2019. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- HOU, J., *et al.* Recent advances in catalytic ozonation and catalytic ozonation/adsorption for wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121390, 2020.
- HU, Y. *et al.* Preparation and electrochemical properties of dimensionally stable anode based on RuO₂ coating on titanium substrate. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 16851-16858, 2019.
- HUANG, C.; XU, X.; CHEN, G. Application of advanced oxidation processes for wastewater treatment in China: A review. **Science of the Total Environment**, v. 633, p. 1285-1303, 2018.
- HUANG, X. *et al.* Advanced oxidation processes: a sustainable tool for water and wastewater treatment. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, p. 1-10, 2021.
- JABER, F. *et al.* The use of advanced oxidation processes for the removal of pharmaceuticals from water and wastewater: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, 2020.
- JIN, L. *et al.* Efficient degradation of dyes by the combination of electrochemical and photocatalytic processes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 18, p. 21798-21811, 2020.
- JIN, L. *et al.* Recent advances in the design and synthesis of Doped-tio₂ nanomaterials for photocatalytic applications. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, p. 857, 2020.
- KANIOU, S. *et al.* Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. **Chemosphere**, v. 58, n. 2, p. 245-253, Jan. 2005.
- KATSUMATA, C. P. **Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida**. 2014. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- KIWI, J. Solar photocatalysis: clean and sustainable energy and environmental remediation. **RSC Advances**, v. 3,022. n. 38, p. 17030-17051, 2013.
- KOLAR, M.; ODER, M.; VONČINA, E. The impact of photodegradation on the properties and behavior of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 181, p. 109370, 2020.
- KONG, X., *et al.* Recent advances in the combination of microbial fuel cells and advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 277, p. 111444, 2020.
- KREMSEK, A. V. **Chromatography and the identification of organic compounds**. 1. ed. São Paulo: Springer Science e Business Media, 1989.
- KUMAR, A. *et al.* Advanced oxidation processes for wastewater treatment: recent progress, challenges, and future perspectives. **Journal of Cleaner Production**, v. 254, p. 120135, 2020.

- KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 841-846, 2005.
- LARSSON, D. G. J. *et al.* Critical knowledge gaps and research needs related to the environmental dimensions of antibiotic resistance. **Environmental International**, v. 130, p. 104880, 2019.
- LATHROP, R. G. *et al.* **Global water: issues and insights**. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.
- LAZZERI, L. *et al.* Emerging organic contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water: a review. **Water Research**, v. 123, p. 448-467, 2017.
- LEE, J. *et al.* Photocatalytic properties of TiO₂-based nanomaterials: recent advances and future prospects. **Nanomaterials**, v. 10, n. 8, p. 1462, 2020.
- LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de bioquímica**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2018.
- LI, Y. *et al.* Antibiotic resistance and antibiotic resistance genes in surface water and groundwater: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125784, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420324078>. Acesso em: 14 abr. 2023.
- LI, Y., *et al.* Efficient removal of diclofenac by iron-carbon micro-electrolysis combined with electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, p. 128848, 2021.
- LI, Y. *et al.* Nitrogen self-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic performance: Review and perspective. **Journal of Environmental Sciences**, v. 75, p. 40-54, 2019.
- LI, Y.; GAO, J.; ZHANG, J. Size- and shape-dependent photocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles. **Nanomaterials**, v. 11, n. 3, p. 735, 2021.
- LIANG, C. *et al.* Removal of organic contaminants from water by advanced oxidation processes: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 257, p. 109980, 2020.
- LICURGO, A. M.; LONGO, E. **Fundamentos e aplicações de semicondutores**. São Paulo: Blucher, 2019.
- LICURGO, J. S. C. **Propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e óticas de filmes de óxido de zinco dopados com cobre depositados por spray-pirólise**. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2017.
- LIMA, J. T. S. **Remoção do pesticida metomil de água e efluentes via fotólise e processos de oxidação avançada**. 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.
- LIMA, M. C. *et al.* Persistent organic pollutants (POPs) in the marine environment: a review on their occurrence, fate, and toxic effects. **Marine Pollution Bulletin**, v. 163, p. 111976, 2021.

LIMA, T. L. Degradação eletroquímica do corante amarelo reativo 145 utilizando ânodo de DSA comercial. 2020. 100f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2020.

LIN, L., ZHANG, W.; ZHU, X. Mechanisms of sulfonamide antibiotics degradation in aqueous solutions by advanced oxidation processes: A review. **Science of the Total Environment**, v. 716, p. 136944, 2020.

LIN, Y. *et al.* Simultaneous removal of multi-pollutants from landfill leachate by integration of Fe-based micro-electrolysis, Fenton, and electro-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124100, 2021.

LIU, G. *et al.* Surface state distribution of Nb-TiO₂ nanotube arrays studied by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 7, p. 9768-9775, 2021.

LIU, N.; SCHMUKI, P. A review of photocatalysis using self-assembled TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures. **Small**, v.8, p. 3073-3103, 2012.

LIU, S. *et al.* Degradation of sulfamethoxazole by UV/sulfite in presence of oxygen: Efficiency, influence factors and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 268, p. 1-9, 2021.

LIU, X. *et al.* An overview of sono-electrochemical technology for water treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 61, p. 104826, 2020.

LIU, Z. *et al.* Enhanced degradation of sulfonamide antibiotics by UV irradiation combined with persulfate. **Processes**, v. 9, n. 2, p. 226, 2021.

LONGO, C. **Estudo das propriedades morfologia e estruturais**. 2014. 100f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-29102014-124539/publico/Claudia_Longo_Doutorado.pdf. Acesso: 15 nov 2022

LONGO, E., LICURGO, A. M. Teoria de bandas aplicada à condutividade de materiais semicondutores. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 535-540, 2019.

LOURENÇÃO, B. C. *et al.* In situ electrochemical oxidation of organic pollutants: a comprehensive review of reaction mechanisms and influencing factors. **Chemical Engineering Journal**, v. 386, p. 123862, 2020.

MA, L. *et al.* A Review on the application of advanced oxidation processes for water treatment in China. **Water, Air, Soil Pollution**, v. 231, n. 5, p. 1-17, 2020.

MA, W. *et al.* Degradation of sulfonamide antibiotics in water: a review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 92, p. 32-44, 2020.

MANYI-LOH, C. E. *et al.* The Impact of Antibiotics on the environment and human health. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 46, n. 4, p. 499-522, 2020.

MARCONDES, J. G. **Tratamento de efluentes**. 2011. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Centro Universitário de Itapira, Itapira,

2011. Disponível em: <https://cepein.femanet.com.br/BDigital/arqTccs/0911290473.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2022.

MARIA, R. B.; ANDRADE, L. G. de. Atuação do farmacêutico na orientação de descarte de medicamentos e seus impactos socioambientais. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, v. 8, n. 4, p. 307-315, 2022. Disponível em: <https://www.periodicorease.pro.br/rease/article/view/5055>. Acesso em: 10 jan. 2023.

MARQUEA, D. G.; OLIVEIRA, E. M. Degradação de fármacos por processo oxidativo avançado baseado em fotólise de H₂O₂ (H₂O₂/UV). **Technology Science**, v. 4, n. 1, p. 1-11, 2022.

MARRS, T. C.; RIMBELL, J. A. **General and applied toxicology**. 3th. ed. New York: Wiley, 2009. v. 1.

MARTÍNEZ, F., MONLLOR-SATURNINO, X., RODRÍGUEZ-LÓPEZ, J. N-doped TiO₂ for photocatalytic applications: a review. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 34, p. 11678-11698, 2018.

MARTÍNEZ-LAVANCHY, P. *et al.* Antibiotic resistance threats in the agriculture-environment-human interface: assessing progress in the one health approach. **Science of The Total Environment**, v. 733, p. 139357, 2020.

MARTINS, R. J. E.; PEIXOTO, C. S. A.; JESUS, F. M. C. **Contaminantes emergentes em efluentes hospitalares e em ETARs**. Iguatu: Quipá, 2019. Disponível em: <https://educapes.capes.gov.br/bitstream/capes/642964/2/LIVRO%20Contaminantes%20emergentes%20em%20efluentes%20hospitalares%20e%20em%20ETARs%20.pdf>. Acesso: 14 jan 2023.

MASSAROLI, C. R. **Síntese e Caracterização de TiO₂ e aplicação na degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo BF-4G**. 2019. 49 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/24288/1/PB_DAQUI_2019_1_5.pdf. Acesso em: 10 abr. 2022.

MCMURRY, J. **Química orgânica**. 9. ed. Stamford: Cengage Learning, 2016.

MEDEIROS, A. Aspectos regulatórios de contaminantes prioritários em efluentes - uma análise crítica de fármacos de preocupação emergente. **Sustenere**, v. 1, n. 1, p. 21-34, 2022. Disponível em: <https://www.sustenere.co/index.php/rica/article/view/7810>. Acesso em: 03 jan. 2022.

MICHAELSEN, A. *et al.* Estudo da reação fotocatalítica na degradação de compostos fenólicos em efluente. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 12, p. 31352–31359, 2019. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/5494>. Acesso em: 21 mar. 2023.

MILTON, J. B. *et al.* Water availability and quality: a global perspective. **Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 10, p. 5832-5842, 2020.

MOHAMED, E.; KHALIL, A. M.; OTHMAN, A. M. Electrochemical degradation of organic pollutants: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 214, p. 98-114, 2018.

MOHAPATRA, S. *et al.* Advanced oxidation processes for the removal of pollutants from water/wastewater. **Environmental Technology and Innovation**, v. 23, p. 101528, 2021.

MOMPELAT, S. **Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water**. 2012. 65 f. Thesis (Doctorate in Chemistry) - Université Paris-Est, Paris, 2012.

NASCIMENTO, A. P. A. **Primeiro triênio da Revista Vigilância Sanitária em Debate: sociedade, ciência e tecnologia - principais resultados e perspectivas**. 2022. 134 f. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária) - Fundação Oswaldo Cruz, Instituto Nacional de Controle da Qualidade em Saúde, Rio de Janeiro, 2022.

NIETO-MÁRQUEZ, A. *et al.* Current trends in electrochemical technologies for the remediation of industrial wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 121997, 2019.

OHAMA, L.; PIOTROWSKA, U.; DAROWSKA, M. Studies of photoinduced electron transfer and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. **Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences**, v. 59, n. 4, p. 395-400, 2011.

OLIVEIRA, J. B. de; SILVA, K. F. C. da; VIEIRA, E. M. Sulfonamidas como contaminantes emergentes: uma revisão sobre o estado da arte. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 4, p. 671-684, 2021.

OLIVEIRA, J. E. A. *et al.* Ozone electrochemical generation for oxidation of organic pollutants: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 121970, 2019.

OLIVEIRA, K. N. de. **Síntese, Caracterização e avaliação biológica de sulfonamidas e sulfonilidrazonas**. 2019. 133 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

OLIVEIRA, L. G. *et al.* Uma revisão do uso de processos oxidativos avançados para descoloração de águas residuais de efluentes. **Revista Processos Químicos**, v. 13, n. 26, p. 105-112, 2020.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Água potável e saneamento**. Nova York: ONU, 2021. Disponível em: <https://www.un.org/pt/sections/issues-depth/water-and-sanitation/index.html>. Acesso em: 16 abr. 2023.

ORGANIZAÇÃO PARA A COOPERAÇÃO E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO. **Quality of water resources**. Paris: OCDE, 2021. Disponível em: <https://www.oecd-ilibrary.org/sites/9789264432292-7-en/index.html?itemId=/content/component/9789264432292-7-en&mimeType=text/html>. Acesso em: 16 abr. 2023.

PARK, C. R. *et al.* Degradation of water pollutants with TiO₂ and other semiconductors: a review. **Water Science and Technology**, v. 51, n. 8, p. 169-180, 2005.

- PASSOS, A. P. **Estudo da preparação de titania nanoporosa sobre titânio por oxidação anódica**. 2014. 64 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2014.
- PAULA, A. C. S. T. **Degradação de ativos em efluentes farmacêuticos como pré-tratamento ao processo biológico**. 2019. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/16465/1/ACSTPaula.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2022.
- PAVIA, D. L.; LAMPAMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed.. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- PELIZZETTI, E.; ADDOBBATI, M.; MINELLA, M. Photocatalysis with solar light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138-139, p. 170-179, 2013.
- PENTENEL, L. S. *et al.* Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. **Science and Engineering Ethics**, v. 24, p. 2149-2184, 2018.
- PEREIRA, L. D. S. **Hormônios desreguladores endócrinos em matrizes ambientais**. 2017. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade e Conservação) - Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, 2017.
- PETERNEL, I. *et al.* Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications: a review. **Croatian Journal of Food Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 76-87, 2018.
- PETROVIC, M. *et al.* The Role of sustainable green chemistry in the design of environmentally benign pharmaceutical processes. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 18, 2021.
- PIMENTEL, D.; KRUMMEL, J. Ecology of increasing diseases: population growth and environmental degradation. **Human Ecology**, v. 46, n. 4, p. 521-527, 2018.
- PRADO, M. M.; SCHNEIDER, E. E.; SOARES, H. M. Tratamento de resíduos e efluentes através de sistemas bioeletroquímicos: uma revisão da literatura. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 377-396, 2021. Disponível em: https://portaldeperiodicos.animaeducacao.com.br/index.php/gestao_ambiental/article/view/9952. Acesso em: 12 dez. 2023.
- PRAJAPATI, Y. K.; MAHVI, A. H. Comparison of electrochemical degradation and adsorption processes for the removal of organic pollutants from wastewater: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 123647, 2020.
- RAJESHWAR, K. *et al.* Semiconductors in photocatalysis: recent insights into band gap engineering. **Nano Today**, v. 30, 2020.
- RANG, H. P. *et al.* **Farmacologia**. 8. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018.
- REZENDE, L. G. P. *et al.* Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2105-2109, 2010.

REZENDE, S. M. S. **Caracterização de semicondutores**. 3. ed. São Paulo: Edusp, 2019.

RIBEIRO, A. R. *et al.* Occurrence of sulfonamides, tetracyclines and macrolides in sediments collected from a lagoon in Minas Gerais State, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 5, p. 262, 2018.

RIBEIRO, M. C. L.; JORGE, M. P. Z.; BAPTISTA, C. M. S. Avaliação da qualidade da água de nascentes no município de Santa Maria de Jetibá – ES. *In*: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 9., 2011, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: IBEAS, 2011. p. 1-9. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2011/IX-005.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2022.

RIBEIRO, N. U. F. *et al.* Water quality of the Paraná river in a bathing resort region: a discussion on the potential impacts of secondary treated wastewater discharge. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, Rio de Janeiro, v. 25, p. 210-126, 2022.

RODRIGUES, J. A.; PEREIRA, C. M.; PEREIRA, R. C. Environmental contamination by halogenated flame retardants: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 29, p. 36626-36646, 2020.

ROH, H. S. *et al.* Occurrence, toxicity, and degradation of veterinary antibiotics: a comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, p. 122493, 2020.

ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ Nanotubes: synthesis and applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 13, p. 2904-2939, 2011.

SALES, V. M. Saneamento básico no Brasil: entre o público e o privado. **Revista da Faculdade de Direito de Campos**, v. 19, n. 2, p. 263-280, 2018.

SANDERSON, H. *et al.* Persistence and degradation of pharmaceuticals in groundwater recharge systems. **Groundwater Monitoring and Remediation**, v. 24, n. 2, p. 71-81, 2004.

SANTOS, T. S. *et al.* Plasticizers and their impact on human health: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 96, p. 109-118, 2020.

SANTOS, T. É. S. **Desenvolvimento de ânodos dimensionalmente estáveis aplicados na oxidação eletroquímica de herbicidas triazínicos**. 2018. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro Universitário Tiradentes, Maceió, 2018.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 725-759, 2006.

SCHERER, L. F.; LIMA, M. S. Poluição dos recursos hídricos: impactos e soluções. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL E SUSTENTABILIDADE, 3, 2020, Curitiba. **Anais [...]** Curitiba: IBEAS, 2020. p. 208-219.

SEKIYA, T. *et al.* Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat-treated under oxygen atmosphere. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 61, no. 8, p. 1237–1242, 2000.

SEKIYA, T. *et al.* Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat-treated under oxygen atmosphere. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 8, p. 1237-1242, 2000.

SILVA, D. D. *et al.* On the supercapacitor performance of microwave heat treated self-organized TiO₂ nanotubes: influence of the cathodic pre-treatment, water aging, and thermal oxide. **Electrochimica Acta**, v. 245, p. 165–172, 2017.

SILVA, D. D. **Proteção catódica de ligas de alumínio a partir de materiais fotossensíveis**. 2022. 74 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022. (no prelo).

SILVA, F. R. **Disponibilidade e uso da água**: aspectos legais, tecnológicos e econômicos. 2. ed. São Paulo: Atlas, 2022.

SILVA, J. F. *et al.* Impactos ambientais, toxicidade e alternativas para o controle de pragas. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 63, n. 2, p. 166-180, 2020. Disponível em: <https://periodicos.ufra.edu.br/index.php/RevistaCienciasAgrarias/article/view/7502/5855>. Acesso em: 14 abr. 2023.

SILVA, J. F. da *et al.*. Pesticidas: impactos ambientais, toxicidade e alternativas para o controle de pragas. **Revista de Ciências Agrárias**, Belém, v. 63, n. 2, p. 166-180, 2020. Disponível em: <https://periodicos.ufra.edu.br/index.php/RevistaCienciasAgrarias/article/view/7502/5855>. Acesso em: 14 abr. 2023.

SILVA, W. L. **Análise da política de distribuição e abastecimento de água em Darcinópolis (TO)**: gratuidade e benefícios para a população. 2021. 30f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geografia) - Universidade Federal do Tocantins, Darcinópolis, 2021.

SILVERSTEIN, R. M. *et al.* **Spectrometric identification of organic compounds**. 8 th. ed. Hoboken: Wiley, 2014.

SINGH, D. *et al.* Photocatalytic degradation of sulfonamide antibiotics: An overview. **Journal of Environmental Management**, v. 289, p. 112500, 2021.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. 6th. ed. [S.l.]: Brooks: Cole, 2014.

SNYDER, L. R; KIRKLAND, J. J; DOLAN, J. W. **Introduction to modern liquid chromatography**. 3th. ed. Hoboken: Wiley, 2010.

SOARES, A. F. S.; SOUZA, L. P. S. Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde. **Revista Direito Sanitário**, v. 20, n. 2, p. 119-141, 2019. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/rdisan/article/view/169658/160648>. Acesso em: 25 fev. 2022.

SOARES, G. D. **Processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes contaminados com medicamentos do tratamento de COVID-19**. 2021. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

SOLANO, M. A. S. **Estudos comparativos de processos eletroquímicos**. 2015. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SONG, Y. Y. *et al.* Amphiphilic TiO₂ nanotube arrays: an actively controllable drug delivery system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 12, p. 4230-4232, 2009.

SOUSA, K. S., *et al.* Electrochemical treatment of wastewater containing the drug doxycycline. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, p. 101979, 2021.

SOUZA, C. P. F. A. *et al.* Risco ambiental provocado por resíduos de medicamentos na cidade do Rio de Janeiro, Brasil, durante a pandemia por SARS-Cov19. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 26, n. 2, p. 535-544, 2021.

SOUZA, E. J. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de MOFs com nanotubos de TiO₂ para uso na fotodegradação de poluentes emergentes**. 2021. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

SOUZA, J. R. *et al.* A importância da qualidade da água e os seus múltiplos usos: caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil. **REDE - Revista Eletrônica do PRODEMA**, Fortaleza, v. 8, n. 1, p. 52-66, 2014. Disponível em: <http://www.revistarede.ufc.br/rede/article/view/217>. Acesso em: 13 mar. 2023.

SOUZA, K. **Degradação eletroquímica de efluentes**. 2020. 80 f. Dissertação (Mestrado em Eletroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2020.

SOUZA, R. C. *et al.* Tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar por processo oxidativo avançado: UV/H₂O₂. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n. 2, p. 189-198, 2014.

SOUZA, R. C. *et al.* Wastewater treatment of hospital laundry by advanced oxidation process: UV/H₂O₂. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, Rio de Janeiro, v. 22, p. 190929, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522019092923>. Acesso em: 03 nov. 2021.

SUN, M. *et al.* Microwave irradiation catalytic oxidation of cefalexin over hierarchically porous Cu-Fe-PANI/EG composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 112500, 2021.

SUN, Y. *et al.* Recent advances in advanced oxidation processes for wastewater treatment. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 47, n. 3, p.1800512, 2019.

SZCZYRBOWSKI, J. *et al.* Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 112, p. 261-266, 1999.

TAVARES, A. C. *et al.* Eletrocatalise na degradação eletroquímica de compostos orgânicos. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1079-1092, 2013.

TOLEDO, L. B. **Estudo de degradação de um substrato modelo por processos fotocatalíticos sensibilizados**. 2017. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação

em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/58560/R%20-%20T%20-%20LARISSA%20BACH%20TOLEDO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 08 abr. 2022.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Global Chemicals Outlook II: from legacies to innovative solutions – implementing the 2030 agenda for sustainable development**. Geneva: United Nations Environment Programme, 2019.

VETHAMONY, P.; KRISHNAKUMAR, K. Emerging trends in research on persistent organic pollutants (POPs) in the environment: Insight into the future research needs. **Marine Pollution Bulletin**, v. 150, p. 110666, 2020.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1633-1637, 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/kyNzZrh7ZSrP9Tk8X8LDrbG/?lang=pt>. Acesso em: 03 fev. 2022.

VITORETI, A. B. F. *et al.* Aplicação de dióxido de titânio em células solares. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 4, p. 1408-1417, 2017. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.sbj.org.br/rvq.sbj.org.br/pdf/v9n4a06.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2022.

VITORETI, D. *et al.* Comparison between anatase and rutile TiO₂ on the photodegradation of Congo Red dye under visible light irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1519-1524, 2017.

WANG, D. *et al.* Sulfonamides in environmental and food matrices: a review on occurrence, fate, and human exposure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, n. 19, p. 5309-5326, 2020.

WANG, L. *et al.* Sulfonamides and their resistance genes in water and sediments from urban and rural areas of Beijing, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 10, p. 12123-12132, 2021.

WANG, L.; LIU, H.; SONG, W. Photodegradation of emerging organic pollutants in water by metal-free and metal-based photocatalysts: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 928-945, 2019.

WANG, S. *et al.* Efficient removal of sulfonamide antibiotics from aqueous solution by a micro-porous magnetic covalent organic framework. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 589, p. 642-651, 2021.

WANG, W. *et al.* A review on the current advances and challenges of advanced oxidation processes in wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, 2020.

WILSON, R. *et al.* The use of sulfonamides and their derivatives in the clinical management of bacterial infections. **Antibiotics**, v. 9, n. 11, p. 799, 2020.

WOLFF, G. S. Fotocatálise heterogênea: uma revisão sobre os métodos promissores de imobilização de dióxido de titânio. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 1, n. 12, p. 113-125, 2022.

WU, F. *et al.* Insights into the mechanism of sulfonamide antibiotics degradation by Fenton-like oxidation and TiO₂ photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 16-23, 2019.

WU, J. *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 757, p. 143870, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969721015716>. Acesso em: 14 abr. 2023.

WU, L. *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂ nanotube arrays: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 9, p. 8341-8356, 2019.

WU, M. *et al.* Review on the application of TiO₂ nanotubes in environmental remediation: opportunities and challenges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, p. 122566, 2020.

XIE, W. *et al.* Occurrence, fate and potential human health risks of pharmaceuticals in water sources and related ecosystems: a review. **Environment International**, v. 152, p. 106471, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412021002075>. Acesso em: 14 abr. 2023.

XIONG, Y. *et al.* Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 17, p. 1613-1647, 2019.

YANG, Y. *et al.* Review of advanced oxidation processes for emerging contaminants removal in wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 295, 2021.

YU, Q. *et al.* Efficient degradation of volatile organic compounds by Fe-doped Ti/RuO₂ dimensionally stable anodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123809, 2021.

ZENG, Y. *et al.* Exploring the removal of sulfonamide antibiotics from wastewater by a pyrolysis-based material. **Journal of Environmental Management**, v. 259, p. 110032, 2020.

ZHANG, J. *et al.* Degradation of organic pollutants by electrochemical advanced oxidation processes: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 41-62, 2017.

ZHANG, L. *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants over TiO₂-based catalysts: a review of the fundamentals, progress and challenges. **Journal of Environmental Sciences**, v. 75, p. 8-23, 2019.

ZHANG, Y. *et al.* Treated wastewater irrigation: ecological implications and treatment technologies for emerging contaminants. **Science of The Total Environment**, v. 727, p. 138509, 2020.

ZHOU, Y. *et al.* Occurrence, fate and potential risk of emerging organic contaminants in groundwater: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 123352, 2021.
Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420305636>.
Acesso em: 14 abr. 2023.