



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

MARINEZ MARLENE DA SILVA

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA, FOTOQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA
DO CLORANFENICOL USANDO ELETRODOS DE NANOTUBOS DE TITÂNIO
AUTO DOPADO

ARAPIRACA

2023

Marinez Marlene da Silva

Degradação eletroquímica, fotoquímica e fotoeletroquímica do cloranfenicol usando eletrodos de nanotubos de titânio auto dopado

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas (UFAL) como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Del Colle

Coorientador: Dr João Paulo Tenório da Silva Santos

Arapiraca

2023



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

S586d Silva, Marinez Marlene da
Degradação eletroquímica, fotoquímica e fotoeletroquímica do cloranfenicol usando eletrodos de nanotubos de titânio auto dopado [recurso eletrônico] / Marinez Marlene da Silva. – Arapiraca, 2023.
101 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Del Colle
Coorientador: Prof. Dr. João Paulo Tenório da Silva Santos.
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) / RD- BSCA– UFAL (*Campus Arapiraca*).
Referências: f. 96-101.

1. Processos Oxidativos Avançados (POAs). 2. Contaminantes emergentes. 3. Eletrodos de NT-TiO₂. 4. Espectrofotometria UV-Vis. 5. Cromatografia líquida de alta eficiência. 5. FTIR (Análise). I. Del Colle, Vinícius. II. Santos. João Paulo Tenório da Silva. III. Título.

CDU 636

Marinez Marlene da Silva

Degradação eletroquímica, fotoquímica e fotoeletroquímica do cloranfenicol usando eletrodos de nanotubos de titânio auto dopado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Ambiente (PPGAA) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL, campus Arapiraca) como requisito para a obtenção do título de Mestre em Agricultura e Ambiente.

Data de aprovação: 23/08/2023.

Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente
gov.br VINICIUS DEL COLLE
Data: 11/10/2023 15:43:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Vinicius Del Colle
Universidade Federal de Alagoas - UFAL
Campus Arapiraca
(Orientador)

Documento assinado digitalmente
gov.br THAISSA LUCIO SILVA
Data: 14/11/2023 16:42:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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



Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
Universidade Federal de Alagoas - UFAL
Campus A. C. Simões
(Examinador)

José Santana da Silva, meu amor, que foi promovido a esposo ao decorrer dessa pesquisa. -Por tornar minha vida mais alegre e iluminada, por ser meu porto seguro nos momentos mais difíceis, pelo incentivo, companheirismo, paciência e dedicação nesses anos em que compartilhamos nossas vidas.

Marlene Severiano da Silva, minha mãe. - Por me incentivar e me apoiar na realização dos meus sonhos e por ter trabalhado muito para me proporcionar condições para que eu pudesse realizá-los, por me educar nos princípios da honestidade, honra, ética e perseverança e, sobretudo, por seu infinito amor, ternura e dedicação para comigo.

Maisa Marlene da Silva, minha irmã - Pelo incentivo e apoio ao longo dessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Meu maior agradecimento é a **DEUS**, senhor da minha vida. Por ter me proporcionando as condições necessárias para a realização deste trabalho, por me permitir a dádiva de estudar e através disso me levar para mais próximo Dele... por sempre ter me dado mais do que eu mereço!

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr Vinicius Del Colle pela acolhida, pela orientação, e confiança durante a realização deste trabalho, por ter me proporcionado viver novas experiências como pesquisadora ao incentivar minha ida a USP, e por ter intermediado meu contato com pessoas que vou levar para a vida.

Agradeço de forma especial ao Prof. Dr Adeildo Júnior de Oliveira, um dos químicos mais brilhantes que conheço, por toda a paciência, pelas discussões científicas, por ter estado sempre presente e por nunca ter medido esforços para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Dr. João Paulo Tenório da Silva Santos, meu coorientador, por partilhar seus conhecimentos científicos acerca da eletroquímica e também sua experiência de vida comigo, além de ser sempre muito solícito.

Agradeço a minha querida amiga, MSc. Milena França, que compartilhou comigo cada momento dessa caminhada. Juntas nos apoiamos, erramos e aprendemos, choramos angustiadas, mas também rimos de felicidade até chorar. Uma amizade que se iniciou na química, tinha que ser forte tal qual uma ligação iônica.

Agradeço ao Dr. Diego David por ter me recebido tão bem na USP, por ter me ensinado a síntese dos eletrodos de NT-TiO₂, por sempre ter estado disposto a me ajudar e por sua amizade.

Agradeço a todos os professores do querido PPGAA e as minhas colegas de turma (a turma das 7 mulheres) por todo o incentivo.

Agradeço à Fundação de Amparo e Pesquisa de Alagoas (FAPEL) pela bolsa concedida sob processo. E:60030.0000000156/2022.

Agradeço a todos que me ajudaram ao longo da realização deste trabalho e que não foram aqui citados. Por fim, estendo meus agradecimentos a minha banca examinadora por sua rica contribuição para a consolidação final deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi investigado a degradação do cloranfenicol, um fármaco antibiótico de preocupação emergente, a partir do emprego de técnicas fotoquímica, eletroquímica e a fotoeletroquímica. Os experimentos foram realizados em diferentes fontes de radiação e utilizando nanotubos de titânio auto dopados (NT-TiO₂) sintetizados nessa pesquisa como eletrodo de trabalho. Através de medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível constatar a obtenção nos NT-TiO₂ na fase cristalina anatase. A degradação do poluente mediante o uso de luz, eletroquímica e fotoeletroquímica foi monitorado por meio de espectrofotometria UV/Vis, que permitiu acompanhar a variação da absorbância ao longo do tempo de reação. Além disso, a concentração do poluente foi analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) que permitiu a quantificação da degradação do analito. Também foi empregado a técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) com o objetivo de avaliar a degradação em termos de modificações estruturais por meio das vibrações dos grupos funcionais característicos da molécula. Por fim, a análise de carbono orgânico total (COT) foi realizada para avaliar o grau de mineralização no processo oxidativo tido como mais eficiente. Os resultados obtidos demonstraram que se obteve uma taxa de degradação do contaminante em todas as técnicas de POAs investigadas, entretanto na fotoeletroquímica utilizando eletrodos de NT-TiO₂ e radiação solar foi observado uma maior eficiência. Essa abordagem conjunta resultou em uma redução significativa na absorbância ao longo do tempo de reação monitorada e a análise por HPLC mostrou concentração final igual a zero, indicando que a degradação do composto foi alcançada. A análise de FTIR mostrou que houve modificação estrutural da molécula padrão em cada técnica de POA analisada e deu indícios de que pode ocorrer similaridades no mecanismo de degradação do cloranfenicol via fotoquímica e eletroquímica além de evidenciar que, após a degradação fotoeletroquímica com reator de luz solar, os grupos funcionais responsáveis por a atividade biológica do poluente alvo foram desfeitos. Além disso, a análise de TOC evidenciou que, embora não tenha alcançado a mineralização completa, foi obtido uma redução expressiva do carbono orgânico total, dando evidências de que a presente pesquisa poder ser empregada para responder a problemática ambiental voltada a contaminação ambiental por meio de contaminantes de origem farmacológica classificados como emergentes.

Palavras Chave: processos oxidativos avançados; contaminantes emergentes; eletrodos de NT-TiO₂; espectrofotometria UV-Vis; cromatografia líquida de alta eficiência; FTIR.

ABSTRACT

In this work, the degradation of chloramphenicol, an antibiotic drug of emerging concern, was investigated using techniques such as photochemistry, electrochemistry, and photoelectrochemistry. The experiments were carried out in different radiation sources and using self-doped titanium nanotubes (NT-TiO₂) as electrode. Through scanning electron microscopy (SEM) measurements, it was possible to verify that NT-TiO₂ was obtained in the anatase crystalline phase. The degradation of the pollutant through the use of light, electrochemistry, and photoelectrochemistry was monitored using UV/Vis spectrophotometry, which made it possible to monitor the variation in absorbance over the reaction time. In addition, the concentration of the pollutant was analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC) which allowed the quantification of the degradation of the analyte. The technique of infrared spectroscopy (FTIR) was also used to evaluate the degradation in terms of structural modifications through the vibrations of the characteristic functional groups of the molecule. Finally, the analysis of total organic carbon (TOC) was performed to assess the degree of mineralization in the oxidative process considered to be more efficient. The obtained results demonstrated that a degradation rate of the contaminant was obtained in all the AOP techniques investigated, however in the photoelectrochemistry using NT-TiO₂ electrodes and solar radiation a greater efficiency was observed. This joint approach resulted in a significant reduction in absorbance over the time of the monitored reaction and the HPLC analysis showed a final concentration equal to zero, indicating that the degradation of the compound was achieved. The FTIR analysis showed that there was a structural modification of the standard molecule in each analyzed AOP technique and gave evidence that similarities may occur in the degradation mechanism of chloramphenicol via photochemistry and electrochemistry, in addition to showing that, after photoelectrochemical degradation with sunlight, the Functional groups responsible for the biological activity of the target pollutant were disrupted. In addition, the TOC analysis showed that, although complete mineralization was not achieved, a significant reduction in total organic carbon was obtained, providing evidence that this research can be used to respond to environmental problems focused on environmental contamination through contaminants of pharmacological origin classified as emerging.

Keywords: advanced oxidative processes; emerging contaminants; NT-TiO₂ electrodes; UV-Vis spectrophotometry; high-performance liquid chromatography; FTIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das principais rotas de entradas dos fármacos de uso humano, veterinário e de seus efluentes industriais no meio ambiente.....	18
Figura 2- Estrutura Química molecular do cloranfenicol.....	21
Figura 3- Principais rotas de entrada do cloranfenicol no meio ambiente.....	23
Figura 4 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (POA) conforme fonte de energia e constituição do meio reacional.....	27
Figura 5- Ciclo proposto por Comninellis e De Battisti (1996) para os mecanismos de reação de ânodos ativos e não-ativos.....	33
Figura 6 - Esquema do mecanismo simplificado de um processo de fotocatalise de uma espécie semicondutora.....	36
Figura 7 - Representação esquemática da estrutura de bandas de energia em (a) condutores, (b) semicondutores (c) isolantes. Ef- Nível de Fermi, Eg- energia de band gap BV- Banda de valência (espaços preenchidos); BC= banda de condução (espaços vazios).....	39
Figura 8 - Diferentes arranjos cristalinos do TiO ₂ : (a). Forma anatase, (b) forma rutilo, (c) forma brookita.....	42
Figura 9 - Representação esquemática do sistema utilizado na síntese dos Nanotubos de TiO ₂	50
Figura 10 - Reator fotoeletroquímico com solar. Célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos adaptada em um béquer (Eletrodo de Trabalho (ET), Eletrodo de referência e contra-eletrodo (CE)).....	57
Figura 11-MEV obtida para os NT-TiO ₂ sintetizados por anodização eletroquímica em meio orgânico a 70 V por 2 h. A – Visão lateral dos NT-TiO ₂ com enfoque no comprimento. B – Vista superior com foco no diâmetro internos. C – Visão da interface entre as regiões. D – Visão geral da formação dos NT-TiO ₂	61
Figura 12 - Espectro de absorbância do eletrodo de NT-TiO ₂ obtido no potencial de 70 V, com e sem a aplicação do procedimento de autodopagem.....	63
Figura 13 - Imagens do eletrodo de NT- TiO ₂ antes e após ser submetido ao procedimento de autodopagem.....	66
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos (CV) para o eletrodo antes (NTT) e após (SD-NTT) ser submetido ao processo de autodopagem.....	67
Figura 15-Espectro de absorção UV-Vis da solução aquosa de Cloranfenicol 0,16 mmol L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol 0,1 mol L ⁻¹ . Insert: estrutura molecular do cloranfenicol.....	69

Figura 16 - Espectro de absorção UV-Vis da solução aquosa de cloranfenicol a $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ao logo do tempo de 120 min de degradação fotoquímica com luz solar.....	70
Figura 17-Espectro de decaimento fotoquímico com luz UV para $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ de cloranfenicol em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $t = 120 \text{ min}$	72
Figura 18 - Espectro de decaimento eletroquímico para $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ de cloranfenicol em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e Na_2SO_4 com $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 120 \text{ min}$	74
Figura 19-Espectro de decaimento fotoeletroquímico com luz UV para $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ de cloranfenicol em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e Na_2SO_4 com $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, $t=120 \text{ min}$	77
Figura 20 - Espectro de decaimento fotoeletroquímico com luz solar para $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ de cloranfenicol em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 com $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 120 \text{ min}$	79
Figura 21-Curvas do decaimento da concentração obtidas por HPLC para as condições avaliadas.....	82
Figura 22 - Curvas cinéticas obtidas para as condições analisadas na degradação do cloranfenicol.....	84
Figura 23 – Espectros FTIR obtidos do cloranfenicol e dos extratos reacionais dos ensaios de degradação.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Programa de eluição empregado na determinação de cloranfenicol nos ensaios de degradação.....	58
Tabela 2-Valores de absorbância do Cloranfenicol a $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 para a degradação fotoquímica com luz solar com $t = 120 \text{ min}$	71
Tabela 3-Valores de absorbância do Cloranfenicol a $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 para a degradação fotoquímica com luz UV, $t=120 \text{ min}$	72
Tabela 4-Valores de Absorbância do Cloranfenicol a $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 para a degradação Eletroquímica com eletrodo de NT- TiO_2 e $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t= 120 \text{ min}$	75
Tabela 5-Valores de absorbância do Cloranfenicol a $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 para a degradação fotoeletroquímica com luz UV em $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 120 \text{ min}$	78
Tabela 6 - Valores de Absorbância do Cloranfenicol a $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 para a degradação fotoeletroquímica com luz solar em $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 120 \text{ min}$.	79
Tabela 7 - Constantes cinéticas do Cloranfenicol após 120 min de reação em função da condição de POA analisada.....	85
Tabela 8 - Dados espectrais (FTIR) e informações estruturais da molécula do cloranfenicol.	88
Tabela 9-Dados espectrais (FTIR) e informações estruturais do extrato do ensaio fotoquímico com luz UV.....	88
Tabela 10-Dados espectrais (FTIR) e informações estruturais do extrato do ensaio eletroquímico.....	90
Tabela 11-Dados espectrais (FTIR) e informações estruturais do extrato do ensaio fotoeletroquímico com luz UV.....	91
Tabela 12 - Dados espectrais (FTIR) e informações estruturais do extrato do ensaio fotoeletroquímico com luz solar.....	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1	Contaminantes emergentes: definição, ocorrência e impacto no meio ambiente..	15
2.2	Cloranfenicol.....	20
2.3.1	Fotoquímica.....	28
2.3.2	Eletroquímica.....	31
2.3.1	Fotoeletroquímica.....	35
2.4	Materiais semicondutores e suas propriedades físico-químicas.....	38
2.4.1	Nanotubos de dióxido de titânio (NT-TiO ₂).....	41
3	OBJETIVOS.....	46
3.1	Geral.....	46
3.2	Específicos.....	46
4	METODOLOGIA.....	47
4.1	Considerações gerais.....	47
4.2	Reagentes.....	47
4.3	Síntese dos nanotubos de TiO₂.....	48
4.3.1	Pré-condicionamento das placas de Ti para a anodização.....	48
4.3.2	Procedimento de anodização dos NT-TiO ₂	49
4.3.3	Tratamento térmico dos nanatubos de TiO ₂	51
4.3.4	Tratamento de auto-dopagem dos nanotubos de TiO ₂	52
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
4.3.6	Caracterização das propriedades ópticas dos NT-TiO ₂ por UV-Vis.....	52
4.3.5	Caracterização Eletroquímica.....	53
4.5	Preparo da solução de Cloranfenicol.....	53
4.6	Degradação do cloranfenicol.....	54
4.6.1	Degradação fotoquímica com reator de Luz UV.....	54
4.6.2	Degradação fotoquímica com fonte simulando a “luz solar”.....	54
4.6.3	Degradação eletroquímica.....	55
4.6.4	Degradação fotoeletroquímica.....	56
4.5	Quantificação da degradação do cloranfenicol por HPLC.....	57
4.6	Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	58
4.7	Determinação do carbono orgânico total (TOC).....	59

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1	Considerações gerais.....	60
5.2	Caracterização estrutural, morfológica e óptica do eletrodo de nanotubos de TiO₂ sintetizados.....	60
5.2.1	Caracterização morfológica.....	60
5.2.2	Análise das propriedades ópticas do NT-TiO ₂ por espectrofotometria no UV-Vis.....	63
5.2.2	Auto dopagem eletroquímica dos eletrodos de nanotubos de TiO ₂	66
5.2.3	Caracterização do perfil padrão do eletrodo por voltametria cíclica (VC).....	67
5.3	Degradação do cloranfenicol.....	68
5.3.1	Determinação da curva de máxima absorbância para monitoramento da degradação no UV-Vis.....	68
5.3.2	Degradação fotoquímica do cloranfenicol.....	70
5.3.2.1	Fotoquímica com simulador de luz solar.....	70
5.3.2.2	Fotoquímica com simulador de luz UV.....	71
5.3.3	Degradação eletroquímica.....	74
5.3.4.2	Fotoeletroquímica com simulador de luz solar.....	78
5.4	Quantificação da degradação do cloranfenicol por HPLC.....	81
5.5	Determinação da cinética de degradação do cloranfenicol.....	84
5.6	Acompanhamento da degradação do cloranfenicol por FTIR.....	85
5.7	Determinação da mineralização por carbono orgânico total (TOC).....	92
6	CONCLUSÕES.....	93
	REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a presença de contaminantes de preocupação emergente (CPE) no meio ambiente tem sido crescente, uma vez que apresentam riscos tóxicos reais a diferentes matrizes ambientais, tais como água e solo, as quais são essenciais para preservação e manutenção da vida; também estão diretamente relacionados ao agravamento da poluição ambiental, que traz consigo uma série de consequências negativas, não só no âmbito ecossistêmico, mas estendendo-se também ao social e ao econômico (CHARGAS; MANGAS; SILVA, 2022).

Os CPE englobam substâncias empregadas em diferentes situações cotidianas, como produtos de higiene pessoal, fármacos e pesticidas, e que podem ser encontrados em efluentes domésticos, industriais e hospitalares. Especificamente no Brasil, devido ao seu elevado consumo, e por serem lançados no ambiente em grandes quantidades, os fármacos destacam-se como a segunda classe de CPE mais estudada do país, ficando atrás apenas dos pesticidas (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Dentre os fármacos, a classe dos antibióticos é a que apresenta maior preocupação pelo fato de possuírem propriedades químicas específicas que dificultam sua degradação no meio ambiente, onde ficam acumulados, impactando negativamente o crescimento e a reprodução dos organismos; somado a isso, as tecnologias tradicionais adotadas pelas estações de tratamento, mostram-se ineficientes para a eliminação da referida classe, além de possuírem custo-benefício alto e, na maioria das vezes, resultarem em um produto de degradação com potencial mais tóxico que o composto inicial (CHARGAS; MANGAS; SILVA, 2022).

Por conta do problema relacionado a degradação ineficiente dos contaminantes emergentes por meio da abordagem convencional adotada pelas estações de tratamento de água e esgoto, uma grande quantidade de pesquisas vem sendo desenvolvida com o intuito de desenvolver ou otimizar formas de tratamentos que sejam mais eficientes do que as tradicionais. Neste sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo bastantes estudados como um potencial alternativo ou complementar para o tratamento convencional de efluentes, além de ser considerado como uma tecnologia limpa (KANAKARAJU, GLASS E OELGEMÖLLER, 2018).

Tais processos caracterizam-se pela geração de radicais que agem como espécies fortemente oxidativas, em especial o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que é uma espécie altamente reativa e pouco seletiva, o que faz com que ele possa atuar na oxidação de uma ampla série de

poluentes. Dentre as diversas técnicas de POAs conhecidas, destacam-se a fotoquímica, a eletroquímica e a fotoeletroquímica que apresentam rápidas taxas de degradação e alta eficiência de degradação. (MOREIRA, 2017; DANG *et al.*, 2023).

A degradação fotoquímica, quando em condições ótimas de reação, apresenta a possibilidade de mineralização do contaminante, e como pode-se utilizar diferentes fontes de radiação, como a própria luz solar, apresenta baixo custo efetivo (GE *et al.*, 2015)

A abordagem eletroquímica caracteriza-se pela imposição de correntes ou potencial elétrico ao sistema de tratamento de efluentes, onde a degradação do contaminante de interesse pode ocorrer de forma direta, em que a troca de elétrons ocorre diretamente na superfície do eletrodo, ou indireta, onde ocorre a eletrogeração de espécies oxidativas capazes de degradar o contaminante, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (HUITLLE-MARTÍN; FERRO, 2006); nesta técnica, o principal reagente é o elétron, que é considerado versátil, eficiente, econômico e limpo (BACARRO; GUTZ, 2018).

É válido destacar que, ao utilizar a eletroquímica como técnica para a degradação de poluentes orgânicos, um dos fatores mais importantes é o material de eletrodo empregado, poisé na superfície dos eletrodos que ocorrem as reações de degradação (via direta) ou geração de espécies oxidantes que degradam os PPEs no seio da solução (via indireta), sendo, portanto, um parâmetro de extrema importância na avaliação da eficiência da abordagem eletroquímica (CHEN; DAI, 2015). Por tal razão, a busca por eletrodos que apresentem alta eficiência com relação a capacidade de degradação do composto orgânico é de grande interesse.

Nesse sentido, os eletrodos de nanotubos de titânio autodopados (NT-TiO₂) vêm sendo considerados como um material anódico promissor na oxidação eletroquímica por apresentar excelente desempenho eletrocatalítico, suas propriedades eletrocatalíticas estão diretamente relacionadas a composição química, a estrutura eletrônica e cristalina assim como também a morfologia das camadas de óxidos formadas no processo de síntese do referido ânodo. (PALMAS *et al.* 2012; CORTTINEAU *et al.*, 2013; BEZERRA, 2022, SCHWARZE *et al.*, 2023).

A fotoeletroquímica, por caracterizar-se pela combinação dos processos foto e eletroquímico, pode apresentar resultados positivos em relação à velocidade e a potencialidade de degradação quando comparadas as taxas de degradação dos processos individuais (DANG *et al.*, 2023).

Um exemplo de fármaco antibiótico é o Cloranfenicol (C₁₁H₁₂C₂N₂) que, devido apresentar um amplo espectro de atividade, foi intensamente utilizado na medicina humana e

veterinária e, por isso, há evidências de sua alta ocorrência no ambiental que apresentam efeito tóxico de riscos associados a saúde consideravelmente grande (XINLU *et al.*, 2021). Assim, neste trabalho sua degradação foi investigada por meio (i) fotoquímica na qual foi utilizado diferentes fontes de radiação, por meio da (ii) eletroquímica onde foi utilizado o NT-TiO₂ como eletrodo de trabalho, o qual foi sintetizado neste estudo, e por meio da (iii) fotoeletroquímica também em diferentes fontes de radiação.

Para monitorar a degradação do composto alvo foi feito o uso da espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR) e cromatografia de alta eficiência (HPLC) além de ser feito uma estimativa de sua mineralização por meio do carbônico orgânico total (TOC).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Contaminantes emergentes: definição, ocorrência e impacto no meio ambiente

Contaminantes de preocupação emergentes (CPE) podem ser definidos como substâncias químicas que apresentam potencial tóxico à saúde humana e ambiental, cuja frequência de detecção de sua presença no ambiente tem sido cada vez mais comum (MONTAGNER *et al.*, 2017). Esse tipo de contaminante não diz respeito necessariamente à novas substâncias químicas produzidas; eles também englobam substâncias ou produtos químicos que já se encontram empregados nos diversos setores do meio social (SILVA, 2022). Por serem detectados em praticamente todos os países do mundo, independentemente do poder econômico, os contaminantes emergentes são um assunto de preocupação global (DAS CHARGAS; MANGAS; SILVA, 2022).

É cabível salientar que o termo “emergente”, de acordo com Marty; Moreira e Gonçalves (2013), está relacionado à preocupação que tais substâncias têm mostrado quanto aos impactos negativos reais e potenciais que podem apresentar tanto para a saúde humana quanto para a saúde do meio ambiente, mesmo quando estão presentes em pequenas quantidades, na ordem de ng L^{-1} . Mais recentemente em uma revisão de literatura publicada por Chargas; Mangas e Silva (2022), os autores apontam uma falta de dados sobre os efeitos nocivos e a carência de estudos sobre os efeitos tóxicos reais que os CPEs podem causar.

De acordo com Montagner *et al.* (2017), os contaminantes emergentes podem ser classificados em duas grandes classes: (i) os de origem natural e os (ii) de origem antrópica. Os da primeira classe referem-se a microrganismos, hormônios endógenos e a determinadas toxinas de diferentes espécies de plantas ou algas; enquanto que os da segunda classe, apresentam-se como produto da ação humana, incluindo os fármacos, produtos de higiene pessoal, cosméticos e aqueles oriundos das atividades agropecuárias, como os defensivos agrícolas. Dentre as substâncias químicas de maior preocupação ambiental, destacam-se os fármacos e os pesticidas (BRACO *et al.*, 2021; RIBAS, 2021).

A literatura aponta que a principal fonte de entrada dos contaminantes emergentes no ambiente ocorre através das estações de tratamento de água residuais pelo fato de que, em muitos casos, nessas estações o tratamento não é feito de maneira apropriada e a remoção final dos resíduos ocorre de forma ineficaz, o que, por consequência, contribui para o lançamento das substâncias contaminantes em corpos hídricos, sendo as águas superficiais e as subterrâneas seu principal destino (SILVA *et al.*, 2016). É válido destacar que, na maioria

das vezes, as águas onde estão os efluentes presentes tratados ou não, compõem os mananciais que são utilizados como fontes para o abastecimento público.

A grande preocupação a respeito dos contaminantes emergentes está atrelada a falta de regulamentação para o estabelecimento de limites nos valores de concentrações para a presença dos referidos compostos no ambiente. Nesse contexto, segundo Manahan (2016, p.16), a concentração é justamente o parâmetro que define uma substância como poluente e o distingue como contaminante, nas palavras do autor:

Um poluente é uma substância presente em concentrações maiores que a natural, resultado da atividade humana que tem um efeito final nocivo no ambiente ou em algo de valor nele. Os contaminantes, que não são classificados como poluentes a menos que tenham algum efeito prejudicial, causam desvios na composição normal de um ambiente (MANAHAN, 2016, p.16).

Com base na definição apresentada e de acordo com Das Chargas; Mangas e Silva (2022), para que um contaminante seja devidamente assistido por uma regulamentação, faz-se antes necessário que tenha sido desenvolvido uma quantidade considerável de estudos sobre sua respectiva toxicidade e ecotoxicidade, sua fonte e seu principal destino no meio ambiente, assim como a avaliação de risco à saúde humana e à biota.

No Brasil, a legislação em vigor que enquadra tais contaminantes é a portaria do Ministério da Saúde (MS) nº2914/2011, que aborda sobre padrões de potabilidade da água para o consumo humano, a resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que atende aos padrões de classificação de qualidade de corpos de água potável de matriz superficial e a resolução 396/2008, também do CONAMA, que regulamenta a qualidade de água potável subterrânea. Embora as referidas resoluções sejam relativas ao lançamento de efluentes como metais, solventes, agrotóxicos, pesticidas e contaminantes microbiológico, elas estão mais direcionadas a parâmetros físico-químicos de efluentes, não dispondo sobre valores limites de concentrações (BOGER *et al.*, 2015).

Uma observação que merece destaque com relação as regulamentações do MS e do CONAMA mencionadas é que as mesmas contemplam um total de menos de 90 espécies químicas, valor muito pequeno quando comparado aos milhares de compostos que recebem a classificação de CPE. Desse total de 90 espécies, uma porcentagem de aproximadamente 30% é referente a classe dos pesticidas (CHARGAS; MANGAS e SILVA, 2022). Um outro problema das regulamentações brasileiras é que, devido à falta de estudos, também há a falta de políticas públicas voltadas para a área e, por isso, os valores máximos para concentração

permitidos são com base em regulamentações internacionais, o que é um fator preocupante visto que cada país tem sua própria realidade econômica assim como densidade populacional e atividade industrial, o que impacta diretamente no uso de um determinado produto em detrimento a outro (CHARGAS; MANGAS e SILVA, 2022).

Neste contexto fica claro que, embora haja uma preocupação com os contaminantes emergentes no país, ainda não há uma lei ou legislação específica que vise a identificação, a regulamentação e, como consequência, a implementação de ações para minimizar a poluição ocasionada por essas substâncias; gerando, portanto, uma problemática a ser estudada.

A nível global, dentre as classes de CPE aqui já mencionadas, os fármacos destacam-se como uma das classes mais estudada. Outra classe de CPE de preocupação mundial são os pesticidas (MONTAGNER *et al.*, 2017).

Especificamente no Brasil, devido ao fato do país ser considerado como um dos maiores consumidores de pesticidas do mundo em razão da sua intensa atividade agropecuária, os pesticidas destacam-se como a primeira classe de contaminantes mais estudada no país (FARTO *et al.*, 2021).

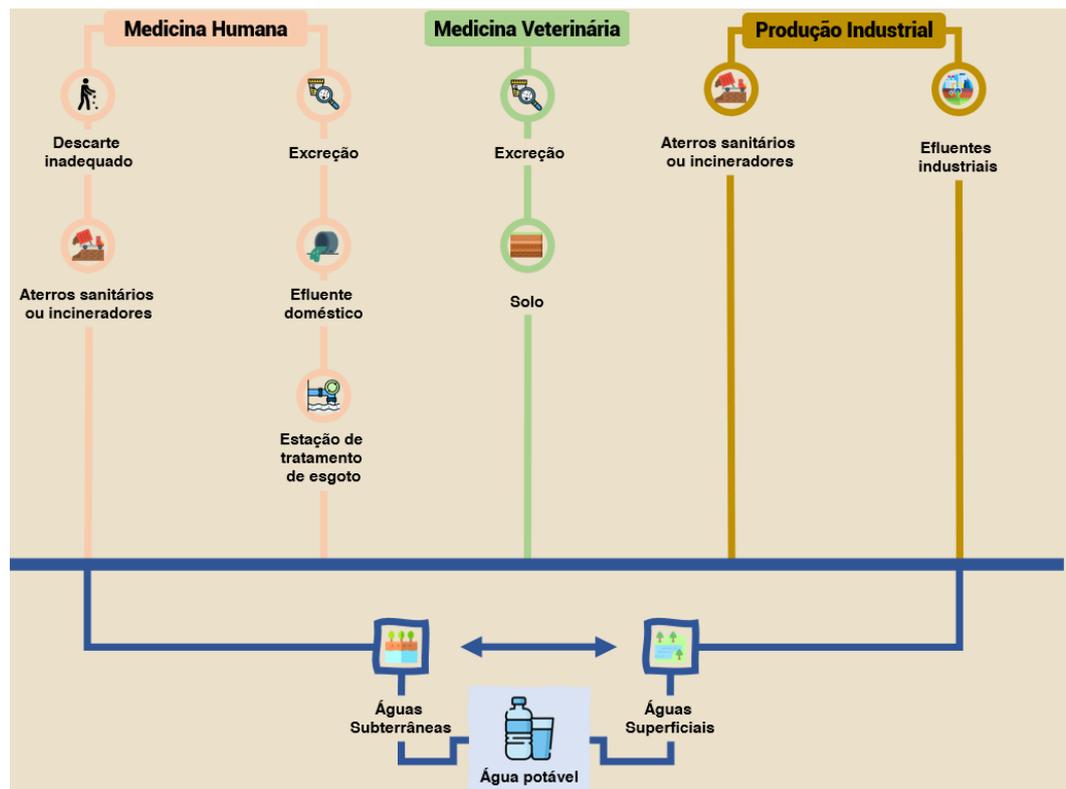
De acordo com dados dispostos pelo Ministério de Agricultura, no ano de 2019, o Brasil bateu recorde em aprovar quatrocentos e setenta e quatro novos agrotóxicos (MAPA, 2019), esse número gera preocupação em relação ao aumento da quantidade dessas substâncias em diferentes matrizes ambientais haja vista que, embora ainda não seja conclusivo os efeitos nocivos por esses contaminantes em um período de curto prazo, é sabido que, no geral, as substâncias usadas como pesticidas podem ser extremamente tóxicas, mutagênicas, cancerígenas e perturbadores endócrinos, além de serem persistentes e não biodegradáveis (PEREIRA, 2015); o que faz com que essas substâncias apresentem elevado risco ao meio ambiente em longo prazo.

Ocupando o segundo lugar no ranque dos grupos de CPEs mais estudados no Brasil, está a classe dos fármacos (FARTO *et al.*, 2021). Trabalhos desenvolvidos e dispostos na literatura apontam que a principal entrada dessas substâncias meio ambiente, seja de uso humano ou veterinário, ocorre via rede de esgoto devido ao descarte inapropriado ou por meio de excreções de seus metabólitos, que, ao serem lançados no meio ambiente, também podem causar efeitos nocivos à saúde humana e ambiental (MONTAGNER *et al.*, 2017; RIBAS, 2021; FARTO *et al.*, 2021).

Na Figura 1, encontra-se uma representação esquemática das possíveis rotas de entrada dos fármacos em seus diferentes usos no meio ambiente onde é possível observar que, devido estar presentes em diversos meios ambientais, como solo ou animais, podem ser

facilmente transferidos para os humanos através do consumo direto de água ou de forma indireta, por meio da ingestão de alimentos contaminados sendo, portanto, passíveis de bioacumulação (MONTAGNER *et al.*, 2017).

Figura 1 - Representação esquemática das principais rotas de entradas dos fármacos de uso humano, veterinário e de seus efluentes industriais no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de Branco (2020).

Um agravante para a entrada dessas substâncias no meio ambiente é o seu uso desenfreado sem a devida prescrição médica. Por terem efeitos biológicos, os fármacos podem ser persistentes e lipofílicos o que lhes confere a possibilidade de serem também bioacumulados (FONSECA e ANDRADE, 2022).

Os antibióticos representam elevado risco, pois, estudos já comprovaram que a sua exposição crônica desencadeia o aumento da quantidade de bactérias resistentes, além de causar a destruição e/ou a mutação de células, o que afeta diretamente o equilíbrio natural dos ambientes aquáticos (ARAÚJO *et al.*, 2010). É válido destacar que o termo antibiótico é utilizado para fazer referência a qualquer agente que atue contra a atividade biológica de organismos vivos e refere-se especificamente às substâncias antibacterianas, antifúngicas e antiparasitárias (GUIMARÃES, MOMESSO; PUPO, 2010).

De acordo com a literatura, estima-se que o consumo anual de antibióticos no mundo está entre a faixa de 100.000 a 200.000 toneladas e, além do amplo uso humano, esses compostos também são intensamente utilizados na medicina veterinária para a promoção do crescimento na produção avícola, de gados, porcos e peixes, podendo, desta forma, contaminar o solo e as águas tanto do subsolo quanto as superficiais (CHEN *et al.*, 2018; XIN; HUANG; ZHANG, 2021).

Devido ao intenso e amplo uso, e em decorrências dos efeitos mencionados, os antibióticos receberam papel de destaque pela Organização Mundial de Saúde (OMS) que em 2016 emitiu um alerta convocando países de todo o mundo para participarem em ações que objetivassem a minimização dos efeitos da resistência bacteriana aos antibióticos, fosse através de inovações e investimentos em pesquisas ou por meio do desenvolvimento de novos fármacos antibióticos, vacinas ou ferramentas de diagnóstico (MONTAGNER *et al.*, 2017).

A poluição advinda desses contaminantes emergentes ocorre porque tais substâncias apresentam determinadas propriedades físico-químicas, tais como volatilidade e lipofilicidade que, ao serem lançados no ambiente, são amplamente distribuídas por um longo período de tempo, podendo adquirir a capacidade de persistência e resistência (GUIMARÃES, MOMESSO; PUPO, 2010).

As referidas propriedades conferem aos contaminantes um caráter altamente estável e por isso persistem no ambiente, podendo resistir aos tratamentos convencionais adotados pelas estações de tratamentos de esgoto (ETE), como os tratamentos físicos e químicos, tais como adsorção de carvão ativado e incineração, por exemplo, e aos tratamentos biológicos (XIAO, 2021).

De modo geral, o tratamento via adsorção por carvão ativado configura-se apenas na transferência do composto da fase aquosa para a sólida, a qual depende das propriedades físico-químicas e das interações eletrostáticas do contaminante sendo, por isso, necessário um tratamento posterior para que se alcance uma eliminação eficiente do composto residual. A incineração apresenta custo efetivo muito elevado haja vista que necessita de uma considerável quantidade de energia, o que não é interessante visto que na química, custo e benefício tem que estarem em equilíbrio, além disso, o referido tratamento dá possibilidades para que ocorra a formação de subprodutos de oxidação incompleta tóxicos, como furanos (PRADO *et al.*, 2010).

O tratamento biológico, embora apresente baixo custo, tornando-se, por este aspecto, interessante, demanda de um levado tempo de reação, necessita da utilização de uma considerável área e oferece apenas a possibilidade de remoção parcial das substâncias tóxicas

ou não-biodegradáveis, o que contribui para a bioacumulação do composto visto que pode produzir moléculas biorrefratárias tóxicas (SIRÉS *et al.*, 2014).

Persistência e bioacumulação em organismos vivos são as duas capacidades que fazem dos fármacos antibióticos, moléculas de elevada potência de efeitos negativos à saúde humana ou a biota (GUIMARÃES, MOMESSO; PUPO, 2010).

Montagner *et al.* (2017) destacam que muitos desses efeitos negativos estão relacionados à exposição crônica a esses compostos encontrados em concentrações na faixa de nanograma (ng) a picograma por litro (pg/L), principalmente em matrizes aquáticas. Essas baixas concentrações são responsáveis por tornar a análise de avaliações de risco anteriormente mencionadas, tanto para a preservação da saúde humana quanto para a saúde ambiental, uma atividade ainda muito complexa.

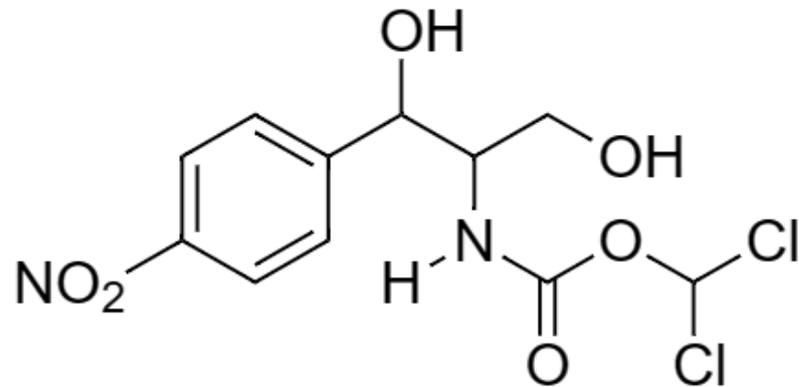
Um exemplo de antibiótico muito conhecido por apresentar amplo espectro antibacteriano que tem vasta utilização tanto na medicina humana quanto veterinária, tanto pela eficiência comprovada quanto pela facilidade de aquisição devido apresentar baixo custo é o cloranfenicol, o qual vem causando preocupação emergente por ser detectado e várias matrizes ambientais apresentar resistência aos processos de degradação convencionais citados (LI *et al.*, 2023).

2.2 Cloranfenicol

O Cloranfenicol possui fórmula molecular $C_{11}H_{12}C_2N_2$ e nome químico IUPAC 2,2-dicloro-N-((1R, 2R) -1,3-diidroxil-1-(4-nitrofenil) propan-2-il) acetamida, é classificado como um fármaco antibiótico de origem natural sendo que, para uso comercial, é sintetizado quimicamente (BERENDSEN *et al.*, 2010). É empregado para o tratamento de um amplo espectro bacteriano pelo fato de apresentar atividade tanto contra bactérias gram-positivas e gram-negativas.

Por apresentar alta eficiência no tratamento de uma ampla gama de doenças infecciosas, além de baixo custo e fácil acessibilidade, o referido fármaco antibiótico possui extenso uso na medicina humana e veterinária em tudo o mundo desde o ano de 1950. De acordo com Li *et al.* (2023), cerca de 2,07 toneladas por ano de cloranfenicol são descarregados na bacia do rio Yantze. Esse dado, embora seja específico da China, permite uma estimativa da significativa quantidade de liberação do composto no meio ambiente.

Figura 2- Estrutura química molecular do cloranfenicol



Fonte: A autora (2023).

O cloranfenicol é classificado como um composto lipossolúvel, o que faz com que ele possa se difundir através da membrana celular e formar ligações reversíveis com subunidades proteicas dos ribossomos das células procariontes, o que, por consequência, evita a transferência de aminoácidos das cadeias peptídicas em formação, inibindo a síntese proteica (GUIMARÃES, MOMESSO; PUPO, 2010; BITTENCOURT, 2017). Em outras palavras, o cloranfenicol exerce seu mecanismo de ação por meio da inibição da síntese proteica em microrganismos.

Especificamente na medicina humana, o Cloranfenicol é empregado para o tratamento da conjuntivite aguda, meningite bacteriana e febre tifoide; na medicina veterinária, o mesmo é administrado principalmente na produção de bovinos, suínos, camarões, abelhas, dentre outros (FALYOUNA *et al.*, 2022). Estudos evidenciam que, quando administrado de forma correta para as referidas infecções, seu uso não oferece efeitos tóxicos. No entanto, foi constatado que o uso do fármaco sem a devida prescrição médica ou veterinária, se for o caso, causa o desenvolvimento de sérios efeitos colaterais como, por exemplo, anemia plasmática; insuficiência e transtorno da medula óssea, além de estudos comprovarem que o referido antibiótico apresenta propriedades cancerígenas, fato que culminou para a proibição do seu uso em animais pela União Europeia em 1994 e outros países como Austrália, Canadá, China e UA (BERENDSEN *et al.*, 2010).

Embora tenha sido proibido, o cloranfenicol ainda é muito utilizado em todo o mundo, principalmente nos países em desenvolvimento devido ao fato de ser um antibiótico de amplo espectro e financeiramente barato (FALYOUNA *et al.*, 2022). Como consequência do uso proibido, a presença do referido composto tem sido detectado em diferentes tipos de corpos d'água.

Com relação as vias de entrada do cloranfenicol no meio ambiente, Falyouna *et al.* (2022) relatam em uma recente e abrangente revisão de literatura que trata especificamente do estado da arte de técnicas empregadas para a remoção do referido composto da água que o mesmo pode ser liberado no meio ambiente por meio de várias rotas distintas sendo que, são as Estações de Tratamento (ETEs) a principal fonte antropogênica para a entrada do composto em muitos ecossistemas aquáticos visto que, na medicina humana, após ser administrado, cerca de 5 a 10% do antibiótico não é absorvido pelo organismo e é excretado com seus metabólicos através de fezes e/ ou urina diretamente para as redes de esgoto sendo posteriormente levados para as ETEs que, por sua vez, não apresenta uma remoção satisfatória do composto pelo fato do mesmo ser estável e altamente resistente à degradação.

Desta forma, o composto não removido, permanece presente em meio aos efluentes tratados pelas ETEs e será lançado aos corpos d'água mais próximos, como rios ou lagos, podendo atingir água subterrâneas, superficiais e residuais além dos recursos de água potável (MACHADO *et al.*, 2020).

Trabalhos relatam que o cloranfenicol foi detectado em concentrações na ordem de ng/L a µg/L em água superficial em fontes de água potável em Xangai, cidade situada na China na concentração específica de 28, 4 ng/L. O antibiótico também foi encontrado nas concentrações de ng/L em águas subterrâneas da Holanda, em águas residuais domésticas no Quênia (60 ng/L) e em efluentes de estações de tratamento de água residuais na Alemanha (0, 56 µg/L) (LI *et al.*, 2019). No Brasil foi detectado a ocorrência do cloranfenicol em amostras de leite pasteurizado que eram comercializados no Estado do Paraná em concentrações que variava de 156, 6 a 402,4 ng/L (OLIVEIRA; BRANDO; MACHINSKI JUNIOR, 2007). Tais dados evidenciam que, apesar de proibido, o cloranfenicol é ainda muito utilizado.

Na Figura 3, encontra-se uma representação das principais vias de entrada no cloranfenicol no meio ambiente mapeadas por Falyouna *et al.* (2022).

Figura 3- Principais rotas de entrada do cloranfenicol no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de Falyouna *et al.* (2022).

De acordo com o mapeamento feito por Falyouna *et al.* (2022), o cloranfenicol é também utilizado na agricultura, podendo ser acumulado no solo e eventualmente ser absorvidos pelas plantas que servem de alimento a animais que são utilizados na alimentação da dieta humana (como vacas, ovelhas ou suínos), onde o composto também pode se acumular com passar do tempo. Como consequência, o cloranfenicol presente nas plantas podem ser transferidos para os animais que, por conseguinte, será transferido ao ser humano, formando uma rede de contaminação sem fim.

Ainda de acordo com Falyouna e colaboradores (2022), além da preocupação com os efeitos colaterais já mencionados que a presença do cloranfenicol pode causar, foi comprovado recentemente que a sua ocorrência de forma persistente em um determinado ambiente, como os citados, pode causar alteração negativa a comunidade microbiana e já foi comprovado que pode também viabilizar o crescimento da bactéria *Staphylococcus Aureus* (AMRs) cuja qual pode causar infecções fatais. A AMRs é responsável por aproximadamente 700 mortes anuais e a previsão é que esse número aumente para a casa dos 10 milhões até o ano de 2050, com a entrada intensa dos antibióticos no meio ambiente (FALYOUNA *et al.*, 2022).

Em um trabalho desenvolvido no Brasil por Machado *et al.* (2020), onde fizeram a detecção e quantificação de bactérias resistentes aos antibióticos ampicilina e cloranfenicol

em estações de tratamento de esgoto doméstico localizadas na Região Metropolitana de Belo Horizonte utilizando sistemas de lodos ativos convencionais, os autores detectaram e isolaram 21 cepas de bactérias resistentes ao cloranfenicol e desse total, 16 (76%) foram identificadas como pertencentes a família Enterobacteriaceae as quais são bacilos gram-negativas que podem causar infecções nas vias urinárias e na circulação sanguínea.

Devido ao grande consumo do cloranfenicol, sua diversidade na forma de utilização e por ter variadas fontes de geração de resíduos dentro do meio social, o estudo da degradação desse composto torna-se imprescindível. Nesse contexto, inúmeras tecnologias já foram utilizadas com o intuito de alcançar uma remoção efetiva do cloranfenicol presente em corpos de água contaminados como, por exemplo, a biodegradação, tratamento químico, adsorção ou a incineração do efluente (PRADO *et al.*, 2010). Todas essas técnicas já foram anteriormente mencionadas no item 2.1, entretanto aqui é válido ressaltar que a eficiência de cada técnica é diretamente dependente da composição do composto orgânico e, como já mencionado, o cloranfenicol é muito resistente.

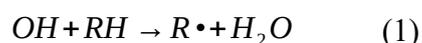
Diante das limitações mencionadas nos tratamentos tidos como usuais, abre-se um precedente para a busca por técnicas não convencionais para a degradação do cloranfenicol e nesse contexto, destaca-se os Processos oxidativos avançados (POAs) que, por fundamenta-se na produção de intermediários altamente reativos oferece grande possibilidade de se atingir a oxidação completa ou a mineralização do contaminante orgânico em dióxido de carbono ou água (MENG *et al.*, 2021).

Além disso, a eficiência da degradação é diretamente dependente das condições estudadas, como a concentração inicial do analito, a potencial da lâmpada utilizada, para o caso da fotoquímica, e o material e o tipo de eletrodo utilizado assim como sua morfologia e sua atividade fotocatalítica, para a oxidação eletroquímica. (SIRÉS *et al.*, 2014). Como estes parâmetros são controláveis, é possível alcançar condições ótimas de reação.

2.3 Processos oxidativos avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) podem ser classificados como processos físico-químicos que englobam uma série de tecnologia capazes de produzir, *in situ*, espécies químicas transitórias, em especial o radical $\bullet\text{OH}$, que é considerado uma espécie altamente reativa e pouco seletiva, podendo atuar na oxidação química de uma ampla série de substâncias orgânicas, inclusive as recalcitrantes (MORREIRA, 2017; URBANO, 2017.; MANSOURI *et al.*, 2021).

Os radicais $\bullet\text{OH}$, por serem ativos e possuírem baixa seletividade de ataque, podem reagir rapidamente e de diferentes formas, a depender da estrutura do composto, com moléculas orgânicas. O ataque dos radicais $\bullet\text{OH}$, pode ser por meio da abstração do átomo de hidrogênio, que ocorre normalmente em hidrocarbonetos alifáticos (Equação 1), por adição eletrofílica em compostos contendo instaurações e em anéis aromáticos (Equação 2), através de transferências eletrônicas, para os casos onde as duas outras formas não são possíveis, como em hidrocarbonetos clorados (Equação 3) e ainda via reações radical-radical (Equação 4) (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



Como é possível observar nas equações representadas acima, em qualquer uma das formas de ataque, quando em condições ótimas de reação, o resultado da reação é a transformação/degradação do contaminante alvo em produtos de menor complexibilidade, o qual pode apresentar menor nível tóxico, sendo possível também alcançar a mineralização completa ou parcial do contaminante alvo em água (H_2O), gás carbônico ($\text{CO}_2(\text{g})$) ou em íons inorgânicos (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Por oferecer a possibilidade de mineralização do composto alvo, os POAs surgiram como uma metodologia alternativa para ser empregada na degradação de poluentes de preocupação emergente ao ser observado que os mesmos apresentam resistência aos métodos clássicos de degradação que são adotados pelas estações de tratamentos (ET), tais como: ultrafiltração, microfiltração, osmose reversa, adsorção com carvão ativado e a própria degradação biológica uma vez que os processos físico-químicos apenas transferem os contaminantes para outra fase, deixando-os mais concentrados; e os processos biológicos, por sua vez, em decorrência da baixa biodegradabilidade do composto alvo, apresentam pouca efetividade (ERBETTA, 2017).

Por ser possível a combinação dos POAs com determinadas formas de tratamento convencional, como os processos biológicos, possibilitando o alcance de uma maior eficiência no resultado desejado, os referidos processos oxidativos são também considerados uma alternativa complementar para o tratamento convencional de efluentes, além de ser

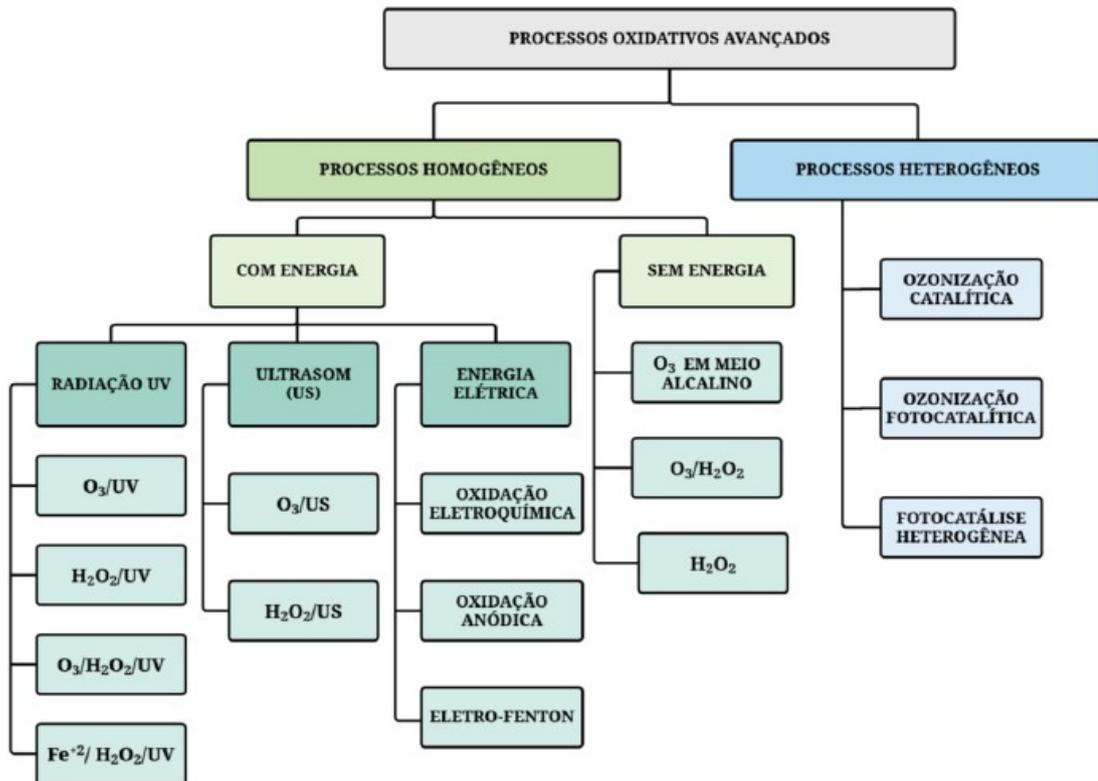
considerado uma tecnologia limpa (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; BRAGA, 2019).

Cabe ressaltar que os que faz dos POAs uma opção atraente é a possibilidade de flexibilidade na manipulação de seus parâmetros reacionais que contribui para o alcance de um custo benefício e para que seja possível sua aplicação em uma diversidade de poluentes de preocupação emergente.

É válido ressaltar que a eficiência dos POAs reside na geração de espécies oxidantes, como o radical $\bullet\text{OH}$, cujos quais são considerados como as espécies responsáveis pelo processo de oxidação/decomposição dos compostos orgânicos; sendo que o poder de oxidação do referido radical está atrelado ao fato de que ele apresenta um potencial padrão de redução 2,8 V, sendo, dentre os oxidantes conhecidos, o segundo mais forte, ficando atrás apenas do fluoreto que possui valor de potencial igual a 3,03 V (BRITTO; RANGEL, 2008; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; MANSOURI *et al.*, 2021). Além disso, de acordo com Morreira (2017), os radicais $\bullet\text{OH}$ apresentam constantes de velocidades para reações com contaminantes classificados como emergentes, sejam eles de caráter agrícola ou farmacológica, na ordem de 10^6 a $10^{10} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e um tempo de vida muito curto, estimado na ordem de nanossegundos, podendo ser, por isso, autoeliminados do sistema de tratamento de água.

Geralmente os radicais $\bullet\text{OH}$, podem ser formados a partir de reações com oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou o ozônio (O_3), entretanto, existem várias vias para a produção dos mesmos e, por isso, os POAs diferem entre si com relação aos processos oxidativos adotados em duas grandes classes: (i) sistemas homogêneos e (ii) sistemas heterogêneos. Na Figura 4 está representado esquematicamente a classificação dos diferentes tipos de POAs.

Figura 4 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados (POA) conforme fonte de energia e constituição do meio reacional



Fonte: Ferreira (2021).

Conforme apresentado na Figura 4, os sistemas homogêneos caracterizam-se pela utilização de oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e/ou ozônio (O_3), juntamente com a substância a ser degradada em um meio reacional constituído por uma única fase, podendo ter ou não a utilização de energia, a qual, por sua vez, pode ser de diferentes fontes, como a radiação ultravioleta (UV), o ultrassom ou a própria energia elétrica sendo que, em cada uma dessas fontes é possível fazer diferentes combinações nos parâmetros do meio reacional. Já nos sistemas heterogêneos, há a utilização de metais semicondutores fotossensíveis no estado sólido, que atuam como catalisadores no meio reacional que é constituído pela solução do composto alvo de degradação, resultando em um sistema bifásico (HASSEMER, 2006).

Mais recentemente, Kanakaraju, Glass e Oelgemoller (2018) propuseram uma nova classificação dos POAs quando aplicados para degradação de contaminantes recalcitrantes encontrados em matrizes aquáticas. Os autores subdividiram as abordagens dos POAs em três categorias: (i) fotoquímicos, (ii) não-fotoquímicos e (iii) híbridos, os quais seriam caracterizados, respectivamente, a depender do uso da fonte de luz a qual pode ser origem natural ou artificial, não utilização de fonte de luz e, por último, pela combinação de ambos os

sistemas anteriores. Ainda de acordo com o referido autor, os POAs de caráter híbridos podem possibilitar o alcance de altas taxas de degradação e um custo benefício mais interessante quando em comparação com os demais.

2.3.1 Fotoquímica

A abordagem fotoquímica baseia-se no estudo das reações que acontecem a partir de estados eletrônicos excitados de moléculas orgânicas, como consequência da interação destas com a radiação ultravioleta (UV). Estudos relatam que a fotólise pode ser considerada como o principal meio de eliminação natural de compostos orgânicos do meio ambiente, como o fármaco antibiótico em estudo (PAIVA, 2013).

É cabível salientar que quando se fala em radiação UV, se abrange uma faixa que compreende o intervalo entre a luz visível e os raios-X, podendo a radiação UV ser agrupada em UV- vácuo que abrange o intervalo de 100-200 nm, UVC, no intervalo de 200-800 nm, UVB, em 280-315 nm e UVA, em 315-400 nm. (BOOTHARAJ *et al.*, 2021; LIMA, 2020). A luz UV, em um desses determinados comprimentos, pode ser empregada para desencadear o início de reações químicas ou, como é objetivo neste trabalho, para alcançara degradação de compostos orgânicos, como o CPE aqui mencionado.

É válido destacar que, de acordo com inúmeros trabalhos dispostos na literatura, para que a absorção da luz ocorra por um composto, é necessário que o mesmo apresente em sua constituição molecular grupos funcionais que apresentem absorção característica na região do ultravioleta ou do visível (UV-Vis); tais grupos são denominados de cromóforos (PAIVA *et al.*, 2010). Observa-se que a maioria desses grupos contém duplas ou triplas ligações conjugadas que envolvem átomos de carbono, nitrogênios, oxigênio, por exemplo, com elétrons pi (π) desemparelhados ligados a estrutura. O agrupamento desses átomos forma grupos tais como cetonas, amidas, compostos aromáticos, aldeídos e heterocíclicos que além de conferirem funcionalidade a molécula, apresentam a possibilidade ressonância e, uma vez que a transição eletrônica é resultado da ressonância, a molécula torna-se propensa a absorver radiação UV (BERTOLD, 2017), sendo essa a primeira etapa para o processo fotoquímico.

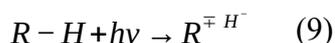
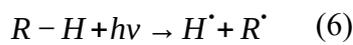
Nos processos fotoquímicos, uma molécula (R) pode absorver energia e ter um de seus elétrons que ocupam os orbitais de fronteiras promovidos de um estado eletrônico de menor energia para outro de maior energia; desta forma a molécula em questão adquire uma configuração eletrônica de maior energia e passar a ocupar um estado excitado. Essa molécula que absorveu energia através de excitações eletrônicas, pode retornar ao seu estado

fundamental por meio de processos físicos radiativos ou não radiativos ou pode sofrer reações químicas, se convertendo em uma molécula diferente da inicial (R^* , com propriedades físicas e químicas diferentes, conseqüentemente (Equação 5).



De acordo com Melo *et al.* (2009), a fotodegradação por fotólise pode acontecer por meio da absorção direta radiação solar, onde acontece uma fotólise direta, ou por meio de reações que acontecem com intermediários reativos tais como o oxigênio singlete ou radicais hidroxila, por exemplo.

Ainda de acordo com o autor, a fotólise direta caracteriza-se por ocorrer a absorção direta da radiação UV que é disponibilizada por meio da fonte de irradiação ao contaminante de interesse, o qual pode sofrer uma cisão homolítica ou heterolítica. Como consequência das rupturas homolíticas ou heterolíticas, pode ocorrer a formação de radicais livres (Equação 6 e 7) ou a formação de carbocátions (equação 8 e 9). Essas espécies formadas são extremamente reativas e, por isso, são capazes de possibilitar as reações de degradação em cadeia da própria estrutura.



A fotólise indireta, por sua vez, consiste na absorção indireta da radiação UV por espécies que estão presentes no meio aquoso como, íons nitratos, por exemplo, gerando espécies excitadas que, posteriormente, vão desencadeando na formação de espécies reativas de oxigênio singlete e radicais hidroxila que, conseqüentemente, atacam o contaminante em estudo.

Em outras palavras, no processo de fotólise direta, a taxa de degradação da reação do contaminante alvo vai depender diretamente do rendimento quântico, enquanto que no processo de fotólise indireta, a degradação do contaminante é conduzida por meio da transferência de energia ou através de reações químicas com as espécies transitórias formadas pela ação da luz (radical hidroxila e oxigênio singlete) ou pelos estados excitados na matéria orgânica em estudo que degradam o contaminante em solução (BERTOLD, 2017).

Na fotoquímica, as características do espectro de absorção dependem da estrutura molecular do composto absorvente e das interações entre esse composto e o solvente (BERTOLD, 2017) assim, dependendo das espécies químicas presentes no meio aquoso, tem

a possibilidade de ocorrer uma redução da quantidade de radiação direta absorvida pelo contaminante em estudo. Desta forma, a fotólise é dependente de parâmetros como composição do analito em estudo, temperatura e potência da fonte de radiação.

Com relação a fonte de radiação, cabe destacar que a fonte de radiação é um parâmetro de extrema importância e muito estudado nos processos que envolvem a fotoquímica visto que o gasto de energia é um fator limitante e todo processo químico precisa ter um custo benéfico acessível para ser implementado em meio a sociedade.

Nesse sentido, a utilização de simuladores de luz solar vem sendo adotado como uma alternativa para superar as limitações referentes a disponibilidade de radiação UV natural na degradação fotoquímica; tais simuladores são capazes de emitir radiação UV de alta intensidade em comprimentos de onda que estão próximos aos da radiação solar natural, permitindo que os processos fotoquímicos ocorram em condições semelhantes às da luz solar natural.

É cabível ainda salientar que o aspecto da absorção da luz em termos quantitativos de um determinado constituinte de uma dada solução é expresso por meio da lei de Lambert-Beer, (PAIVA *et al.*, 2010). de acordo com a seguinte expressão representada na Equação 10.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl \quad (10)$$

onde A refere-se a absorvância em um determinado comprimento de onda, I_0 a intensidade de luz incidindo nas células onde fica contida a amostra, C a concentração molar do soluto, l refere-se ao comprimento da célula de contenção da amostra dada em cm e ϵ refere-se a absorvância molar e refere-se a quantidade de radiação absorvida pela substância em um determinado comprimento de onda (λ).

De acordo com a referida lei, a luz absorvida por uma molécula é proporcional ao número de moléculas constituintes no composto que absorvem radiação sendo que as características de espectro de absorção são diretamente dependentes da estrutura molecular do composto orgânico e das interações que podem ocorrer entre esses compostos e o solvente (PAIVA *et al.*, 2010).

É válido destacar que, quando ocorre a utilização de catalisadores no meio reacional combinados a fonte de energia UV, tem-se uma reação de fotocatalise, que pode ser tanto uma fotocatalise homogênea quanto heterogênea, dependendo das condições do meio reacional postas acima. Entretanto, quando se utiliza a radiação UV em um sistema reacional composto

apenas pela substância de interesse, não havendo a presença de catalisadores, tem-se uma reação de degradação fotoquímica (SILVA, 2020).

A fotocatalise homogênea ocorre predominantemente em soluções contendo oxidantes como H_2O_2 ou O_3 que, quando submetidos a luz UV, formam radicais que atacam a molécula poluente. A fotocatalise heterogênea pode ocorrer via absorção direta ou indireta de energia UV ou Vis por um condutor de banda larga denominado de fotocatalisador como, por exemplo, o TiO_2 cujo qual, quando devidamente excitado, pode agir na degradação de contaminantes orgânicos na região de dupla face formada entre o semicondutor a solução. De acordo com Yang *et al.* (2021) a fotólise, independente de sua abordagem, se homogênea ou heterogênea, é uma abordagem que apresenta resultados promissores para a degradação de contaminantes emergentes presentes em diferentes matrizes de água residual.

2.3.2 Eletroquímica

Os POAs de base eletroquímica, também chamados de processos eletroquímicos avançados (EAOPs), como a própria terminologia indica, são aquelas que utilizam a imposição de corrente elétrica como fonte de energia para a formação de espécies reativas e, uma vez que o elétron é o principal reagente, não se faz necessário a utilização de muitos produtos químicos no meio reacional o que, como consequência, diminui a produção de produtos secundários de reação (ARAÚJO, 2016). Neste contexto, a eletroquímica vem ganhando destaque como uma abordagem promissora em meio aos pesquisadores para a degradação de contaminantes emergentes, seja de origem agrícola ou farmacêutica.

De acordo com dados dispostos na literatura, a degradação eletroquímica pode ocorrer por meio de dois diferentes mecanismos de reação: (i) oxidação direta ou (ii) oxidação indireta. Resumidamente, na oxidação direta, a oxidação acontece diretamente no eletrodo (ou ânodo) utilizado, por meio de uma transferência de carga que ocorre entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo. Já na oxidação indireta, a transferência de carga ocorre por meio da geração *in situ* de espécies reativas de oxigênio por oxidantes nas superfícies do eletrodo (SANTO, 2021).

De acordo com Martinez-Huitle e Ferro (2006), o material do eletrodo é parâmetro responsável pela seletividade e eficiência do processo de oxidação e, por isso, esses são divididos em duas classes: os eletrodos ativos e não ativos.

Os eletrodos ativos caracterizam-se por possuírem sítios ativos em sua superfície e, por isso, apresentam baixos valores de sobrepotenciais para as reações de evolução de oxigênio,

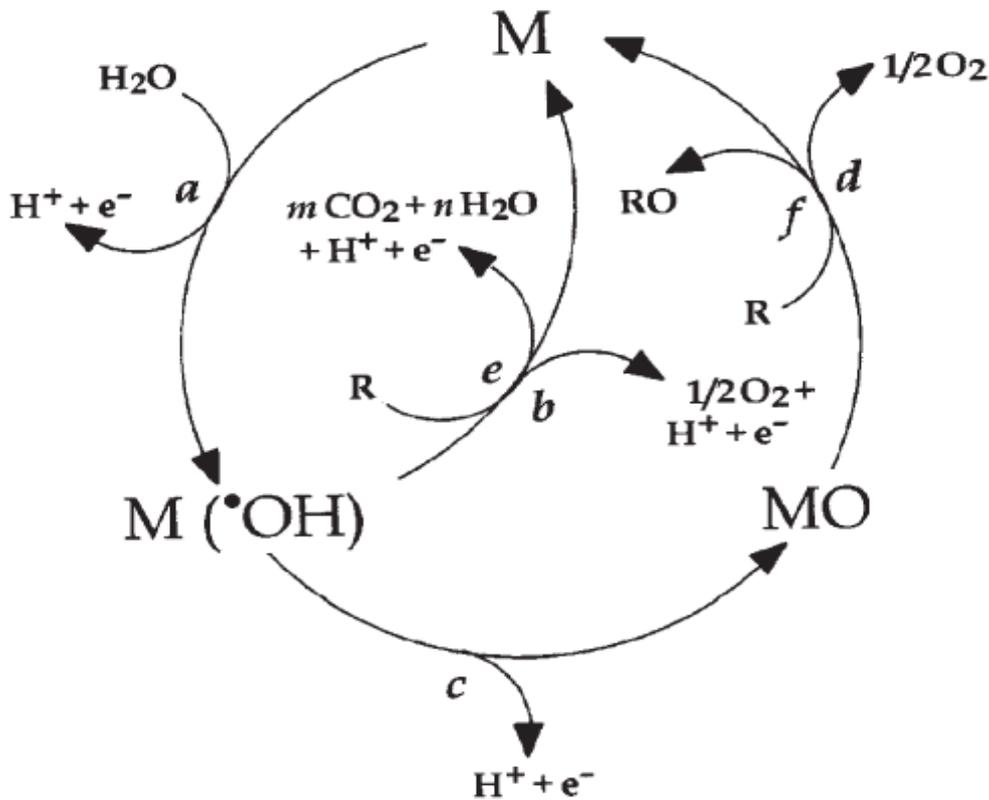
são bons eletrocatalisadores e, por isso, são empregados na oxidação eletroquímica direta uma vez que a espécie $M(OH)$ formada a partir da eletrólise da água é adsorvido quimicamente na superfície do ânodo (M), produzindo o superóxido (MO) (SANTOS, 2018). IrO_2 , RuO_2 e Pt são exemplos de ânodos ativos.

Os eletrodos não-ativo que, segundo Wang *et al.* (2023), são eletrodos cujos átomos de seu material não mudam o estado de oxidação durante processos eletroquímicos, apresentam altos sobrepotenciais para reações de evolução de oxigênio e caracteriza-se por não fornecer sítio ativo catalítico para que ocorra a adsorção de reagentes ou produtos do meio aquoso e, por isso, não participa do processo anódico, servindo apenas como substrato inerte e atuando como um sumidouro para a remoção de elétrons; tal eletrodo gera radicais hidroxila que ficam quimissorvidos em sua superfície e por isso possui baixa atividade eletrocatalítica para oxidação eletroquímica direta. (MARTINEZ-HUITLE E FERRO; 2006, SILVA 2016; SANTOS, 2021).

Conforme relatos dispostos na literatura, ânodos de diamante dopados com boro (DDP), eletrodos a base de PbO_2 , SnO_2 e a base de óxidos de titânio (TiO_2) são exemplos de eletrodos não ativos que apresentam resultados eficientes (WANG *et al.*, 2023). Vale destacar que o TiO_2 vem sendo exhaustivamente explorado como um material anódico promissor devido apresentar uma estabilidade química, alto potencial de oxigênio e baixo custo de produção (BACCAROA *et al.*, 2019).

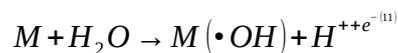
Um mecanismo para a oxidação eletroquímica bastante consolidado na literatura, que leva em consideração os dois tipos de ânodos mencionados, foi proposto pelo estudo desenvolvido por Comninellis e De Battisti (1996) segundo o qual, em ambos os caminhos de reação, é possível alcançar a destruição completa do contaminante alvo estudado.

Figura 5- Ciclo proposto por Comninellis e De Battisti (1996) para os mecanismos de reação de ânodos ativos e não-ativos.



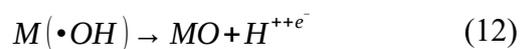
Fonte: Martinez-Huitle e Ferro (2006).

De acordo com o mecanismo proposto por Comninellis e De Battisti (1996), na primeira etapa da reação, a qual é comum para ambos os tipos de eletrodo, a molécula de água é oxidada na superfície do eletrodo, formando o radical •OH adsorvido (Equação 11).



A segunda etapa do mecanismo é dependente da classe do eletrodo utilizado, sendo esse o parâmetro chave que determinará as reatividades tanto químicas quanto eletroquímicas dos radicais •OH gerados na etapa anterior.

Para a classe de eletrodos ativos, ocorre uma interação forte entre o eletrodo e o radical •OH. Neste caso o radical •OH pode interagir com o eletrodo, tendo o óxido superior (MO) como produto (Equação 12).



É oportuno destacar que o oxigênio formado nesta etapa, pode ser classificado como oxigênio ativo, podendo ser fisissorvido ou quimissorvido. Quando fisissorvido, ele encontra-se na forma de radicais. OH, sendo observado um contato de interação. Já quando quimissorvido, ele faz parte da estrutura cristalina do eletrodo (SILVA, 2016).

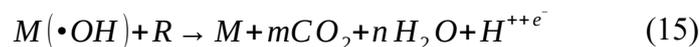
As espécies MO/M formam o par redox e, no caso dos eletrodos ativos, são as espécies que atuaram como intermediários para a promoção da oxidação/degradação dos compostos orgânicos (representados por R) (Equação 13).



Devido a decomposição química do óxido superior, essa reação ocorre em competição com a reação de evolução de oxigênio (Equação 14).



Para a classe de eletrodos não ativos, é observado uma interação fraca entre o •OH com as superfícies do eletrodo. E, por isso, na referida classe, a oxidação/degradação dos compostos orgânicos ocorre mediante a presença dos radicais •OH, podendo resultar em produtos como CO₂ (Equação 15), o que caracteriza a mineralização do composto alvo.



A geração de radicais hidroxila adsorvidos de forma física ou química na superfície do eletrodo, a atividade eletrocatalítica do material anódico utilizado e a produção de O₂ são os três parâmetros determinantes para a viabilização da oxidação eletroquímica.

Em suma, pode-se dizer que o processo de oxidação direta, ocorre através da transferência de elétrons da espécie poluente para o ânodo, no qual o contaminante fica adsorvido, em sítio catalíticos ou coordenados com os oxigênios ativos, enquanto que na oxidação indireta acontece a geração de espécies oxidantes que são eletrogeradas na solução, não ocorre a troca de elétrons do ânodo com o contaminante

De acordo com Santos (2021), a eletro-oxidação direta que ocorre no ânodo possui baixa eficiência de descontaminação do contaminante alvo uma vez que a formação dos sítios ativos na superfície do eletrodo limita o acúmulo de radicais •OH. Por outro lado, a eletrogeração de espécies químicas, como os radiais •OH, que ficam adsorvidos fisicamente na superfície do eletrodo, pode apresentar uma maior eficiência no resultado almejado uma

vez que, como mencionado, as referidas espécies possuem um alto potencial padrão de redução o que, por conseguinte, pode oxidar completamente os contaminantes orgânicos que se aproximam a espécies de menor complexibilidade tóxica, como a CO_2 .

A luz do exposto e, levando em consideração que para a produção de radicais $\bullet\text{OH}$ faz-se necessário a utilização de materiais que tenham um alto sobrepotencial para a evolução de oxigênio (SANTOS, 2021), é notório a necessidade por estudos no que visem o desenvolvimento de matérias de eletrodos para serem empregados na eletrogeração de poluentes orgânicos de caráter persistentes. Neste contexto, no presente estudo eletrodos de nanotubos de titânio (NT-TiO_2) foram sintetizados por meio do processo de anodização eletroquímica e, posteriormente, empregos na degradação do contaminante de interesse.

2.3.1 Fotoeletroquímica

Devido as propriedades discutidas mais especificamente na seção seguinte, nos ensaios conduzidos neste trabalho foi utilizado o eletrodo de NT-TiO_2 como semicondutor para a degradação dos contaminantes em estudo. O sistema experimental utilizado foi constituído do eletrodo de NT-TiO_2 mais a fonte de radiação e a imposição de correntes elétricas. Neste caso, tem-se um processo fotoeletroquímico.

De acordo com Ziolli e Jardim (1998) e corroborado por Braz.J (2010), no processo fotoeletroquímico inicialmente ocorre o processo eletroquímico que se caracteriza pela formação de radicais $\bullet\text{OH}$ através da descarga da molécula de água e, posteriormente, ocorre o mecanismo fotoeletroquímico cujo qual envolve os processos de fotocatalise heterogênea na fase semicondutora do TiO_2 . Tais processos ocorrem de modo sinérgico para a degradação do composto alvo).

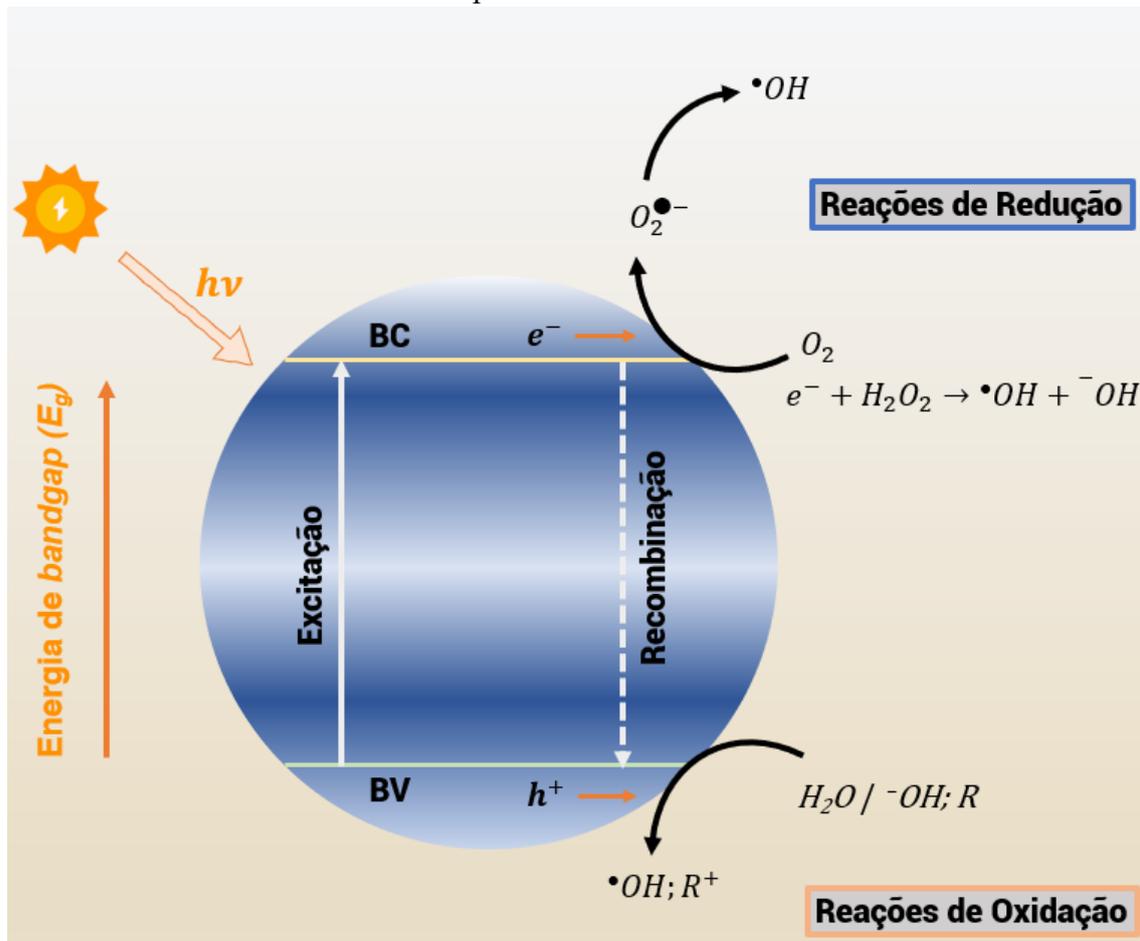
Conforme relatos na literatura, durante o processo fotoeletroquímico, o mecanismo de fotocatalise heterogêneo é dominante para a degradação do composto orgânico cujo qual é favorecido pela aplicação de um potencial externo (BERTAZZILLI; PELEGRINI, 2002).

O mecanismo para o fotocatalise heterogênea ainda não está totalmente definido, e ainda possui muitas divergências em meio as pesquisadores com relação ao assunto. Entretanto, é amplamente aceito que o processo de fotocatalise heterogênea inicia-se quando a espécie semicondutora é irradiada por uma fonte de luz, seja ela solar ou artificial, com energia igual ou superior ao seu bandgap, o que ocasiona na promoção dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) ; criando-se uma lacuna (h^+) (também chamada de buraco) na BV, o que lava a formação de um par elétron/ lacuna (e^-/ h^+)

e o surgimento de sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas que podem agir na degradação dos compostos contaminantes (SILVA, 2012; ERBETTA, 2017).

Na Figura 6, encontra-se ilustrado o mecanismo simplificado da fotoativação de uma espécie semicondutora.

Figura 6 - Esquema do mecanismo simplificado de um processo de fotocatalise de uma espécie semicondutora.



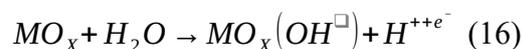
Fonte: Adaptado de Marson (2019).

Conforme já mencionado, a excitação eletrônica através de irradiação externa leva a excitação eletrônica, formando o par elétron/lacuna os quais podem oxidar e/ou reduzir diretamente os compostos alvos. De acordo a representação do referido mecanismo, as reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da BV e a água (H_2O) com os íons hidroxila (^-OH), produzindo os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais são os principais radicais responsáveis por oxidar os compostos orgânicos do meio. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron livre da BC e o oxigênio, produzindo íons superóxidos ($\bullet\text{O}_2$) o qual pode produzir peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que, por sua vez, produz radicais hidroxila (ERBETTA, 2017).

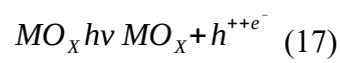
As reações podem ocorrer por meio da oxidação do substrato na lacuna ou através dos radicais $\bullet\text{OH}$ que são produzidos no mesmo sítio oxidante por meio da redução do oxigênio na BV. Entretanto, de acordo com a literatura, embora a lacuna na BV e elétrons na BC representem sítios de oxidação e redução, respectivamente, é mais amplamente aceito que a degradação predominante ocorra via os radicais $\bullet\text{OH}$ que são gerados da reação entre o buraco fotogerado e as moléculas de água que estão adsorvidos de forma prévia na superfície do eletrodo semiconductor. Convém ressaltar que isso também vai depender do substrato e das condições reacionais, sendo que, já foi relatado que a em alguns casos ocorre a integração dos mecanismos citados, com um deles prevalecendo sobre o outro.

Com relação ao esquema apresentado (Figura 6), é válido destacar ainda que a absorção de irradiação com energia menor que a do *bandgap* não provoca a excitação dos elétrons, e, nesse caso, a energia é apenas dissipada em forma de calor. Nesse caso, os elétrons excitados e as lacunas formadas podem sofrer recombinação ou migrar para os sítios ativos da espécie fotocatalisadora, nos quais estão presentes espécies adsorvidas que podem ser oxidadas ou reduzidas ; o processo de recombinação do par elétron/lacuna caracteriza-se pela volta do elétron excitado da BC para a BV sem que este tenha reagido com as espécies adsorvidas, podendo ocorrer tanto na superfície da espécie semiconductor quando no meio reacional por conta de imperfeições morfológicas ou por impurezas sendo, portanto, uma limitação pois reduz de forma pronunciada o rendimento quântico do processo (MARSON, 2018).

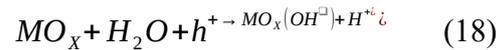
De acordo com Bertazozoli e Pelegrine (2002), o processo fotoeletroquímico inicia-se, de modo específico, por meio da eletrólise, quando a descarga das moléculas de água na superfície do anodo de óxido metálico (MO_x), forma radicais $\bullet\text{OH}$ fisicamente adsorvidos (equação 12).



Simultaneamente, com a incidência da fonte de radiação ($h\nu$), sobre o revestimento de óxido, ocorre a promoção de elétrons para a BC, resultando na separação de cargas (equação 17).



A descarte anódica da molécula de água é possível mediante a formação da lacuna formada h^+ e é representada na equação 18.



Com a formação dos radicais $\bullet OH$, a oxidação/degradação do contaminante alvo, pode ocorrer de forma direta, através do ataque ao composto orgânico ou de forma indiretas, por meio da formação de óxidos superiores que promovem a oxidação gradativa.

2.4 Materiais semicondutores e suas propriedades físico-químicas

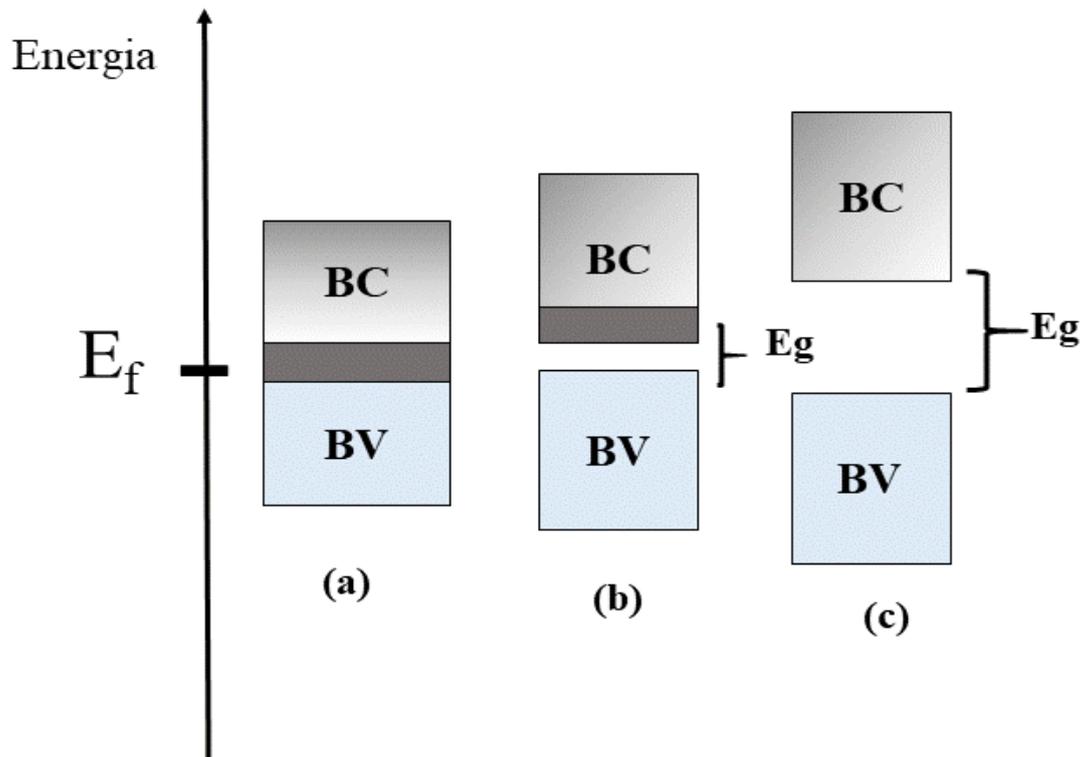
Por definição, os semicondutores podem ser caracterizados como materiais que apresentam uma condutividade elétrica intermediária quando comparadas às condutividades apresentadas pelos materiais identificados como isolantes e condutores (BACARRO; GUTZ, 2018). Neste contexto, pelo fato de possuírem uma alta condutividade elétrica, os metais são tidos como os principais condutores e maiores representantes da classe (REZENDE, 2019).

A elevada condutividade elétrica apresentada pelos metais semicondutores está diretamente relacionada as pequenas diferenças de energia necessária para que haja a transferência dos elétrons que se encontram na Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC) (KRISHNAN, 2007). A BC é constituída por orbitais de maior energia e, como consequência, apresenta uma menor probabilidade de ocupação, por isso é chamada de banda vazia. Por sua vez, a BV é construída por orbitais de menor energia e, por isso, é maior a sua probabilidade de ocupação, por esta razão, ela também é denominada de banda cheia (BACARRO; GUTZ, 2018).

A literatura sustenta que, nos sólidos, os elétrons só podem atuarem como transportados de carga quando ocorre a presença de estados eletrônicos vacantes na banda, o que é observado somente quando há a promoção de parte dos elétrons da BV para a BC. Em outras palavras, a condução elétrica tanto nos materiais isolantes quanto nos materiais semicondutores, só é possível de ocorrer quando uma considerável quantidade de energia é fornecida para os elétrons que se encontram presentes na BV (SILVA, 2022).

Tal energia faz-se necessária por conta da existência de uma banda proibida de condução, denominada de Band Gap (E_g), a qual caracteriza-se como uma região vazia que fica localizada entre os orbitais moleculares completamente preenchidos da BV e dos orbitais moleculares completamente vazios da BC dos referidos materiais (RAJESHWAR *et al.*, 2020). É cabível destacar que, a nível de configuração eletrônica, a diferença de condutividade elétrica presente entre os condutores, semicondutores e isolantes, é caracterizado pela intensidade da energia do E_g (BEZERRA, 2021). Na Figura 4, encontra-se ilustrado as separações entre a BV e BC par os materiais condutores, os semicondutores e os isolantes. Ef

Figura 7 - Representação esquemática da estrutura de bandas de energia em (a) condutores, (b) semicondutores (c) isolantes. E_f - Nível de Fermi, E_g - energia de band gap BV- Banda de valência (espaços preenchidos); BC= banda de condução (espaços vazios).



Fonte: A autora (2023).

Conforme ilustrado na Figura 7(a), nos metais, as bandas são largas e os níveis de energia mais altos da BV podem ser, do ponto de vista energético, comparáveis aos níveis mais baixos da BC dos demais materiais representados, desta forma, é possível que os elétrons da BV consigam atingir a BC como estados tidos como termicamente acessíveis, de maneira que, em temperatura ambiente (298,15 K), a BC possa ser encontrada parcialmente ocupada e a BV não completamente preenchida, de modo que, mediante a ação de um campo elétrico, torne-se possível o transporte de cargas (BACARRO; GUTZ, 201).

Em isolantes (Figura 7(c)), observa-se que o E_g se encontra localizado muito distante das bordas das duas bandas (BV e BC) e, desta forma, os elétrons permanecem isolados na BV, não apresentando estados que possibilitem a mobilidade frente a um campo elétrico (CALLISTER JR., 2001). Nos semicondutores, por sua vez, observa-se que a distância da BC para a BV é bem pequena em comparação aos demais materiais citados (Figura 7 b)).

Seguindo a mesma linha de raciocínio, mas agora em termos de valores quantitativos, para os materiais isolantes, os valores de E_g são maiores que 4,0 eV significando que, em temperatura ambiente, a energia térmica não é alta o suficiente para excitar elétrons o bastante para que os materiais isolantes conduzam eletricidade de forma significativa; já para os

condutores, a intensidade da E_g é pequena o suficiente para que, mesmo à temperatura ambiente, a energia térmica seja capaz de excitar uma grande quantidade de elétrons da BV para a BC, permitindo que o material conduza com uma certa facilidade a eletricidade (CALLISTER JR., 2001). Com relação aos semicondutores, os valores de E_g variam na faixa de 1,0 e 4eV e tal comportamento assegura que a classe do referido material pode apresentar perfis divergentes de condutividade elétrica (CALLISTER JR., 2001; SILVA, 2022).

Ainda observando a representação esquemática da Figura 4 e fundamentando-se em trabalhos dispostos na literatura, é possível dizer que o E_g pode ser compreendido da mesma forma que se compreende o conceito de energia de ativação de um determinado sistema, pois, aqui, entende-se que o E_g se trata da energia mínima necessária para promover um elétron da BV para a BC do material (KRISHNAN, 2007).

Um ponto de grande importância a ser ressaltado é o do que, de acordo com Silva (2022), a intensidade da E_g para os materiais semicondutores é da ordem da energia de fóton ao longo do espectro eletromagnético da luz na região UV-Vis, o que significa dizer que seus elétrons podem ser promovidos da BV para a BC através do processo de fotoexcitação.

No momento em que um semicondutor absorve fótons de energia maior que o E_g , acontece a promoção de elétrons da BV para a BC, o que leva a formação de um par elétron/lacuna (e^-/h^+) onde, tanto o elétron (e^-) quanto a (h^+) são capazes de atuarem como portadores de carga, característica que confere aos semicondutores uma série de propriedades físico-químicas de relevância considerável. O mesmo comportamento não é observado em materiais do tipo condutores, onde o transporte de carga ocorre apenas por via dos elétrons livres da BC (BACARRO; GUTZ, 2018).

É oportuno mencionar que, tanto a formação do par (e^-/h^+) quanto a sua distribuição por toda a extensão dos níveis energéticos dos materiais semicondutores, podem ser descritas por meio do nível de Fermi (E_f), o qual, encontra-se localizado no meio da banda proibida onde não se encontra a presença de orbitais (Figura 4) (KRISHNAN, 2007). De acordo com Bacarro e Gutz (2018), em termos do ponto de vista termodinâmico, o E_f pode ser compreendido como sendo a energia onde ocorre uma taxa de 50% de probabilidade de chance de se encontrar um elétron.

Especificamente no caso dos materiais semicondutores, o nível de Fermi (E_f), varia de acordo com o tipo de portador de carga majoritário do referido material e há a existência de dois tipos de semicondutores: os intrínsecos e os extrínsecos (KRISHNAN, 2007). Para os do tipo intrínsecos, não é observado a existência de um portador de carga majoritário, sendo que

o par e^-/h^+ estão presentes em igual quantidade, ficando o nível de Fermi localizado na metade do intervalo de energia da BV e a BC (BACARRO; GUTZ, 2018).

Os semicondutores extrínsecos, dividem-se em dois grupos: os do tipo n e do tipo p. O tipo n caracteriza-se, por ter o elétron como portador majoritário de carga e possui o E_f localizado próximo à BC. Já os do tipo p, por ter a h^+ como portador de carga majoritário, possui o E_f localizado próximo a BV (BACARRO; GUTZ, 2018). Vale ressaltar que é a posição do E_f ao longo do *bandgap* do material semiconductor que contribui de forma direta para a ocorrência dos processos superficiais de transferência de carga como também da interação com outros tipos e materiais (BEZERRA, 2022).

É pelo comportamento descrito acima, juntamente que a propriedade de interação com a luz, que fazem os semicondutores serem o grupo de materiais mais vastamente utilizado nos estudos de fotocatalise e na fotoeletrocatalise atualmente (KRISHNAN, 2007; BACARRO; GUTZ, 2018; REZENDE, 2019). Como os referidos processos geralmente ocorrem na prática em meio aquoso, a interface que se forma na camada solução/ semiconductor pode provocar uma série de alterações na estrutura da banda de energia dos semicondutores, fato que deve ser levado em consideração na escolha do semiconductor (KRISHNAN, 2007).

Um exemplo real de semiconductor que possui alta atividade fotocatalítica e apresenta elevada estabilidade em meio aquoso é o dióxido de titânio (TiO_2) que, pelas características citadas, vem sendo empregado em pesquisas de diferentes áreas da ciência que tem como objetivo o estudo da degradação de CPEs em corpos d'água ou, por exemplo, o emprego em processos que envolvam a conversão de energia (BUENO *et al.*, 2019).

2.4.1 Nanotubos de dióxido de titânio (NT- TiO_2).

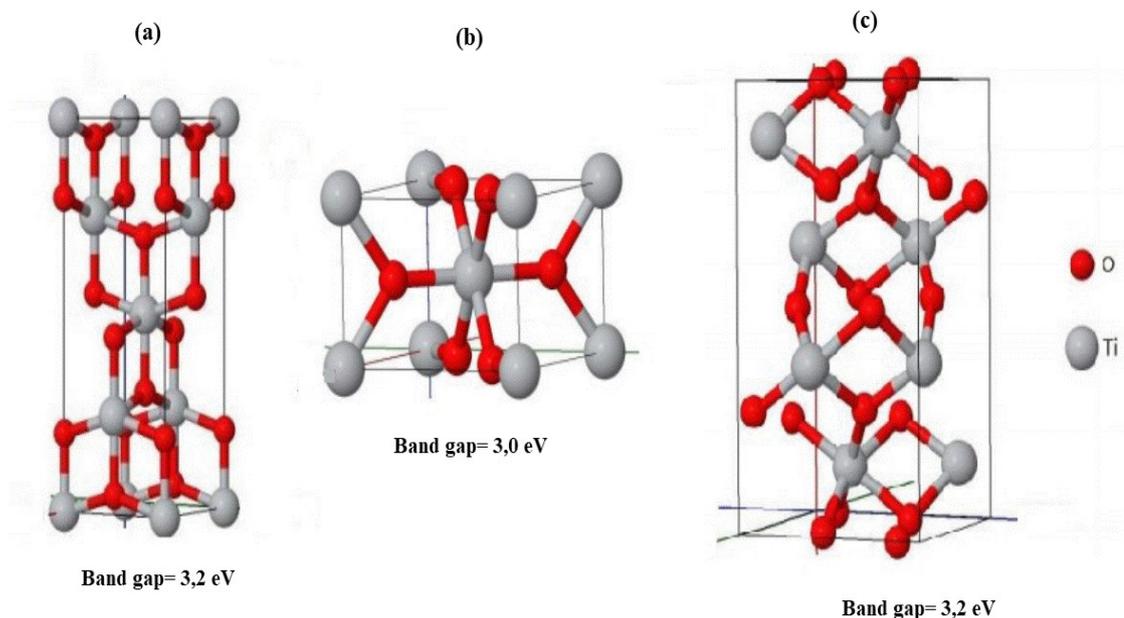
Em razão da sua energia de *bandgap* que é de cerca de 3,2 eV, o dióxido de titânio (TiO_2) é definido como sendo um material semiconductor, apresentando propriedades intermediárias entre os materiais condutores e os isolantes (CALLISTER JR., 2001). A promoção que ocorre dos elétrons da BV para a BC pode ser realizada via irradiação de luz na faixa ultravioleta-visível (UV-Vis), o que faz com que o TiO_2 também seja considerado como um material fotossensível, apresentando sensibilidade à luz no limite entre as faixas de luz UV-Vis, que compreende o intervalo de 400 a 700 nm (BUENO *et al.*, 2019).

O referido semiconductor é definido como sendo um material semiconductor do tipo n devido a sua deficiência em átomos de oxigênio (SILVA, 2022). Quando em uma célula eletroquímica, ele atua como ânodo, onde as lacunas opticamente formadas (h^+) agem na

oxidação de espécies eletroativas na superfície do semiconductor e os elétrons atuam nas reações de redução que ocorrem no cátodo da mesma célula (BEZERRA, 2022). Vale destacar que os materiais fotossensíveis sofrem alterações físico-químicas quando são expostas à luz com o apropriado comprimento de onda.

O TiO_2 possui 11 fases cristalinas, entretanto as três mais comuns são a anatase, a rutilo e a brookita (ALBUQUERQUE; SANTOS; SAMBRANO, 2014). Por serem as mais comuns, encontram-se ilustradas na Figura 8.

Figura 8 - Diferentes arranjos cristalinos do TiO_2 : (a). Forma anatase, (b) forma rutilo, (c) forma brookita.



Fonte: Adaptado de Marson (2018).

Conforme ilustrado na Figura 8, cada uma das três estruturas cristalinas é composta por octaedros distorcidos, cada um representando uma unidade TiO_6 , na qual cada Ti^{4+} localiza-se no centro da unidade e coordena seis íons O^{2-} . As diferentes formas que os octaedros se organizam para formar uma cadeia baseada em TiO_6 caracteriza uma determinada forma (MARSON, 2018).

É válido destacar que cada uma das formas possui um arranjo cristalino característico que lhes confere diferentes propriedades físico-químicas que interferem diretamente na atividade fotocatalítica das reações do TiO_2 . As formas anatase e rutilo possuem estrutura cristalina tetragonal e são as mais utilizadas devido sua fácil obtenção sendo que entre as duas, rutilo é a fase mais densa e possui o mais alto índice de refração enquanto que a anatase

possui maior *bandgap*. A brookita, por sua vez, possui uma estrutura ortorrômbica e apresenta uso limitado devido sua difícil síntese em laboratório (ALBUQUERQUE; SANTOS; SAMBRANO, 2014).

É oportuno destacar que a energia de E_g de cada fase cristalina está diretamente relacionada um comprimento de onda específico, o que pode ser feito através da aplicação da constante de Planck, conforme a expressão matemática a seguir (Equação 19).

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (19)$$

Na qual símbolo λ representa o comprimento de onda que é dado em monômetro (nm), h é a constante de Planck que equivale a $4,136 \times 10^{-15}$ eV , c é a velocidade da luz que é igual a $2,998 \times 10^8$ m s⁻¹ e o termo E_g refere-se a energia de *bandgap* (energia de ativação do fotocatalisador). Dados na literatura apontam que, para a ativação do fotocatalisador na forma anatase, é necessário um comprimento de onda igual ou menor que 388 nm e para o rutilo é preciso um comprimento de onda igual ou menor do que 413 nm (FELTRIN, 2012).

Com base na literatura apresentada (FELTRIN, 2012), uma vez que se sabe que a energia é uma grandeza inversamente proporcional ao comprimento de onda, é certo dizer que comprimentos de onda menores apresentam maiores valores de energia e vice-versa.

Por apresentar menor valor de E_g , o rutilo seria a fase mais estável; entretanto dados dispostos na literatura apontam que esta forma possui uma elevada taxa de recombinação de elétrons, assim como baixa capacidade de adsorção do O₂ o que, por consequência, inviabiliza sua aplicação prática, sendo a forma anatase a mais fotoquimicamente ativa e, por isso, a mais adequada para aplicação na fotocatalise heterogênea, pois, como vantagem em comparação a outra fase citada, possui um menor percentual de recombinação de pares elétron/buraco, somado a isso apresenta uma maior quantidade de sítios ativos de adsorção, maior área superficial e, por isso, uma maior mobilidade de elétrons além de uma maior afinidade com compostos orgânicos (GRIMES; MOR 2009).

Os valores de *bandgap* apresentados para o TiO₂ (Figura 8) são considerados altos (3,2 eV para forma anatase), o que implica em dizer que o TiO₂ possui energia de *bandgap* larga e, por isso, praticamente só absorve luz UV, correspondendo apenas a 5% da luz solar, isso limita a sua aplicação prática visto que, para que os elétrons sejam excitados da BV para a BC, os fótons necessitam ter comprimento de onda menor que 400 nm. Um outro ponto limitante para o uso do TiO₂ é a rápida recombinação que ocorre entre o par elétron/lacuna formado, o que afeta negativamente de forma direta nas propriedades fotocatalíticas do material, lhe causando baixo desempenho fotocatalítico (GUE *et al.*, 2019).

Dessa forma, para garantir que aconteça o eficiente aproveitamento da luz visível em uma maior proporção no espectro solar e das fontes de luz artificial, é imprescindível que ocorra a modificação estrutural do TiO_2 para a obtenção de um fotocatalisador que possa apresentar alta atividade sob uma ampla faixa de irradiação de luz visível (PALMA *et al.*; 2020).

Buscando minimizar essa limitação, pesquisadores têm dado preferência ao uso dos eletrodos de TiO_2 na forma de nanotubos auto-organizados e orientados verticalmente, os chamados nanotubos de Titânio (NT- TiO_2).

Pelo intenso uso dos NT- TiO_2 nas pesquisas de degradação de contaminantes orgânicos, uma variedade de métodos para a sua obtenção vem sendo desenvolvidos, dentre eles destacam-se o processo de anodização eletroquímica (MAKAH, 2006; SILVA 2022); tal processo é considerado simples, com custo financeiro relativamente baixo e elevado nível de reprodutividade (SANTOS, 2017).

O referido processo fundamenta-se na oxidação do substrato metálico comercial para a formação do óxido. Quando já crescido, o óxido permanece aderido ao substrato metálico, podendo apresentar tanto morfologia quanto espessuras variadas, que estão relacionadas aos parâmetros utilizados no processo de anodização, tais como a temperatura, o potencial aplicado ao sistema e a solução eletrolítica utilizada (BESSEGAT, 2017).

Neste ponto, cabe salientar-se que o tipo de eletrólito escolhido é um dos parâmetros de maior importância para a formação dos NT- TiO_2 ; a literatura aponta que os eletrólitos que apresentam íons fluoreto em sua composição são os mais escolhidos por apresentar uma taxa de dissolução consideravelmente alta (GRIMES; MOR, 2009; MACAK; 2006).

Por ser a anodização caracterizada como um processo eletroquímico, o sistema fica submetido a um campo elétrico durante todo o tempo de reação. Em decorrência deste campo elétrico, os cátions Ti^{4+} , movem-se na direção da solução que, ao entrarem em contato com os íons fluoretos (F^-) da solução eletrolítica, formam o complexo $[\text{TF}_6]^{2+}$, o qual é solúvel na referida solução. O complexo formado atua evitando o surgimento e a precipitação de novas espécies e, como consequência, a solubilidade dos íons Ti^{4+} leva a dissolução do TiO_2 , o qual fica em contato direto com o eletrólito que, em combinação com o mecanismo de fluxo de óxido formado e do estresse mecânico ao qual o sistema é submetido, levam à formação e o crescimento das paredes dos nanotubos. (GRIMES; MOR, 2009; BEZERRA, 2022).

É oportuno salientar que a formação dos poros de nanotubos ocorre em decorrência da reação de dissolução química que se localiza no dióxido de titânio (TiO_2) devido ao ataque dos íons fluoreto com a formação do referido complexo solúvel. A solubilidade do complexo

formado é o parâmetro chave para se manter uma estabilidade na taxa de crescimento dos nanotubos, sendo responsável para o crescimento de estruturas nanotubulares na superfície do metal. (BESSEGATO, 2017).

Os NT-TiO₂ obtidos de forma anódica são considerados amorfos, o que quer dizer que não possuem uma estrutura bem definida. O processo de anodização eletroquímica sempre vem acompanhado do tratamento térmico que possibilita o surgimento de uma das fases cristalinas (Figura 8) que possa ser identificada e verificada se há a possibilidade de ocorrência de condutividade do material (SILVA, 2022).

Mesmo com promissoras propriedades fotoeletrocatalíticas adquiridas pelos NT-TiO₂ após passar pelo processo de anodização eletroquímica, os valores de *bandgap* apresentado pelo mesmo ainda é alto, impondo-se ainda como um fator limitante; por isso, faz-se necessário a implementação de estratégias que tenham como objetivo a modificação estrutural das bandas de energia do material (BEZERRA, 2022). Neste contexto, é necessário que os de NT-TiO₂ passem por modificação para a diminuição dos altos valores de energia do *bandgap*.

Nesse sentido, a dopagem do TiO₂ apresenta-se como uma eficiente forma de diminuição do *bandgap* uma vez que ocorre uma inserção de níveis de energia entre a BV e a BC, tendo como principal vantagem o alcance na eficiência na propriedade fotoatividade do material por ocorrer um aumento na absorção da luz visível (onde $\lambda = 400$ nm) do material haja vista que a diminuição do *bandgap* implica no aumento da condutividade (BACCARO; GUTZ, 2018).

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Investigar a degradação do cloranfenicol via Processos Oxidativos Avançados.

3.2 Específicos

- Sintetizar eletrodos de nanotubos de titânio (NT-TiO₂) via processo de anodização eletroquímica;
- Caracterizar estrutural, morfológica e eletroquimicamente o eletrodo sintetizado;
- Avaliar a eficiência do NT-TiO₂ para a degradação eletroquímica e fotoeletroquímica do cloranfenicol;
- Determinar a cinética e a ordem de reação para a degradação do cloranfenicol para cada abordagem estudada;
- Quantificar a taxa de degradação do cloranfenicol por meio da análise dos dados de HPLC;
- Analisar a reação de degradação do cloranfenicol em termos de modificações estruturais por meio da espectroscopia no infravermelho (FTIR);
- Determinar o carbono orgânico total do cloranfenicol para a melhor condição de degradação.

4 METODOLOGIA

4.1 Considerações gerais

Os estudos realizados nesse trabalho caracterizam-se como uma pesquisa de prospecção cujo o intuito foi propor uma condição reacional eficiente para aplicação na degradação do Cloranfenicol, composto orgânico que se enquadra na vasta classe dos contaminantes de preocupação emergente de origem farmacológica.

Uma parte dos estudos conduzidos nesta pesquisa foram realizados no Laboratório de Físico-Química do Núcleo de Ciências Exatas (NCEX) e na Central Analítica do Núcleo de Ciências Exatas (CA-NCEX), ambos vinculados Institucionalmente a Universidade Federal de Alagoas (UFAL, campus Arapiraca), a outra parte do referido estudo foi realizado no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Química da Universidade de São Paulo (USP, campus São Carlos). A seguir será feito o detalhamento de cada um dos procedimentos e condições reacionais utilizadas para cada etapa experimental correspondente.

A metodologia experimental adotada constitui-se do estudo de três diferentes abordagens dos Processos Oxidativos Avançados (POAs): (1) fotoquímica, (2), eletroquímica e (3) fotoeletroquímica. É válido destacar que para os estudos dos POAs envolvendo a eletroquímica, foi realizado a síntese do eletrodo de trabalho utilizado (Nanotubos de Titânio-NT-TiO₂) bem como o seu tratamento térmico e a sua caracterização com relação a identificação da fase cristalina e da morfologia desejada.

4.2 Reagentes

Água ultrapura milli-Q foi utilizada para o preparo das soluções e limpeza das vidrarias. Placas comerciais de Titânio (Ti, 99%). Fluoreto de hidrogênio (HF, 10%), ácido nítrico (HNO₃, 5%) e solução de NaOH (1 mol L⁻¹) foi utilizado para o pré-condicionamento das placas de Ti. Etilenoglicol (Synth, 99,0 % de pureza, 28, 78 g.), fluoreto de amônio (NH₄F, Sigma Aldrich, 99,9% de pureza, 0,1015 g) e ácido láctico (0, 3576 g) foi utilizado para o preparo da solução eletrolítica no processo de anodização. Ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄, 1,4760 g) e etileglicol (23,9899 g) para a solução eletrolítica na segunda parte da anodização. Sulfato de sódio (Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹) e Ag/AgCl (KCl saturado) para ao tratamento de auto-dopagem. Sulfato de Bário (BaSO₄) para a caracterização óptica. Solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L para a caracterização eletroquímica. Ácido fosfórico (H₃PO₄) e

persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 30% m/V) para determinação do carbono inorgânico (IC) e carbono total (CT).

4.3 Síntese dos nanotubos de TiO_2

O procedimento de síntese dos eletrodos de nanotubos de Titânio (NT - TiO_2) aqui descrito, foi realizado de acordo com a metodologia desenvolvida no trabalho de Zheng *et al.* (2004) e adaptado por Bezerra (2022) e Silva (2022).

O processo de preparo do eletrodo constitui-se de duas fases que se subdividem nas seguintes etapas: 1) pré-condicionamento das placas do substrato utilizado, (2) síntese dos NT- TiO_2 através do processo de anodização em meio orgânico (3) tratamento térmico e (4) caracterização e identificação da fase cristalina obtida. A segunda fase constitui-se das etapas de caracterização óptica e eletroquímica, e possuem o objetivo de avaliar as propriedades ópticas e o desempenho do eletrodo antes e após ser submetido ao processo de autodopagem.

Todas as etapas do procedimento da síntese dos NT- TiO_2 foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Química de São Paulo (USP, campus São Carlos) e cada uma das etapas do referido procedimento encontra-se detalhadamente apresentado a seguir.

4.3.1 Pré-condicionamento das placas de Ti para a anodização

Com o intuito de se obter a uniformização das superfícies, inicialmente três placas comerciais de Titânio (Ti, 99%) com 1mm de espessura foram cortadas nas dimensões de 10 mm x 30 mm e lixadas com lixas de granulação de 400 e 600, respectivamente. Em seguida, as placas foram colocadas em um béquer com água deionizada do tipo Mili-Q e submetidas a um banho de ultrassom pelo tempo de 5 min; passado este tempo, elas foram retiradas do béquer e deixadas para secar ao ar livre do laboratório.

Quando já secas, com o objetivo de atingir um polimento químico, as placas foram colocadas por um período de 2 min em um tubo do tipo Falcon, o qual estava preenchido com uma solução de fluoreto de hidrogênio (HF 10%) e ácido nítrico (HNO_3 5%), o restante do volume foi completado com água Mili-Q. Passados os 2 min, as amostras foram lavadas com água mili-Q e recolhidas em um béquer contendo uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1 mol L^{-1} .

Após a lavagem, as placas de Ti foram novamente colocadas em um tubo Falcon e submetidas a um processo de limpeza denominado de desengraxe que se constituía por

submeter cada amostra de Ti ao processo de sonicamento por 5 min, imersas, de forma sucessiva, em acetona, água mili-Q e isopropanol. Imediatamente após cada ciclo de sonicamento, as amostras de Ti foram secas em um suave fluxo de gás nitrogênio (N₂).

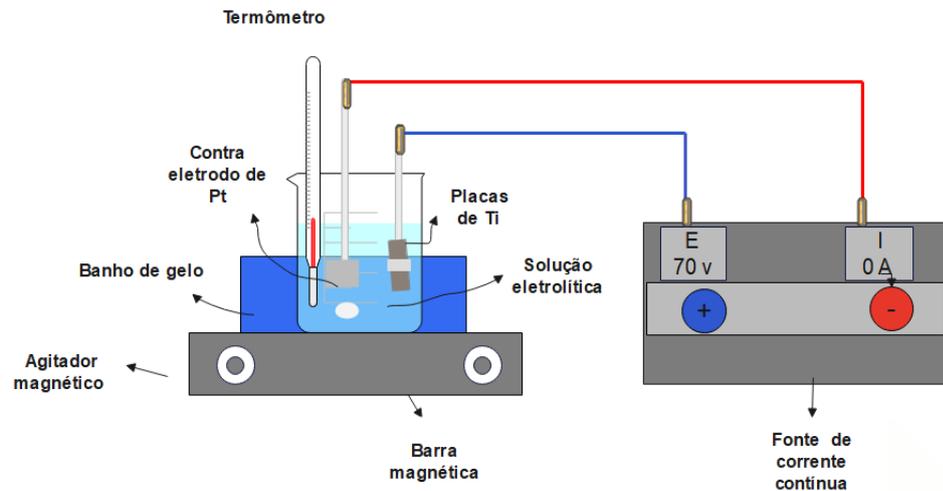
4.3.2 Procedimento de anodização dos NT-TiO₂

Após o processo de polimento, limpeza e secagem das placas de Ti descrito acima, as mesmas foram submetidas ao tratamento de anodização; o qual consiste em um processo eletrolítico responsável por criar um filme de óxido sobre a superfície metálica anteriormente preparada (SILVA, 2022). Em outras palavras, é a partir deste procedimento que ocorre o crescimento anódico dos nanotubos sob a superfície de Ti.

Para a anodização, solução eletrolítica utilizada foi composta por etilenoglicol (Synth, 99,0% de pureza, 28,78 g) água deionizada Mili-Q, fluoreto de amônio (NH₄F, Sigma Aldrich, 99,9% de pureza, 0,1015 g) e ácido láctico (0,3576 g). Foi utilizado uma fonte elétrica da marca JBM-Instrumentos LTDA MP15010D para controlar o potencial de 70V aplicado durante a síntese dos NT-TiO₂, a qual alimentava o sistema eletroquímico através da imposição de uma corrente elétrica contínua.

O sistema eletroquímico era formado por um béquer de plástico para comportar o eletrólito, um contra-eletródo de platina (cátodo) com área de 2 cm², o eletródo de trabalho (ânodo) o qual constituía-se das placas de Ti anteriormente pré-condicionadas, um termômetro, dois contatos metálicos usados para estabelecer as conexões necessárias entre a fonte e os eletródos; uma barra e um agitador magnético também foram utilizados no sistema afim de possibilitar a homogeneização da solução eletrolítica. O referido sistema está esquematicamente representado na Figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática do sistema utilizado na síntese dos Nanotubos de TiO_2



Fonte: A autora (2022).

É cabível salientar que, durante todo o processo de anodização, o sistema eletroquímico descrito foi mantido dentro de um recipiente de plástico em um banho de gelo para que fosse possível garantir o controle da temperatura haja vista que é conhecido que o processo de anodização pode elevar a temperatura do eletrólito. No trabalho em questão, a temperatura do sistema foi mantida em $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para dar início ao processo de anodização, os eletrodos utilizados foram arrumados de forma paralela em uma distância de $1,0\text{ cm}$ no interior do béquer que já continha o eletrólito. Dentro do referido béquer, o cátodo (platina) foi conectado ao polo negativo e o ânodo (placas de Ti) ao polo positivo, e ambos conectados à fonte elétrica que, inicialmente, permaneceu desligada. Vale destacar que nesta etapa da anodização, foi introduzido apenas $1,2\text{ cm}^2$ da área total do eletrodo de trabalho (TiO_2) na solução eletrolítica.

Antes da fonte ser ligada, o botão referente ao potencial foi zerado para que, quando a fonte fosse de ligada, fosse aplicado a diferença de 0 V entre os eletrodos. Ao ser ligada a fonte, iniciou-se o incremento de potencial que consistia no aumento do potencial a partir do circuito de potencial aberto em 2 V a cada 30 s até atingir o potencial final desejado que, no presente trabalho foi de 70 V . Ao atingir este potencial, o processo de anodização foi conduzido por 2 h .

Durante todo o processo de anodização, a temperatura do eletrólito foi continuamente monitorada pelo uso do termômetro e quando chegava próximo a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, o banho de gelo era novamente reabastecido; além disso o sistema foi mantido sob agitação magnética constante.

É importante enfatizar que o papel da agitação magnética era reduzir a espessura da dupla camada presente na interface metal/eletrólito, além de garantir a uniformidade tanto da densidade de corrente aplicada quanto da temperatura local sobre a superfície do eletrodo de Ti (GRIMES; MOR, 2009). Ao fim do período das 2 h de anodização, o potencial da fonte era zerado e a fonte era desligada.

Com o intuito de alcançar uma maior e melhor adesão dos nanotubos de TiO_2 crescidos sobre as placas de Ti, os eletrodos foram submetidos a uma segunda etapa de anodização. Para tal, em um outro béquer de plástico foi preparado uma nova solução eletrolítica composta por ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4 , 1,4760 g) e etilenoglicol (23,9899 g). Com a diferença apenas do eletrólito, neste novo béquer foi montado a mesma configuração experimental do sistema descrito para o processo de anodização anterior: os eletrodos foram inseridos paralelamente no interior do béquer contendo o eletrólito com a fonte deligada e zerada, o cátodo (platina) foi mantido conectada ao polo negativo e o eletrodo de trabalho (Ti) ao polo positivo da fonte de alimentação elétrica.

No referido processo foi realizado um incremento de potencial de 70 V, sendo que o incremento foi de 10 V a cada 30 s. No momento em que o potencial atingiu 70 V, o potencial foi mantido por 5 min. Por fim, passados os 5 min, os eletrodos de Ti com os nanotubos de TiO_2 já crescidos eram lavados com água ultrapura e depois secos em fluxo de gás nitrogênio e, em seguida, eram colocados no dessecador por volta de, no mínimo, 24 h para posterior tratamento térmico.

4.3.3 Tratamento térmico dos nanotubos de TiO_2

Haja vista que é conhecido que o processo de anodização tem a formação de nanotubos amorfos como produto, o tratamento térmico fez-se necessário para que fosse possível a formação da fase condutora do eletrodo. É oportuno destacar que, neste trabalho, a fase condutora buscada foi a que se caracteriza como *Anatase*, cujas características foram tratadas na seção 2.4.1.

Nesta etapa de tratamento, as amostras foram retiradas do dessecador e colocadas no interior de um tubo Falcon que já continha água ultrapura o qual era levado para passar por sonicamento por 5 min. Ao fim deste período, as amostras eram secas em gás N_2 e postas sobre barquetes de sílica (barquetes feitos de SiO_2) as quais foram colocadas dentro de um tubo de quartzo que, em seguida, foi colocado dentro de um forno tubular de aquecimento.

No referido forno, o aquecimento foi feito em duas etapas. Na etapa 1 foi feita uma rampa de aquecimento de 2 °C por min até atingir a temperatura de 400 °C. Na etapa 2, a temperatura alcançada na etapa anterior foi mantida constante pelo período de 2 h. Ao fim desse tempo, o forno começava a esfriar e, quando a temperatura chegasse próximo a 25 °C, o tubo de quartzo era retirado do forno; os barquetes eram retirados do tubo e passadas pelo processo de limpeza em água ultrapura, secas com gás N₂ e, em seguida, guardadas no dessecador

4.3.4 Tratamento de auto-dopagem dos nanotubos de TiO₂

O tratamento de autodopagem é uma maneira de modificação dos NT-TiO₂ e tem o objetivo de possibilitar o alcance de uma melhora em suas propriedades ópticas e eletroquímicas (BEZERRA, 2022).

Nesta etapa, a área geométrica do eletrodo anteriormente submetido ao processo de tratamento térmico foi delimitada a 1 cm² a partir da utilização de uma fita galvânica. Em seguida, a área delimitada foi submetida ao procedimento de cronoamperometria ao ser inserido em uma célula eletroquímica de três eletrodos na qual o eletrodo de TiO₂ foi utilizado como sendo o eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (KCl saturado) foi utilizado como eletrodo de referência e uma placa de platina como contra-eletrodo.

A cronoamperometria caracteriza o processo de auto-dopagem o qual consiste na aplicação de -1,3 V ao eletrodo de trabalho durante o tempo de 10 min em uma solução eletrolítica de sulfato de sódio (Na₂SO₄) na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Ao término desse processo, os eletrodos foram novamente limpos com água ultrapura e secos em N₂. Em seguida os NT-TiO₂ foram submetidos às análises morfológicas, ópticas e estruturais.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV dos nanotubos de TiO₂ após passarem pelo processo de anodização, foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQUI/IQSC/USP) em um equipamento tipo MEV FEG JEOL JSM-7200F. Neste ponto é cabível salientar que as medidas de MEV faz-se necessária para avaliar a morfologia do NT-TiO₂.

4.3.6 Caracterização das propriedades ópticas dos NT-TiO₂ por UV-Vis

As análises referentes às propriedades ópticas dos NT-TiO₂ obtidos da síntese foram realizadas através de medidas realizadas por meio da técnica de espectroscópicas de reflectância difusa. Para tal foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV-2600.

Neste trabalho o sulfato de bário (BaSO₄) foi utilizado como o material padrão de referência, o qual inicialmente foi irradiado no espectrofotômetro. Posteriormente foi tirado as medidas de reflectância difusa do eletrodo através de uma varredura que compreendeu a faixa de 200 a 800 nm. Seguindo a metodologia empregada por Bezerra (2022), os resultados obtidos foram tratados através da aplicação do método Tauc.

4.3.5 Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica do eletrodo foi realizada por meio da técnica de voltametria cíclica (VC) e teve o intuito de se obter o perfil padrão do eletrodo de nanotubos de TiO₂ (SILVA, 2022).

No referido processo eletroquímico, foi utilizado uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, na qual utilizou-se Ag/AgCl (KCl/saturado), Pt e TiO₂ como eletrodos de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho, respectivamente. O eletrólito de suporte utilizado foi o H₂SO₄ em uma concentração de 0,5 mol L⁻¹. O potenciostato utilizado foi da marca Metrohm Autolab modelo PGSTAT30. As varreduras de potenciais foram realizadas no intervalo de -0,2 - 1,2V a uma velocidade de 50 mV s⁻¹.

4.5 Preparo da solução de Cloranfenicol

O Cloranfenicol é um pó branco e fino, é pouco solúvel em água (2,5 g L⁻¹ a 25 °C), mas apresenta grande facilidade de solubilidade em solventes polares, como álcool etílico, por exemplo. No entanto, levando em consideração que o composto em questão é encontrado em grande parte em efluentes aquáticos, neste trabalho optou-se por não utilizar solvente orgânico para a dissolução do antibiótico para que assim pudessemos simular a condição ambiental na qual o efluente é encontrado. E, uma vez que o referido antibiótico apresenta baixa solubilidade em água, foi preciso fazer sua dissolução por meio do uso de um sonicador no qual o balão contendo a solução ficou imerso por aproximadamente 20 min.

Para a determinação da concentração da solução do analito a ser trabalhada para os estudos de degradação, inicialmente foi preparado solução estoque do cloranfenicol a 160 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e feito a diluição nas seguintes concentrações: 130; 100, 70, 40, 20. 10 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Para cada concentração foi feito a leitura de absorvância no espectrofotômetro UV-Vis e assim, por meio da curva de calibração, constatou-se que a melhor concentração para estudo da solução do cloranfenicol foi de 0,16 mmol L^{-1} por ser a concentração de máxima dissolução do fármaco e que alcançava a melhor faixa de detecção no espectrofotômetro.

4.6 Degradação do cloranfenicol

Em todas as técnicas de degradação via POAs estudadas neste trabalho, tanto para os estudos realizados na UFAL quanto para os realizados na USP, a reação de degradação do poluente em estudo foi monitorada pelo tempo de 2 h, sendo retirado alíquotas de 3mL do meio reacional nos intervalos de tempos específicos de 0, 5, 10,15, 30, 60 e 120 min para análise por espectrofotometria UV-Vis no espectrofotômetro correspondente a cada configuração experimental descrita. Após a análise espectrofotométrica, 2 mL da solução era armazenada em tubos de ensaios envoltos por papel alumínio e mantidos sob refrigeração para a posterior análise da eficiência da degradação por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), o restante era devolvido ao meio reacional, o qual, ao fim da reação, era submetido a um processo de extração líquido-líquido para posterior análise por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). A quantidade de alíquota retirada do meio reacional no tempo específico, bem como o procedimento e as técnicas de monitoramento de degradação descritas, foram estendidas para cada condição reacional deste trabalho.

4.6.1 Degradação fotoquímica com reator de Luz UV

Nos ensaios fotoquímicos realizados na UFAL *Campus* de Arapiraca, foi utilizado uma lâmpada de radiação UV revestida por um tubo de quartzo, com potência de 13 W, emitindo radiação com comprimento de onda de 254 nm. O sistema experimental era formado por um copo de vidro com capacidade para 300 mL, onde a referida lâmpada ficava imersa no meio reacional contido dentro do copo, o qual era submetido a agitação magnética por todo o tempo de reação. O sistema experimental foi colocado no interior de uma câmera de madeira revestida por papel alumínio para evitar a dissipação da luz e também por razão da segurança operacional.

O monitoramento da degradação foi realizado em um espectrofotômetro UV-Vis da marca Thermo Scientific, modelo Biomate-35. O espectro de absorvância compreendeu a faixa de varredura no intervalo de 200 a 800 nm. Para fins de organização, a degradação fotoquímica realizada na UFAL como descrita aqui, é identificada neste trabalho como fotoquímico- Luz UV.

4.6.2 Degradação fotoquímica com fonte simulando a “luz solar”

Nos ensaios realizados na USP - Campus São Carlos, a fonte de radiação UV-Vis utilizada foi um simulador solar da marca Oriel modelo LCS-100 TM equipado com uma lâmpada de Xenônio com potência de 100,00W.

Diferentemente do sistema fotoquímico anterior, neste, a fonte emissora de luz não ficou imersa no interior do béquer contendo o meio reacional, mas posicionada em frente, de forma paralela. As análises de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2600. O espectro de varredura também compreendeu a faixa de 200 a 800 nm.

A distância entre o béquer e a lâmpada do simulador solar foi calibrada por meio do uso de um radiômetro da marca Power Meter Newport e modelo 843-R de modo que a densidade de potência da luz fosse mantida em 200 mW cm^{-2} durante todo o tempo de reação. É cabível salientar que a calibração descrita foi utilizada não só nos experimentos do referido ensaio fotoquímico, mas também em todos os quais fez-se necessário o emprego do simulador solar mencionado.

Para fins de organização, os ensaios fotoquímicos de degradação realizados na USP serão aqui identificados como fotoquímico com luz solar

4.6.3 Degradação eletroquímica

Para os estudos de degradação eletroquímicos, utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos na qual o eletrodo de NT-TiO₂ inicialmente sintetizado foi empregado como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) e um placa de Platina (Pt) foram utilizados como eletrodo de referência e contraeletrodo, respectivamente. Utilizou-se um potenciostato da marca Metrohm Potenciostato modelo PGSTAT128N onde foi aplicado uma corrente de 15 mA cm^{-2} através da utilização do programa de comando Nova 2.1 instalado em um notebook o qual era conectado ao potenciostato.

A referida densidade de corrente aplicada foi escolhida levando em consideração os limites suportados pelo eletrodo de trabalho haja vista que há relatos na literatura que apontam que, caso seja aplicado uma corrente muito alta, pode haver a danificação do eletrodo (BEZERRA, 2022).

O monitoramento de degradação do fármaco foi realizado através do uso do espectrofotômetro UV-Vis na faixa de varredura espectral que compreendia o intervalo de 200 a 800 nm.

É válido destacar que, com o intuito de se garantir que, as reações estavam ocorrendo diretamente na superfície do eletrodo, antes e após cada ensaio de degradação, o eletrodo era submetido ao processo de caracterização por meio da voltametria cíclica tendo como eletrólito o H_2SO_4 na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

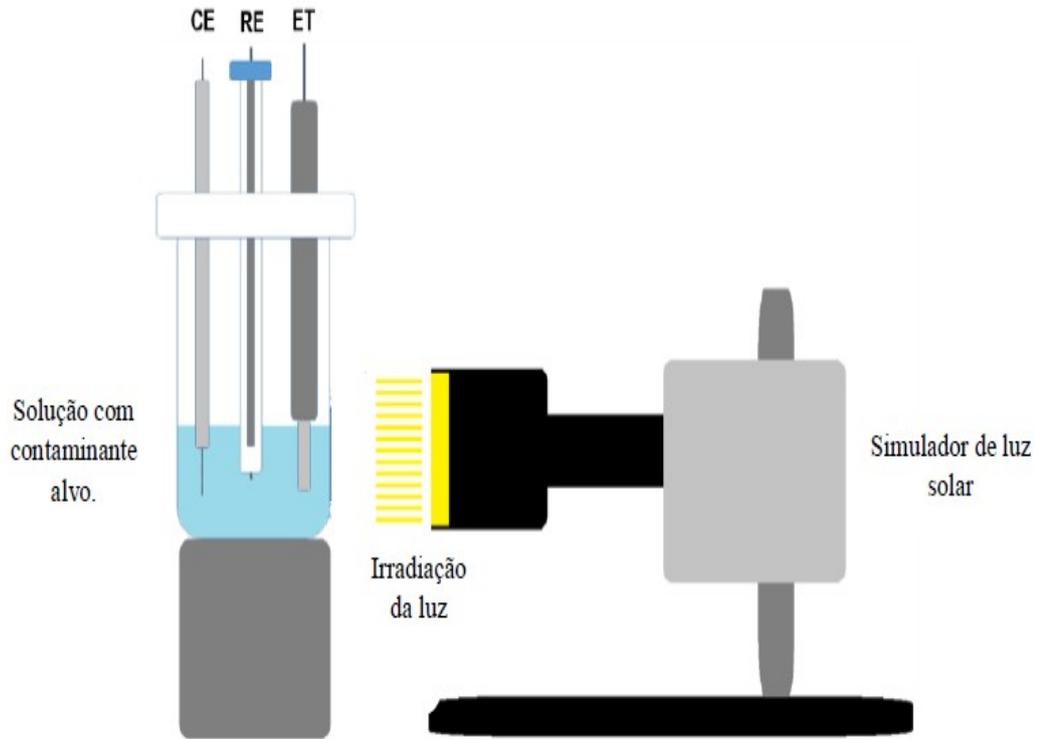
4.6.4 Degradação fotoeletroquímica

A condução dos ensaios fotoeletroquímicos, tanto os realizados no laboratório da UFAL quanto os realizados nos laboratórios da USP, ocorreu em uma célula eletroquímica (adaptada em um béquer) de três eletrodos, na qual um eletrodo de nanotubos de Titânio (TiO_2) foi colocado como sendo o eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) e um placa de Platina (Pt) foram utilizados como eletrodo de referência e contra-eletrodo, respectivamente.

Para os ensaios fotoeletroquímicos realizados na UFAL (Fotoeletroquímica_Luz UV), a fonte de radiação foi a luz anteriormente já descrita (lâmpada germicida, potência de 13 W e radiação com 254 nm). A luz foi imersa no interior do meio reacional contido dentro da célula eletroquímica de modo a ficar paralela os eletrodos. A corrente foi aplicada através do potenciostato.

Nos ensaios fotoeletroquímicos realizados na USP (fotoeletroquímica com luz solar), a fonte de radiação utilizada foi o simulador solar anteriormente já descrito. Para a condução dos experimentos, a célula eletroquímica foi posta em frente ao simulador solar de modo que o eletrodo de trabalho (nanotubos de TiO_2) contido em seu interior ficasse com a superfície diretamente apontada para a luz solar, através do vidro, durante todo o tempo de reação. A aplicação da corrente foi realizada a partir do uso do potenciostato Autolab, modelo PGTAT30. O referido sistema fotoeletroquímico encontra se esquematicamente representado na Figura 10.

Figura 10 - Reator fotoeletroquímico com solar. Célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos adaptada em um béquer (Eletrodo de Trabalho (ET), Eletrodo de referência e contra-eletrodo (CE)).



Fonte: Adaptado de Silva (2022).

Em ambas as configurações experimentais descritas foi aplicado a corrente de 15 mA cm⁻² através da utilização do programa de comando Nova 2.1 instalado em um notebook o qual era conectado ao potenciostato. Nas duas configurações experimentais, a degradação foi acompanhada por meio do espectrofotômetro UV-Vis, no intervalo de 200 - 800 nm

4.5 Quantificação da degradação do cloranfenicol por HPLC

A concentração de cloranfenicol nos ensaios de degradação foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Inicialmente, foi preparada solução estoque de cloranfenicol na concentração de 400,0 ppm em água ultrapura, da qual preparou-se, por diluição com ácido fórmico 0,1%; as soluções padrões para a construção da curva de calibração nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 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 era 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 fórmico 0,1% (A) e metanol (B) combinados em um gradiente, cujo programa segue mostrado na tabela a seguir (Tabela 1). O fluxo de eluição foi de 0,7 mL min⁻¹, com tempo de duração da corrida de 13 min, sendo a corrida monitorada em 280 nm.

Tabela 1- Programa de eluição empregado na determinação de cloranfenicol nos ensaios de degradação.

Tempo (min)	Solvente A (%)	Solvente B (%)
0	70	30
1	70	30
3	60	40
4	60	40
6	50	50
9	50	50
11	70	30
13	70	30

* Solvente A: ácido fórmico 0,1%. Solvente B: metanol.

Fonte: Dados da pesquisa (2023).

4.6 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para a realização da análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi feita uma extração líquido-líquido do conteúdo do meio reacional após ser submetido a cada técnica de degradação.

Para tal, ao conteúdo do meio reacional de 45 mL foi adicionado 15 g de cloreto de sódio (NaCl); após a adição esse meio foi agitado até que fosse possível a visualização da dissolução do sal. Em seguida, foi transferido para um funil de separação onde foi adicionado 15 mL de acetato de etila e esperado o tempo necessário para ocorrer a separação de fases.

Após ser constatada a separação de fases, o conteúdo do funil foi filtrado com filtro de papel convencional em um erlenmeyer onde foi adicionado aproximadamente duas espátulas de sulfato de sódio (NaSO₄) e deixado por 1h para evaporar. Após esse período, o conteúdo

doe erlenmeyer foi novamente lavado com acetato de etila para a retirada do NaSO_4 . O conteúdo filtrado foi levado para um dessecador para possibilitar a retirada da umidade do composto. Para as análises no FTIR, após o tempo no dessecador, o composto foi injetado em um espectrofotômetro da marca Agilent technologies, modelo CARY-600 FTIR para a obtenção dos espectros de infravermelho.

4.7 Determinação do carbono orgânico total (TOC)

A mineralização do contaminante alvo estudado (clorofenicol) foi monitorada por análise de Carbono Orgânico Total (TOC). As medidas foram conduzidas em um analisador da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPN. A determinação da concentração do TOC foi realizada após a mistura do volume da amostra tratada com soluções concentradas de ácido fosfórico (H_3PO_4) e persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 30% m/V) para determinação do Carbono Inorgânico (IC) e Carbono Total (CT), respectivamente.

A oxidação das respectivas amostras foi realizada após atingir a temperatura e a pressão correspondentes ao ponto supercrítico da água. O teor de Carbono Orgânico Total (TOC) foi analisado pela diferença dos valores medidos de IC e TC, em termos de CO_2 gerado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Considerações gerais

Os primeiros resultados apresentados e discutidos nesta seção referem-se à obtenção e caracterização do eletrodo de trabalho (Nanotubos de TiO₂) empregado nos estudos realizados neste trabalho. Em seguida, é dado enfoque aos resultados de degradação do poluente de preocupação emergente estudado (Cloranfenicol) para técnica dos POAs utilizados.

5.2 Caracterização estrutural, morfológica e óptica do eletrodo de nanotubos de TiO₂ sintetizados

5.2.1 Caracterização morfológica

Conforme trabalhos dispostos na literatura (GRIMES; MOR, 2009) o crescimento anódico dos NT-TiO₂ ocorre devido a 4 etapas responsáveis pela formação anódica do TiO₂.

Inicialmente, na primeira etapa, ocorre o crescimento de óxido na superfície do metal (ânodo) que se dá através de uma oxidação anódica que ocorre devido a reação do substrato de titânio com as moléculas de água presentes no eletrólito suporte utilizado, proporcionando a formação de uma fina camada de óxido, como mostrado na Equação 20.

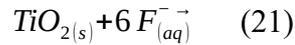


É válido destacar que, a partir do momento em que inicia-se o processo de anodização, a camada inicial de óxido formada devido à interação dos íons de Ti⁴⁺ da superfície do metal com os íons de oxigênio do eletrólito pode ser visualizada espalhada ao longo de toda a superfície do metal de forma uniforme. Um ponto a ser acrescentado, é que neste momento de reação, no cátodo, está ocorrendo simultaneamente a reação de evolução de oxigênio (GRIMES; MOR, 2009).

Na segunda etapa ocorre a migração do íon metálico (Ti⁴⁺) do metal na interface metal/óxido. Nesta etapa, os cátions Ti⁴⁺ são ejetados da interface citada em decorrência da aplicação de um campo elétrico que move-se em direção à interface óxido/eletrólito. (GRIMES; MOR, 2009).

A terceira etapa caracteriza-se por ocorrer a reação denominada de dissolução química, a qual é produzida pela presença de íons flúor na solução que, por conseguinte, provoca um processo de corrosão na camada de óxido anteriormente formada, resultando no processo

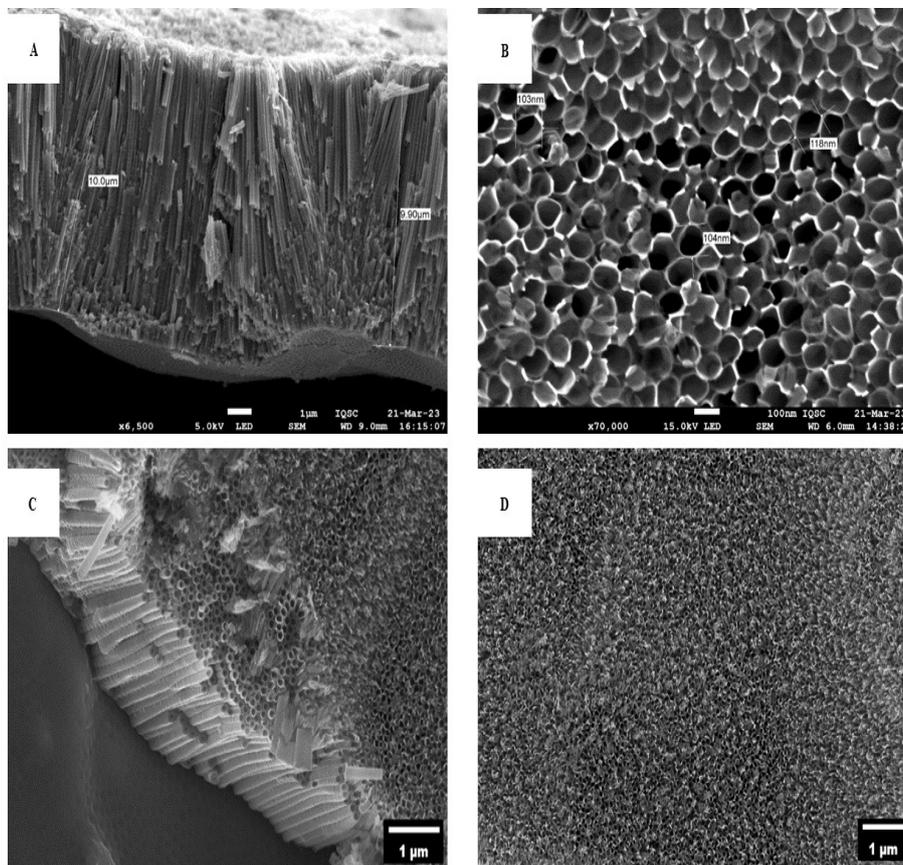
denominado de dissolução assistida por campo, a qual configura-se como a quarta etapa e é representada pela equação 21 (BEZERRA, 2022).



De acordo com Corttineau *et al.* (2013) e corroborado por Bezerra *et al.* (2022), as reações de anodização e dissolução química são competitivas e fundamentais para que ocorra o crescimento dos NT-TiO₂. A consequência das referidas reações é a formação dos pequenos nanotubos.

Neste trabalho, a caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para o eletrodo de trabalho sintetizado (NT-TiO₂) com o objetivo de observar a formação dos nanotubos e avaliar a morfologia dos mesmos. As micrografias obtidas em diferentes ângulos, são apresentadas na figura a seguir (Figura 11).

Figura 11-MEV obtida para os NT-TiO₂ sintetizados por anodização eletroquímica em meio orgânico a 70 V por 2 h. **A** – Visão lateral dos NT-TiO₂ com enfoque no comprimento. **B** – Vista superior com foco no diâmetro internos. **C** – Visão da interface entre as regiões. **D** – Visão geral da formação dos NT-TiO₂.



Fonte: A autora (2023).

Na Figura 11A tem-se uma visão lateral dos nanotubos crescidos sobre a superfície de Ti, na qual pode-se observar que ocorreu um alinhamento dos nanotubos, o que indica que houve uma formação ordenada dos mesmos. Conforme análise da mesma imagem, os nanotubos crescidos no potencial aplicado apresentaram aproximadamente 10 μm de comprimento, o que está de acordo com o resultado obtidos por autores que sintetizaram o referido eletrodo em condições semelhantes (BEZERRA, 2022; FRANÇA, 2023).

É válido destacar que a obtenção dessa morfologia altamente ordenada do eletrodo de NT-TiO₂, só foi possível de ser formada mediante a adoção do processo de anodização eletroquímica do Ti, que proporciona ao eletrodo uma excelente combinação de propriedades semicondutoras de banda larga com uma alta área de superfície (BEZERRA, 2022. SILVA, 2022).

Na Figura 11B é possível observar de forma mais próxima os diâmetros internos dos NT-TiO₂, os quais possuem valores muito próximos, com uma média de 100 nm de diâmetro interno. Essa média de diâmetro obtida está de acordo com os já encontrados em alguns trabalhos da literatura, como, por exemplo, o trabalho desenvolvido por Silva (2022) que sintetizou NT-TiO₂ utilizando o mesmo meio orgânico adotado neste trabalho para empregá-los na corrosão de ligas metálicas.

Na Figura 11C, é possível observar a delimitação da região com e sem o crescimento dos nanotubos sobre a superfície lateral do substrato de Ti, sendo que a parte com superfície lisa e tonalidade escura refere-se ao substrato utilizado e a parte com irregularidades na superfície com tonalidade mais clara refere-se aos nanotubos crescidos, onde é possível ver que, mesmo muito próximos, os comprimentos dos nanotubos variam um pouco.

Neste ponto, é cabível salientar que uma das razões pela escolha do uso do titânio como substrato é devido ao fato do mesmo apresentar características de resistência à corrosão e por ter a capacidade de passivação para o caso em que ocorra falhas no revestimento (PRADO *et al.*, 2010).

Na Figura 11D, é possível ter uma visão geral da distribuição uniforme dos NT-TiO₂ ao longo de toda a superfície analisada do substrato onde observa-se que os nanotubos cresceram e verticalmente orientados, apresentando topo aberto e fundo fechado por uma camada de barreira de óxido metálico que se mantém firmemente preso ao substrato.

É válido destacar que a obtenção dos NT-TiO₂ como mostrados nas imagens da figura acima (Figura 11) só foi possível mediante a escolha da síntese do referido material ter sido realizada em meio orgânico, como descrito na metodologia, haja vista que o referido meio possibilita a obtenção de nanotubos em uma ampla faixa de tempo e de potencial, o que

permite o controle de parâmetros essenciais como compactação, comprimento e diâmetro externos dos nanotubos obtidos (BEZERRA, 2022).

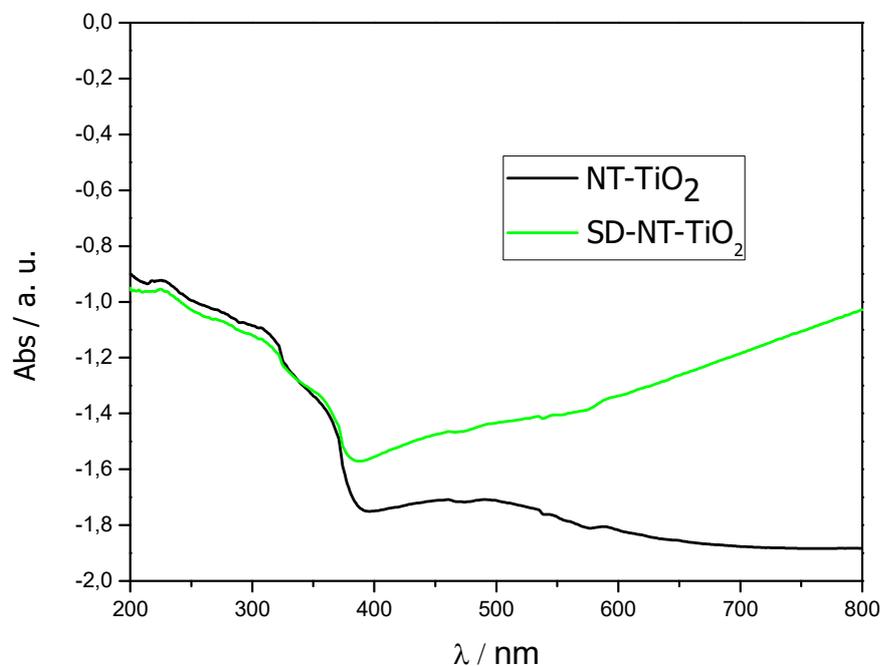
A aplicação de uma tensão de 2 V a cada 30 s durante a síntese dos NT-TiO₂ é um parâmetro que também contribui diretamente para a reação de dissolução apresentada acima, haja vista que já foi provado experimentalmente por Santos (2007) e corroborado Bezerra (2022) que o aumento da densidade de corrente atua na promoção da dissolução do óxido a partir do ataque dos íons fluoretos, promovendo a formação dos nanotubos.

5.2.2 Análise das propriedades ópticas do NT-TiO₂ por espectrofotometria no UV-Vis

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades ópticas do eletrodo através da realização de medidas de reflectância difusa. Tal medida é uma das formas que possibilita a verificação de formação da fase cristalina pretendida na síntese do eletrodo (SILVA, 2022); cabe ressaltar que no presente caso objetivou-se obter a forma anatase do TiO₂.

Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 12 que ilustra o comportamento de absorção dos NT-TiO₂ antes e após serem submetidos ao tratamento de autodopagem.

Figura 12 - Espectro de absorbância do eletrodo de NT-TiO₂ obtido no potencial de 70 V, com e sem a aplicação do procedimento de autodopagem.



Fonte: A autora (2023).

Conforme análise do espectro da Figura 12, que ilustra o comportamento característico do TiO_2 , é possível observar que a absorbância do eletrodo sem ter passado pelo processo de autodopagem ocorre em valores de pequena intensidade em comprimentos de onda maiores que 400 nm enquanto que uma intensidade maior no valor de absorbância é observada em comprimentos de onda menores que 400 nm. Esse comportamento é correspondente a região do espectro onde observa-se que a energia do fóton ultrapassa a energia de *bandgap* a qual seria de 3,2V, valor característico da fase anatase (BEZERRA, 2022).

Seguindo a análise do espectro da mesma figura, também é possível observar o comportamento do eletrodo após ser submetido ao processo de autodopagem, o qual é notório uma mudança expressiva na intensidade dos valores de absorbância; o eletrodo passa a ter uma ampla banda de absorbância a partir da região que compreende a faixa do visível (400-700 nm).

De acordo com trabalhos dispostos na literatura, o comportamento descrito acima tem relação direta com as mudanças que ocorrem na estrutura eletrônica do TiO_2 , as quais são decorrentes da formação das espécies de Ti^{3+} , que, por sua vez, levam ao aparecimento de vacâncias de oxigênio na estrutura do eletrodo, o que, por conseguinte, origina estados energéticos de alta densidade que ficam localizados entre a BV e BC do TiO_2 , favorecendo a absorção de luz na região do visível (BEZERRA, 2022).

Em outras palavras, o papel do processo de autodopagem, na prática, é possibilitar a diminuição dos valores de *bandgap*, sendo por isso que os nanotubos que passam pelo procedimento de autodopagem apresentam valores menores de *bandgap* quando comparado aos valores de *bandgap* obtidos para os NT- TiO_2 que não são submetidos ao referido tratamento eletroquímico.

É importante enfatizar que, na prática, após ser submetido ao procedimento de autodopagem, o eletrodo de NT- TiO_2 adquire propriedades elétricas específicas sendo que, no momento em que é colocado imerso na solução eletrolítica, é possível que ocorra reações eletroquímicas de oxidação ou redução das espécies presentes. O eletrodo autodopados de TiO_2 pode facilitar as referidas reações e, por isso, pode também ser considerado como um catalisador para os processos eletroquímicos.

Na espectrofotometria no UV-Vis, o NT- TiO_2 é irradiado pelo espectrofotômetro através de uma faixa de comprimento de onda que pode abranger a energia ou o comprimento de onda tida como necessário para a ocorrência da promoção do elétron localizado na BV para a BC (SILVA, 2022). No momento em que a energia requerida é atingida, acontece a absorção de energia por este elétron e uma rápida diluição da luz refratária pode ser

observada; o valor de *bandgap* pode, então, ser obtido por meio do método de Tauc e mediante a expressão de Kubelka-Munkin que pode ser aplicada em função da energia do fóton, possibilita por meio da extrapolação da curva obtida pela equação em questão, uma análise mais precisa da energia do band gap quando comparada as análises obtidas através dos valores de absorbância. (BEZERRA, 2022).

A aplicação do método de Tauc permite uma estimativa do valor de band gap do eletrodo tratado termicamente. O referido método pode ser expresso como apresentado na Equação 22.

$$(22)$$

na qual os termos α refere-se ao coeficiente de absorção; h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton; E_g é a energia de band gap; A é uma constante e o termo n refere-se ao fator que indica a natureza das transições eletrônicas ($n=1/2$ para transição direta e 2 para indireta) no semicondutor. De acordo com Silva (2022), o TiO_2 é considerado um semicondutor de transição indireta, logo $n=2$.

Para que o método de Tauc possa ser utilizado para a realização do cálculo do valor da energia de band gap por meio dos resultados de reflectância obtido, é necessário a transformação do espectro de reflectância em espectro de absorção e isso, pode ser feito empregando a função de Kubelka-Munkin (Equação 23) apresentada a seguir.

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)}{2R_\infty} \quad (23)$$

em que R_∞ refere-se a reflectância difusa de uma dada amostra infinitamente espessa, K é o coeficiente de absorção e S o coeficiente de espalhamento. Substituindo o termo α na equação anterior, pode-se plotar um gráfico em função do fóton, resultando em uma região de caráter linear e possibilitando a estimativa o valor de energia do band gap dos NT- TiO_2 sintetizados (BEZERRA, 2022). Ao fazer a substituição do termo α da Equação 22 pelo termo $F(R_\infty)$ presente na equação 23, tem-se a equação 24.

$$)h\nu \square^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (24)$$

O coeficiente linear da reta descrita pela Equação 24 possibilita que o valor de band gap (E_g) para os NT- TiO_2 possa ser estimado ao se plotar um gráfico de $)h\nu \square^{1/n}$ vs energia do fóton ($h\nu$) e então fazer o ajuste da região linear.

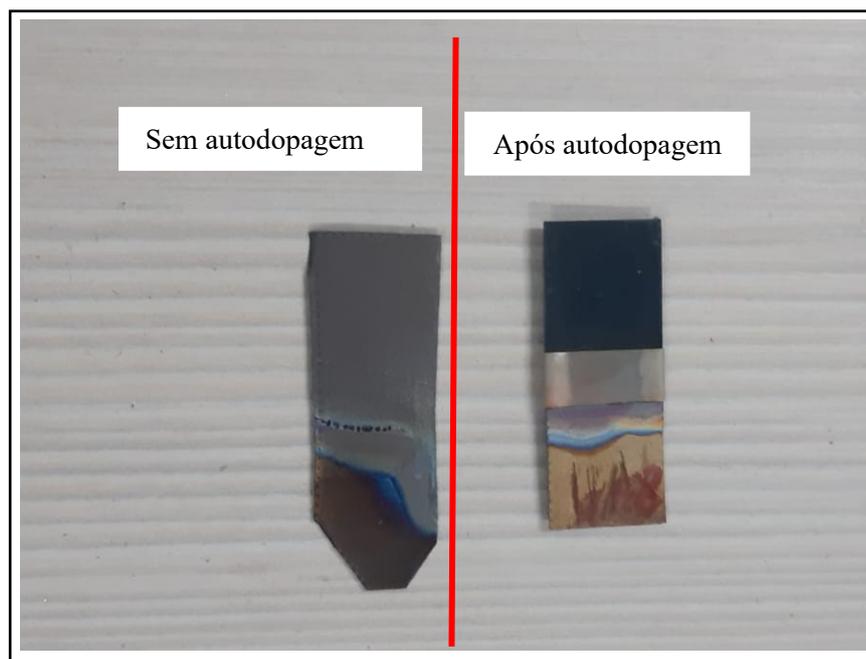
No presente trabalho, o valor de band gap obtido foi de aproximadamente 3 V, o qual, de acordo com a literatura, está conforme a valores de trabalhos anteriormente desenvolvidos (BEZERRA, 2022), o qual é característico do procedimento de anodização em meio orgânico como descrito neste trabalho.

Além de alterações nas propriedades ópticas, o processo de auto dopagem também causa alterações no espectro visual do eletrodo, o qual é descrito detalhadamente na seção seguinte.

5.2.2 Auto dopagem eletroquímica dos eletrodos de nanotubos de TiO_2

Na Figura 13 é apresentado a mudança macroscópica que ocorre após o tratamento catódico que os eletrodos de NT- TiO_2 são submetidos após o processo de autodopagem.

Figura 13 - Imagens do eletrodo de NT- TiO_2 antes e após ser submetido ao procedimento de autodopagem.



Fonte: A autora (2023).

Conforme análise da Figura 13, é possível observar que, após ser submetido ao processo de autodopagem, os eletrodos de NT- TiO_2 , passam a obter uma coloração meio azulada, com tonalidade escura. De acordo com dados dispostos na literatura, essa mudança de cor é um aspecto característico dos NT- TiO_2 pois está diretamente relacionada com a mudança que ocorre na estrutura eletrônica do TiO_2 , a qual é atribuída a redução do Ti^{4+} para

Ti³⁺ na estrutura cristalina, o que, por consequência, favorece as transições eletrônicas do tipo d-d, alterando visualmente a cor do eletrodo (BEZERRA, 2022).

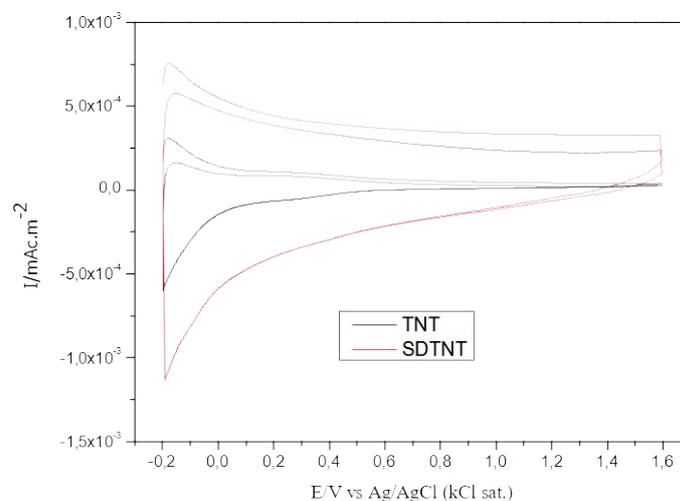
De acordo com Bezerra (2022), devido à redução do Ti⁴⁺ que ocorre durante o tratamento eletroquímico, é observado também a mudança na estequiometria do TiO₂, o que implica em defeitos induzidos pela presença do Ti³⁺ tendo como consequência, o reflexo direto em diferentes propriedades do TiO₂ como, por exemplo, a obtenção do melhoramento no desempenho fotocatalítico do eletrodo quando comparado ao desempenho do material sem esse tipo de tratamento.

É válido ressaltar ainda que, existem outras formas técnicas para o tratamento de autodopagem, porém, devido a simplicidade e o histórico de sucesso na obtenção do resultado pretendido, neste trabalho foi dado preferência ao tratamento eletroquímico.

5.2.3 Caracterização do perfil padrão do eletrodo por voltametria cíclica (VC)

O perfil padrão do NT-TiO₂ obtido por voltametria cíclica (VC) está apresentado na Figura 14, tal perfil padrão está de acordo resultados dispostos na literatura (BEZERRA *et al.*, 2023). A caracterização por VC foi realizada com o intuito de garantir que a que a superfície do eletrodo sempre apresentasse o mesmo padrão voltamétrico durante os experimentos de oxidação. Na mesma figura também é notável a diferença que ocorre entre os os currículos do perfil do elerodo após passar pelo procesdimento de auto-dopagem.

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos (CV) para o eletrodo antes (NTT) e após (SD-NTT) ser submetido ao processo de autodopagem.



Fonte: A autora (2023).

Conforme mostrado na Figura 14, e de acordo com Bezerra e colaboradores (2023), para os eletrodos de NT-TiO₂ antes de passar pelo procedimento de autodopagem, o pico observado em aproximadamente -0,18 V é característico do eletrodo e pode estar relacionado à dessorção de hidrogênio. Entretanto após, passar pelo processo de autodopagem, os nanotubos de dióxido de titânio (SD-NTT) apresentam um perfil quadrado, o que indica que está ocorrendo apenas um processo não faradáico; voltamogramas como esses formato são comuns para materiais com uma natureza capacitiva, como é o caso do TiO₂. Também é possível observar que houve o deslocamento da banda plana, a qual está relacionada o o nível de Fermi, o que proporciona melhor separação de carga na interface eletrodo/eletrólito, melhorando o processo de oxidação mediata pelo eletrodo (BEZERRA, *et al.*, 2022).

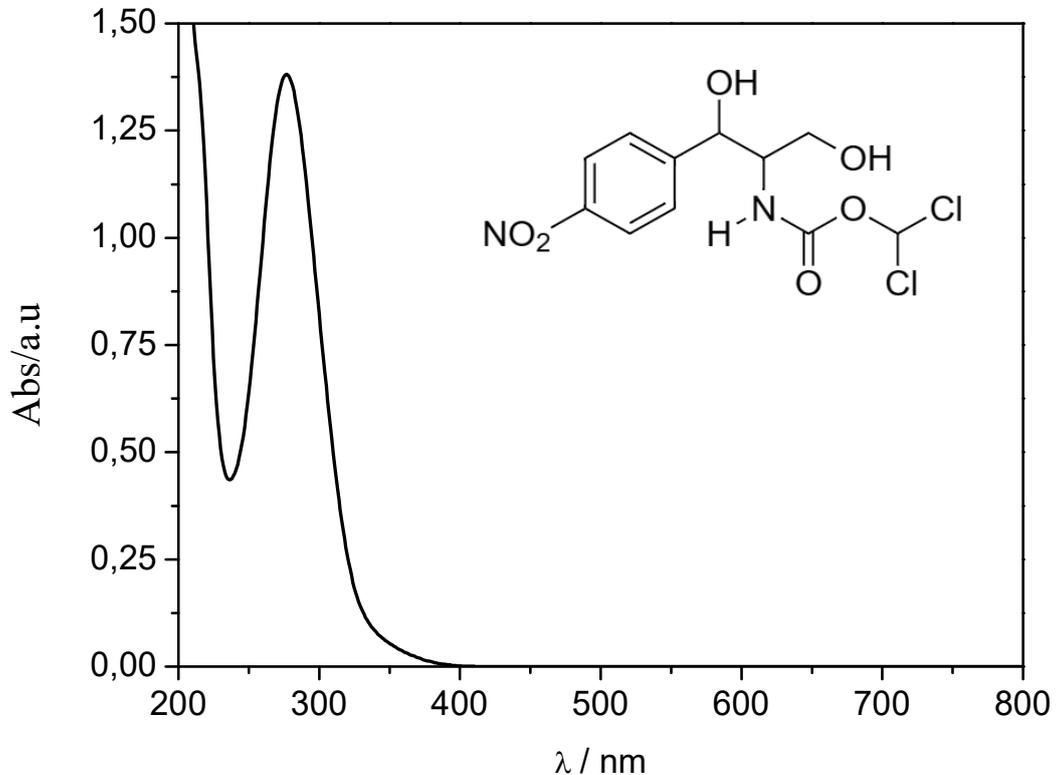
Assim, neste trabalho foi adotado o perfil SD-NTT como o perfil padrão do eletrodo, o qual era analisado antes do início dos ensaios de oxidação.

5.3 Degradação do cloranfenicol

5.3.1 Determinação da curva de máxima absorbância para monitoramento da degradação no UV-Vis

Antes de avaliar os processos de degradação do cloranfenicol, foi feito espectro de varredura UV-Vis de uma solução do fármaco em uma solução na concentração de 0,16 mmol L⁻¹, a fim de determinar a banda de máxima absorção a ser utilizada para monitorar o comportamento de degradação do fármaco em função do tempo. Na Figura 15 é apresentado o espectro de absorbância obtido e no *insert* da figura é possível observar a fórmula estrutural do mesmo.

Figura 15-Espectro de absorção UV-Vis da solução aquosa de Cloranfenicol $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. *Insert*: estrutura molecular do cloranfenicol.



Fonte: A autora (2023).

Como observado na Figura 15, a molécula do cloranfenicol consiste em um anel aromático benzênico ligado a um grupo acetamida, que por sua vez está ligado a um átomo de carbono quiral com um grupo nitro substituinte. De acordo com o espectro obtido, ele apresenta apenas um máximo de absorção em aproximadamente 277 nm, correspondendo ao sistema conjugado ligado ao grupo nitro da molécula.

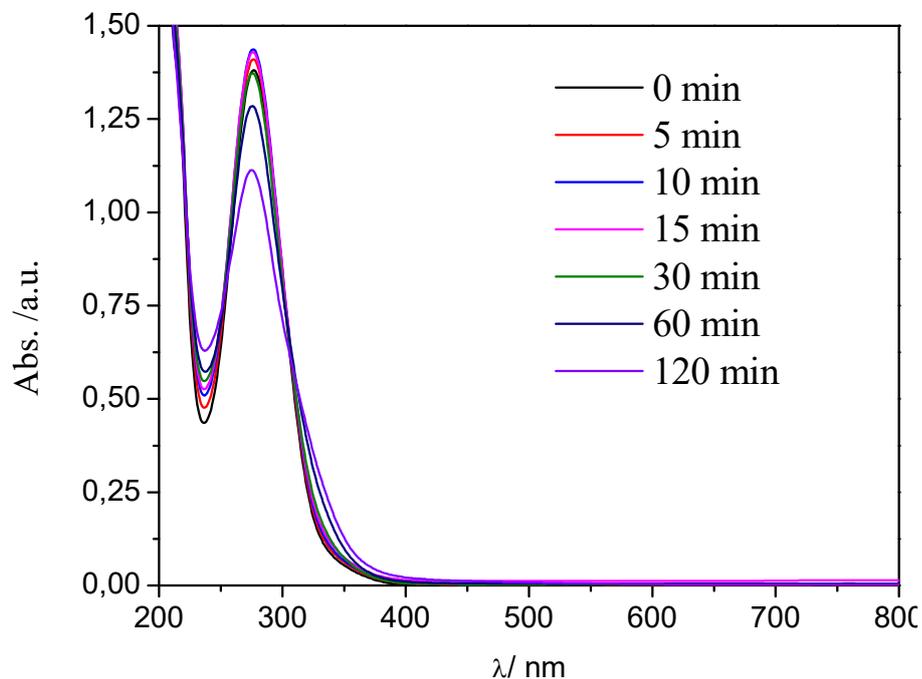
A presença do grupo nitro, por sua vez, confere atividade antimicrobiana ao composto, uma vez que ele é capaz de interferir no processo de síntese proteica bacteriana, assim como também é o grupo que atribui toxicidade ao composto (KIM *et al.*, 2018).

5.3.2 Degradação fotoquímica do cloranfenicol

5.3.2.1 Fotoquímica com simulador de luz solar

Na Figura 16, é apresentado os resultados obtidos para a variação de absorbância do cloranfenicol para a degradação fotoquímica em um sistema com luz solar de potência de 100 W utilizada como fonte de radiação ao longo do tempo de 120 min de reação.

Figura 16 - Espectro de absorção UV-Vis da solução aquosa de cloranfenicol a $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 ao longo do tempo de 120 min degradação fotoquímica com luz solar.



Fonte: A autora (2023).

A análise da Figura 16 permite observar que ocorreu variação de decaimento nos valores de absorbância ao longo de todos os intervalos de tempo observados. Variações as quais podem ser atribuídas à formação de espécies intermediárias que podem absorver no comprimento de onda monitorado (LUZ, 2012), sugerindo que a degradação do contaminante estava ocorrendo efetivamente.

Os valores exatos de absorbância obtido em cada tempo monitorada encontra-se disposto na Tabela 2.

Tabela 2-Valores de absorvância do Cloranfenicol a 0,16 mmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ para a degradação fotoquímica com luz solar com t = 120 min.

Tempo (min)	Valores de absorvância
0	1,381
5	1,41
10	1,437
15	1,428
30	1,371
60	1,282
120	1,109

Fonte: A autora (2023).

Conforme análise do gráfico obtido (Figura 16) e com base nos valores fornecidos na tabela 2, observou-se uma diminuição total de absorvância de aproximadamente 19,7% em relação à absorvância inicial ($|□_0|$) e a absorvância final ($|□_1|$).

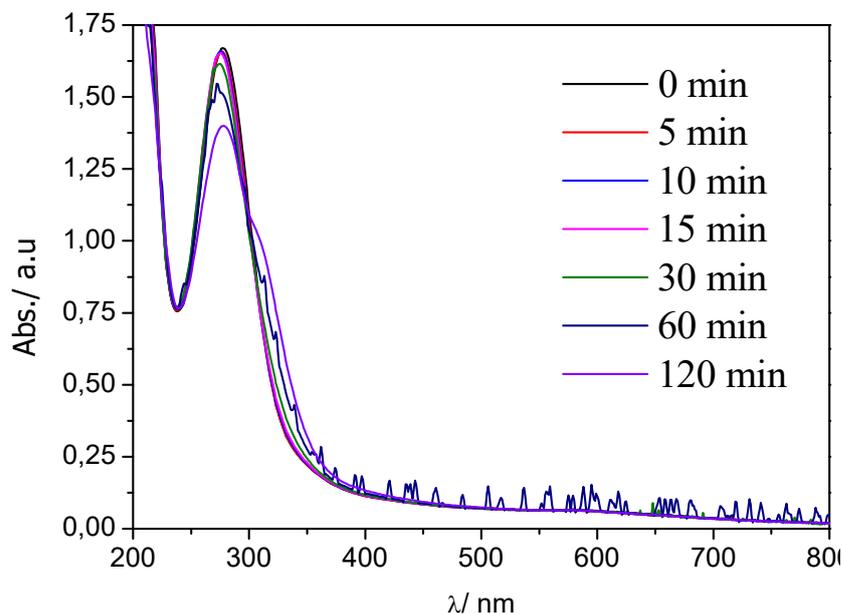
$$\%_{\text{abatimento}} = (|□_0|) -$$

A diminuição total de 19,7% na absorvância do cloranfenicol ao longo de 120 min de exposição à radiação solar, dá indícios de que está ocorrendo a degradação uma vez que é verificado a ocorrência de modificações espectrais nos tempos monitorado, entretanto, ao relacionar esse valor final de absorvância com a degradação do fármaco, a taxa obtida é considerada a baixa para o objetivo do estudo. Essa observação sugere que podem ser necessários ajustes nas condições experimentais ou a exploração de outras abordagens de degradação para alcançar uma redução mais substancial na concentração do poluente. Em função destas observações, estudos subsequentes de fotodegradação foram realizados com uma fonte de radiação UV.

5.3.2.2 Fotoquímica com simulador de luz UV

Na Figura 17, é apresentado os resultados da variação de absorvância obtidos para degradação fotoquímica do cloranfenicol onde foi utilizado luz UV como fonte de radiação em comprimento de onda de 254 nm ao longo de 120 min de reação.

Figura 17-Espectro de decaimento fotoquímico com luz UV para 0,16 mmolL⁻¹ de cloranfenicol em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, t = 120 min.



Fonte: A autora (2023).

Conforme análise da Figura 17, houve uma diminuição progressiva da absorbância em cada intervalo de tempo avaliado. As variações nos valores de absorbância ao longo do tempo sugerem alteração na estrutura química do composto à medida que a exposição à luz UV se prolonga. Os dados de absorbância obtidos para cada intervalo de tempo estão apresentados no Tabela 3.

Tabela 3-Valores de absorbância do Cloranfenicol a 0,16 mmolL⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ para a degradação fotoquímica com luz UV, t=120 min.

Tempo (min)	Valores de absorbância
0	1,670
5	1,658
10	1,656
15	1,648
30	1,607
60	1,512
120	1,399

Fonte: A autora (2023).

De acordo com os dados fornecidos na tabela 3, e através do emprego da Equação 25, ao fim de 120 min de reação, foi observada uma redução total na absorvância de aproximadamente 16,18%.

Embora essa diminuição seja significativa em termos de degradação do contaminante, é importante destacar que o percentual de decaimento de absorvância pode ser considerado relativamente baixo. Ao confrontar o resultado obtido para o monitoramento de degradação fotoquímica com UV com os resultados obtidos para a degradação com luz solar, é possível constatar que, em termos de absorvância, a degradação foi mais eficiente ao utilizar-se a fonte de radiação solar.

Neste contexto, é válido destacar que, de acordo com estudos relatados na literatura, na maioria dos compostos orgânicos, como é o caso do Cloranfenicol, as reações que envolvem irradiação são fortemente influenciadas tanto pelo comprimento de onda quanto pela intensidade da fonte de irradiação utilizada, o que pode influenciar o processo de degradação (LOFRANO *et al.*, 2016).

No presente estudo, a lâmpada UV utilizada apresentava potência de 13 W e um comprimento de onda de 254 nm, já a lâmpada solar, embora não seja possível apontar um comprimento de onda específico uma vez que ela abrange todo o espectro do visível e do ultravioleta, possuía uma potência de 100 W, havendo, portanto, uma grande diferença na intensidade das fontes de luz utilizadas, sendo a luz solar de potência superior quando comparada à luz UV. Tal observação pode justificar o comportamento de maior degradação obtida no sistema de degradação com luz solar.

De acordo com dados dispostos na literatura, a maior eficiência do processo de degradação alcançada na fonte de radiação de maior potência ocorre porque a fotólise dos oxidantes e a subsequente formação de radicais são altamente dependentes do comprimento de onda (GU *et al.*, 2021); logo, se há uma maior formação de radicais também ocorrerá uma maior degradação do composto contaminante.

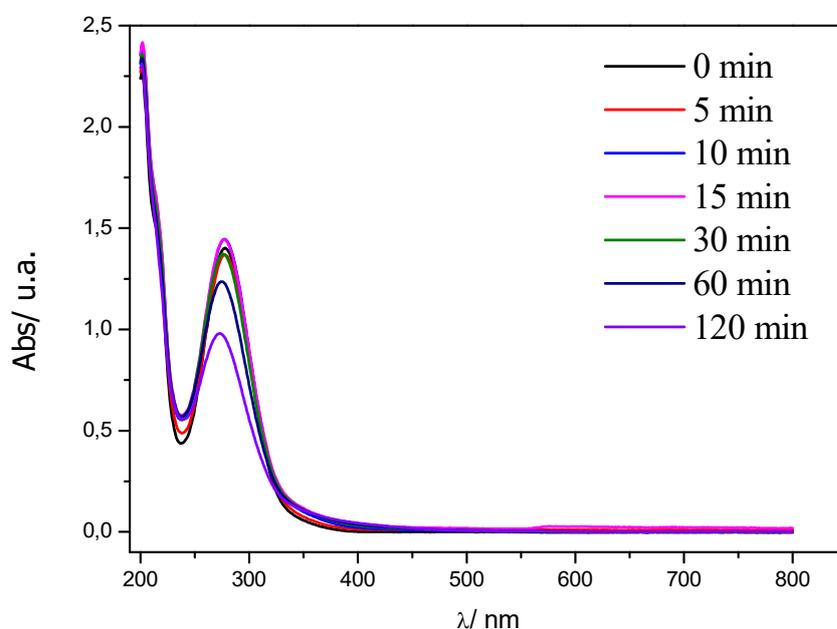
Além das diferenças observadas na eficiência de degradação, é possível inferir que também foi observado indícios de diferenças com relação ao mecanismo para cada tratamento de degradação. Enquanto a degradação fotoquímica com luz solar induziu um aumento na banda de absorvância monitorada nos primeiros tempos de reação, os mesmos que nos tempos subsequentes de reação foram reduzidos, a degradação fotoquímica com luz UV manteve um sinal espectral mais constante e sem muitas modificações. Entretanto, no geral, quando a degradação fotoquímica com luz solar é comparada a fotoquímica com luz UV, observa-se

que ambos os processos induzem mudanças estruturais que modificam a banda de absorvância monitorada e que, como consequência, reduzem a área espectral na região monitorada.

5.3.3 Degradação eletroquímica

Na Figura 18 é apresentado o comportamento da variação de absorvância do composto orgânico estudado ao longo de 120 min de reação de degradação eletroquímica com imposição de corrente (j) de 15 mA cm^{-2} em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, na qual o NT-TiO₂ foi utilizado como eletrodo de trabalho.

Figura 18 - Espectro de decaimento eletroquímico para $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ de cloranfenicol em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e Na₂SO₄ com $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, $t = 120 \text{ min}$.



Fonte: A autora (2023).

A análise da Figura 18 mostra que ocorreu redução na intensidade de absorvância da banda monitorada (277 nm) ao longo de todo o tempo de reação. Os valores de absorvância obtidos para cada tempo analisado de degradação eletroquímica do cloranfenicol encontram-se resumidos na Tabela 4. Ao aplicar a Equação 25 aos valores fornecidos pela mesma, foi obtido uma diminuição total de aproximadamente 31,14% na absorvância do poluente.

Tabela 4-Valores de Absorbância do Cloranfenicol a $0,16 \text{ mmolL}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 para a degradação Eletroquímica com eletrodo de NT- TiO_2 e $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 120 \text{ min}$.

Tempo (min)	Valores de absorbância
0	1,400
5	1,1367
10	1,445
15	1,443
30	1,370
60	1,230
120	0,964

Fonte: A autora (2023).

De acordo com Santos *et al.* (2020), o mecanismo da degradação eletroquímica é fortemente dependente da composição do eletrodo de trabalho utilizado e da natureza de sua interação com os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados. Neste contexto, Martinez-Huitle e Ferro (2006), afirmam que a oxidação eletroquímica pode ser mediada por radicais $\bullet\text{OH}$, adsorvidos na superfície do eletrodo, no caso de eletrodos ativos ou por meio de espécies oxidativas produzidas eletricamente como intermediárias da oxidação da água, no caso dos eletrodos não ativos.

Nos eletrodos ativos observa-se uma forte interação entre o eletrodo (M) e o radical $\bullet\text{OH}$, onde os radicais $\bullet\text{OH}$ adsorvidos podem interagir com o ânodo, formando um chamado óxido superior (MO); desta forma, nesta via de oxidação, o par redox MO/M atua como um mediador na oxidação de orgânicos. No entanto, para um eletrodo não ativo, observa-se uma fraca interação entre o radical $\bullet\text{OH}$ e a superfície do eletrodo, sendo por isso que, nesta via, a oxidação de orgânicos é mediada por radicais $\bullet\text{OH}$ livres, os quais, por sua vez, são produzidos pela oxidação da molécula de água.

Conforme anteriormente já mencionado, o ânodo de NT- TiO_2 é pertencente ao grupo dos “eletrodos não ativos” e, por isso, com ele o poluente orgânico pode ser degradado principalmente via oxidação indireta pelos oxidantes gerados eletroquimicamente pela descarga de água durante a eletrólise. Nesse caso, pode-se inferir que a remoção do Cloranfenicol ocorre mediante a ataques de radicais $\bullet\text{OH}$, conforme descrito na Equação 26.



O fato de eletrodos de NT- TiO_2 serem capazes de oxidar o referido poluente na ausência de irradiação, em um processo denominado de reações no escuro, pode ser atribuído ao procedimento de autodopagem, o qual é responsável por tornar o eletrodo mais condutivo,

fornecendo a possibilidade da ocorrência de reações de oxidação no escuro (BEZERRA *et al.*, 2022).

De acordo com Chen; Dai (2015), além do material do ânodo utilizado, a aplicação de corrente elétrica no processo eletroquímico é um o parâmetro chave que proporciona condições favoráveis para a quebra e transformação do poluente, resultando em um maior percentual de decaimento de absorbância visto que influencia na formação das espécies oxidativas.

Com relação a densidade de corrente, cabe ressaltar que de acordo com a literatura, quando é aplicado no sistema eletroquímico uma densidade de corrente menor que a densidade de corrente limitante, a degradação corre com baixa eficiência devido a menor produção de espécies reativas de oxigênio (ROS). Já quando é aplicado densidades de correntes maiores que a densidade limitante, a maior geração dos radicais $\bullet\text{OH}$ pode melhorar a eficiência de degradação, mas, por outro lado, a formação de produtos secundários em excesso pode dificultar a disponibilidade de espécies reativas (CHEN; DAI; 2015).

Somado a isso, estudos anteriormente realizados pelo grupo de pesquisa em eletroquímica demonstraram que, embora o aumento da densidade de corrente possa melhorar o desempenho do processo de degradação como um todo, também pode danificar a estrutura do eletrodo de NT-TiO₂, o qual mostra sensibilidade para altos potenciais, o que não é interessante para o processo eletroquímico (CHEN *et al.*, 2019). Diante do exposto, a densidade de corrente de 15mAcm⁻¹ utilizada neste trabalho foi considerada a ideal por preservar a estabilidade e a eficiência do eletrodo.

Em um interessante trabalho desenvolvido por Chen; Dai (2015) onde foi avaliado a degradação eletroquímica do cloranfenicol assim como também foi proposto um mecanismo de degradação para o mesmo utilizando um eletrodo de PbO₂ dopado com Al, o qual também é pertencente à classe dos eletrodos não ativos, os autores atingiram taxa de mineralização de 52,06% em 500 mg L⁻¹ de cloranfenicol em uma densidade de corrente de 30 mA cm⁻² após 2,5 h de eletrólise sob condições ótimas de reação.

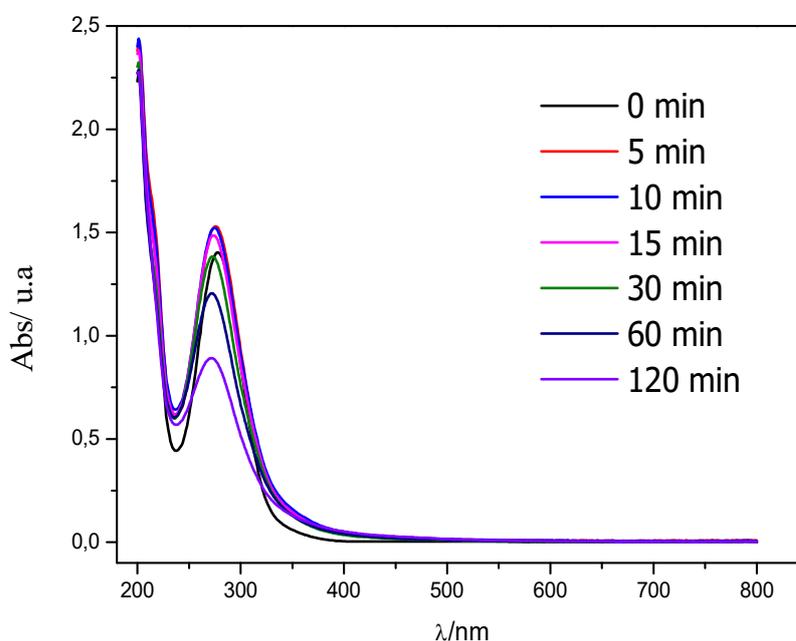
Assim, levando em consideração a classe do eletrodo, o tempo de reação e a densidade de corrente aplicada, pode-se inferir que neste trabalho foi obtido uma degradação eficiente do poluente em um baixo consumo energético, além de ter evidências de que o eletrodo de NT-TiO₂ apresenta resultados promissores para degradação do cloranfenicol em água residual.

5.3.4 Degradação fotoeletroquímica

5.3.4.1 Fotoeletroquímica com luz UV

Na Figura 19, é apresentado o a variação nos valores de absorbância para degradação fotoeletroquímica do cloranfenicol no sistema composto por luz UV (comprimento de onda de 254 nm) como fonte de irradiação, imposição de corrente (j) de 15 mA cm^{-2} e eletrodo do NT-TiO₂ ao longo do tempo de 120 min de reação.

Figura 19-Espectro de decaimento fotoeletroquímico com luz UV para $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ de cloranfenicol em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e Na₂SO₄ com $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$, $t=120 \text{ min}$.



Fonte: A autora (2023).

Ao analisar o gráfico referente a degradação fotoeletroquímica do cloranfenicol utilizando luz UV como fonte de radiação e o eletrodo de NT-TiO₂ ao longo de 120min de reação, percebe-se que nos primeiros 5 min, houve um aumento na absorbância para 1,528%, seguido por uma diminuição gradual para 1,515 % aos 10 min. Aos 15 min, observou-se uma redução adicional para 1,472%, indicando o efeito combinado da luz UV e corrente elétrica na degradação do poluente.

Após 30 min, a absorbância diminuiu para 1,358%, representando um percentual de decaimento de aproximadamente 3,20%. Cabe ressaltar que a partir deste ponto de reação, observou-se um decaimento mais significativo da absorbância. Aos 60 min, a absorbância diminuiu para 1,176%, correspondendo a um percentual de decaimento de aproximadamente

16,16%. Esse resultado indica uma eficiência considerável na degradação do poluente utilizando a combinação da luz UV e corrente elétrica.

No tempo final de 120 min, a absorvância atingiu o valor mais baixo de 0,870, representando um percentual de decaimento de aproximadamente 37,87%. Essa redução acentuada indicam uma modesta eficácia do método de degradação fotoeletroquímica na degradação do fármaco quando comparada com as demais condições. Os valores de absorvância do Cloranfenicol em cada tempo analisado são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5-Valores de absorvância do Cloranfenicol a 0,16 mmol L⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ para a degradação fotoeletroquímica com luz UV em j = 15 mA cm⁻² e t = 120min.

Tempo (min)	Valores de absorvância
0	1,403
5	1,528
10	1,515
15	1,472
30	1,358
60	1,176
120	0,870

Fonte: A autora (2023).

Em comparação com os outros métodos de degradação analisados anteriormente, a combinação das técnicas foto e eletroquímica demonstrou uma eficiência maior em termos de decaimento da absorvância. Pois com as técnicas separadas o maior decaimento registrado foi 31,14% enquanto a degradação fotoeletroquímica alcançou uma redução total de 37,87%. Essa diferença sugere que a combinação da luz UV com a corrente elétrica pode potencializa o processo de degradação do poluente, resultando em uma maior eficiência global.

De acordo com a literatura, a superioridade da fotoeletroquímica em relação a fotoquímica e a eletroquímica ocorre devido a aplicação da corrente elétrica ao meio reacional que proporciona um aumento na formação de espécies reativas de oxigênio, como os radicais •OH somado ao efeito da luz que pode gerar buracos na superfície do eletrodo, o que proporciona ainda mais as reações que fazem parte do processo oxidativo; o que permite uma maior diversidade de mecanismos de degradação, resultando em uma quebra mais efetiva da molécula do composto orgânico alvo (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

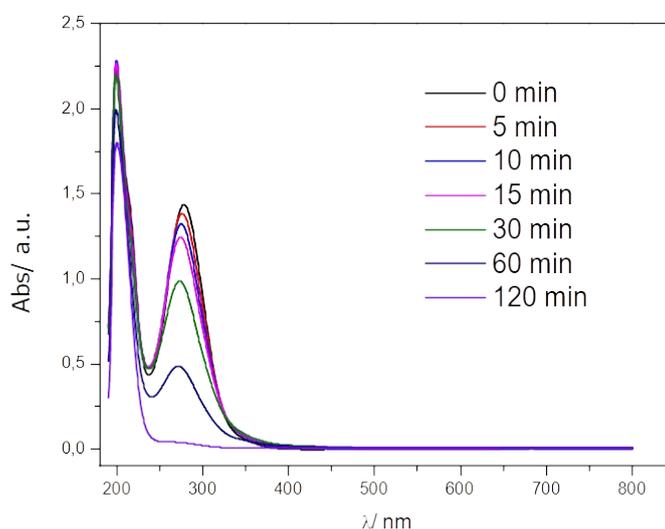
Apesar de ter obtido resultado eficiente com a degradação Fotoeletroquímica no reator de luz UV, ao comparar o resultado obtidos para a oxidação eletroquímica utilizando apenas a imposição de corrente elétrica ao NT-TiO₂ isoladamente, observou-se que a diferença não foi

tão significativa como se esperava. Diante do resultado, decidiu-se explorar uma abordagem adicional.

5.3.4.2 Fotoeletroquímica com simulador de luz solar

Na Figura 20, é apresentado os resultados obtidos para degradação fotoeletroquímica do cloranfenicol no sistema composto por luz solar (100 W) como fonte de irradiação, imposição de corrente (j) de 15 mA cm^{-2} e eletrodo do NT-TiO₂.

Figura 20 - Espectro de decaimento fotoeletroquímico com luz solar para $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ de cloranfenicol em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Na₂SO₄ com $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 120 \text{ min}$.



Fonte: A autora (2023).

Durante a análise da degradação fotoeletroquímica com luz solar, foi observado um declínio gradual na absorbância do cloranfenicol ao longo do tempo de reação. Os resultados apontam que, após 5 min de exposição, houve uma redução de aproximadamente 3,55% na absorbância. Esse valor aumentou para cerca de 8,21% aos 10 min e atingiu aproximadamente 13,95% aos 15 min. Após 30 min, a absorbância apresentou uma diminuição mais significativa, alcançando aproximadamente 32,17%. Entre 60-120 min, a absorbância sofreu uma redução significativa de aproximadamente alcançando um valor mínimo de 97,41%. Os valores de absorbância para os tempos monitorados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de Absorbância do Cloranfenicol a $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 para a degradação fotoeletroquímica com luz solar em $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ e $t = 120 \text{ min}$.

Tempo (min)	Valores de absorbância
0	1,435
5	1,384
10	1,317
15	1,235
30	0,973
60	0,472
120	0,037

Fonte: A autora (2023).

Uma observação com relação a diferença notável no espectro de absorbância obtido para a degradação Fotoeletroquímica com luz solar em relação ao espectro obtido para a degradação fotoeletroquímica com luz UV é que, enquanto foi observado um rápido aumento nos sinais de espectrais na condição Fotoeletroquímica com luz UV em todos os tempo de 5, 10 e 15 min e um leve deslocamento da banda no tempo de 15 min, os quais são atribuídos a possíveis intermediárias de reação formados, na Fotoeletroquímica com luz solar, observou-se uma significativa mudança no sentido de diminuição da banda monitorada, sem aumento ou deslocamento notável da banda monitorada.

A análise dos resultados apresentados para a condição de degradação fotoeletroquímica com luz solar mostra que houve uma degradação progressiva ao longo do tempo de exposição à luz solar e evidencia a alta eficácia da degradação obtida na condição citada em relação as condições anteriormente apresentadas, além de dá indícios de que, nesta condição, a degradação pode ter sido eficiente também para os intermediários que foram produzidos ao decorrer do processo oxidativo.

A ausência de trabalhos que envolvam a degradação foi Fotoeletroquímica do cloranfenicol mediada por NT-TiO₂ e fontes de radiação impedem uma análise aprofundada das observações feitas. Entretanto, de acordo com Bertazzoli e Pelegrini (2002), os resultados apresentados para a degradação Fotoeletroquímica em ambos os reatores podem ser interpretados de acordo com o mecanismo de eletrooxidação que tem como base a formação do radical •OH, espécie tida como intermediária que é responsável pela oxidação do composto orgânico.

Segundo aos autores, ao combinar-se eletrólise com fotocatalise, é possível que ocorra duas vias para a produção a referida espécie oxidativa. Na via eletroquímica, a água é

descarregada na superfície do eletrodo, especificamente na fase condutora do revestimento do mesmo, resultando na espécie $\bullet\text{OH}$. Já na via fotoeletroquímica, com a radiação da fonte de luz incidente na superfície do eletrodo, a fase semicondutora é ativada e espécies intermediárias extras de $\bullet\text{OH}$ são formadas.

É importante destacar também que as maiores taxas de diminuição de absorvância observadas para as duas condições fotoeletroquímicas também estão diretamente relacionadas com as propriedades do eletrodo utilizado. Como o eletrodo de NT-TiO₂ é capaz de sofrer fotocatalise heterogênea, os processos de fotocatalise e eletrólise acontecem na mesma superfície anódica o que, conseqüentemente, leva a um aumento na taxa de formação de radicais $\bullet\text{OH}$ (PINHEIRO *et al.*, 2004). Assim, se há uma maior produção de espécies oxidativas, conseqüentemente há uma maior degradação. Desta forma, levando em consideração que a eficiência da degradação depende muito da quantidade de radical $\bullet\text{OH}$ disponível (CHEN; DAI, 2015), fica evidente que a combinação da fotodegradação com a aplicação de corrente elétrica resulta em uma sinergia que potencializa a eficiência do processo de degradação do composto poluente em estudo.

5.4 Quantificação da degradação do cloranfenicol por HPLC

A possibilidade de acompanhar a degradação do poluente por meio da absorvância possibilita uma avaliação contínua e qualitativa do processo de degradação. No entanto, é importante ressaltar que o monitoramento da degradação por absorvância apresenta algumas limitações visto que a absorvância é uma medida indireta da degradação e a correlação entre a diminuição da absorvância e as alterações na estrutura química do composto precisa ser cuidadosamente avaliada haja vista que no processo de degradação pode ter a formação de intermediários de degradação que podem absorvem no mesmo comprimento de onda monitorado para o analito.

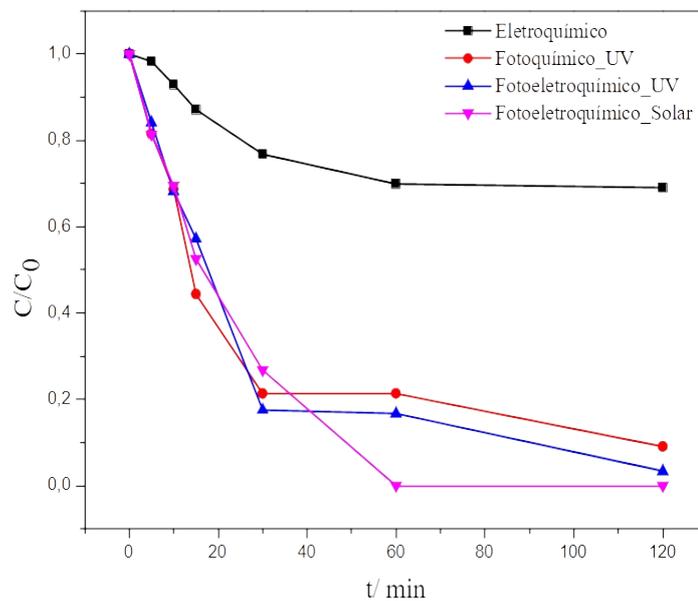
Dessa forma, empregaram-se técnicas complementares para enriquecer os resultados obtidos, tais como a análises de Cromatografia Líquida de Alta eficiência (HPLC); a qual usa como parâmetro a concentração do analito e por isso por ela é capaz de quantificar a degradação do composto em estudo.

Por meio do HPLC é possível obter informações referentes a retenção do composto em estudo na coluna utilizada, de modo que as transições monitoradas em um determinado sinal é proporcional a concentração do analito, o que permite atingir níveis de sensibilidade e

confiabilidade maiores quando comparados aos dados fornecidos pela espectroscopia UV-Vis (MARTINS JÚNIOR; BUSTILLOS; PIRES, 2006).

Na Figura 21, é apresentado os resultados de HPLC para o cloranfenicol, por meio do qual é possível fazer uma avaliação detalhada das mudanças ocorridas na concentração do poluente no decorrer de cada experimento eletroquímico realizado.

Figura 21-Curvas do decaimento da concentração obtidas por HPLC para as condições avaliadas



Fonte: A autora (2023).

Conforme análise da curva correspondente a degradação eletroquímica, observou-se uma redução na concentração do cloranfenicol de aproximadamente 30,95% enquanto que na absorvância UV-Vis foi registrado uma diminuição de 31,14%. Embora seja observado que houve uma pequena diferença, é possível dizer que intensidade da absorvância em comparação com diminuição da concentração, registrou um decréscimo similar.

A partir da análise da mesma curva, também é possível observar que a maior variação na concentração do poluente ocorreu nos primeiros tempos de reação e após os 30 min, o composto mostrou um comportamento quase que constante. De acordo com Chen, Xia e Dai (2015), esse comportamento pode ser explicado levando em consideração o fenômeno de difusão que ocorre no interior da solução ao assumir-se que a oxidação do poluente ocorreu na superfície do eletrodo mediada por radicais $\bullet\text{OH}$. Segundo aos autores, nos tempos iniciais, a reação eletroquímica ocorre de forma mais rápida que a difusão e, desta maneira, o esperado é que o poluente fosse completamente degradada na interface eletrodo/solução; no entanto, a

medida que a concentração inicial do poluente diminuiu, intermediários foram produzidos á medida que reação continuava sob menor concentração do cloranfenicol; tais intermediários podem competir com a reação de oxidação do cloranfenicol com os radicais $\bullet\text{OH}$ disponíveis, afetando, portanto, a taxa de remoção do poluente.

Na condição de degradação fotoquímica com luz UV, observou-se uma significativa redução de aproximadamente 90,94% na concentração do cloranfenicol. Esse resultado realça a influência da radiação luminosa no processo de degradação, indicando que as reações fotoquímicas causadas pela interação entre a luz e o composto desempenharam um papel relevante. Ao comparar os dados de concentração com os valores de absorvância obtidos, é evidente uma diferença substancial entre o decréscimo da concentração e a diminuição da absorvância. Enquanto a concentração do cloranfenicol diminuiu em mais de 90%, a absorvância registrou uma redução média de cerca de 16%.

Esta discrepância pode ser atribuída à possível formação de intermediários de reação que compartilham o mesmo comprimento de onda de absorção do composto em estudo. Como resultado, a absorvância não atingiu valores tão baixos, uma vez que os mencionados intermediários podem absorver a luz incidente no meio reacional. Essa observação ilustra a complexidade das reações de degradação, ressaltando a necessidade de uma análise abrangente e mais sensível que considere não apenas as mudanças nas propriedades espectrais do composto mais que, sobretudo leve em consideração as alterações nas concentrações do mesmo.

Ao analisar a combinação de processos fotoeletroquímico com exposição à luz UV, observa-se que a concentração do cloranfenicol diminuiu em cerca de 96,63% para. Como anteriormente já mencionado, a luz UV pode atuar como um catalisador para reações de degradação, amplificando os efeitos dos processos eletroquímicos e promovendo uma eficaz quebra das ligações químicas do composto. Assim como na degradação fotoquímica usando a luz UV, na degradação fotoeletroquímica usando a mesma fonte luminosa foi possível observar uma diferença significativa na diminuição da concentração em comparação a absorvância.

Já no experimento de degradação fotoeletroquímica com luz solar, a concentração do cloranfenicol foi reduzida para zero, ou seja, é possível inferir que houve uma degradação completa do composto. Esse resultado demonstra que a exposição à luz solar combinada com o processo de oxidação eletroquímica ao utiliza-se o eletrodo de NT-TiO₂, foi altamente eficaz na degradação do poluente, ressaltando o potencial dessa abordagem em cenários de tratamento de efluentes. Estes resultados também evidenciaram que o potencial de decréscimo

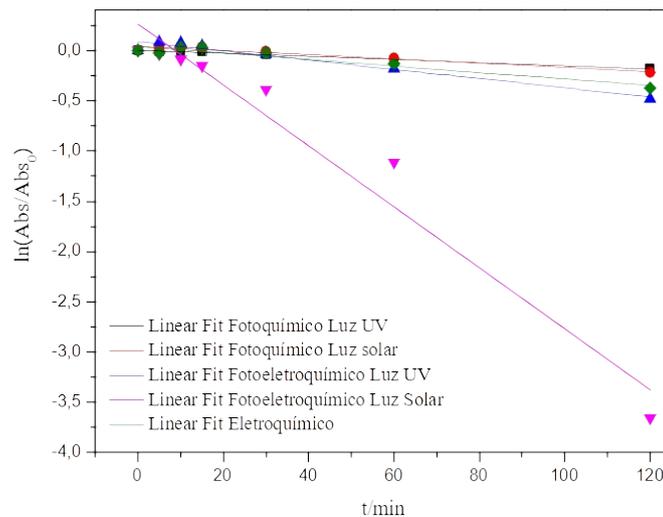
tanto da absorvância quanto da concentração se assemelhou, uma vez que a absorvância nessa condição resultou em uma redução superior a 97%.

A redução de concentração igual a zero do cloranfenicol na degradação fotoeletroquímica com luz solar sugere também que, possivelmente, todo o sistema cromóforo do composto foi quebrado. O resultado obtido foi extremamente significativo e dá indícios de que ocorreu uma degradação completa do antibiótico nesta condição.

5.5 Determinação da cinética de degradação do cloranfenicol

A Figura 22 mostram as curvas cinéticas obtidas para as condições de POAs estudadas na degradação do cloranfenicol.

Figura 22 - Curvas cinéticas obtidas para as condições analisadas na degradação do cloranfenicol.



Fonte: A autora (2023).

Para todos os POAs estudados, a reação de degradação do Cloranfenicol segue uma cinética de primeira ordem uma vez que, plotando o gráfico do logaritmo da absorvância em relação ao tempo de reação, foram obtidas retas lineares. Os valores obtidos para os coeficientes de correlação (R^2) maiores que 0,90 é outro parâmetro que demonstra a validade assumida da cinética de primeira ordem. O comportamento de decaimento exponencial de cinética de primeira ordem pode ser descrito pela equação matemática a seguir (equação 27).

$$|\square|_t = (|\square|_0) \times e^{-kt} \quad (27)$$

em que o termo Abs_t , refere-se a absorvância do Cloranfenicol no tempo t , Abs_0 corresponde a absorvância inicial, k é a constante cinética e t é o tempo de cada reação.

Paralelo a linearização das curvas acima, foi determinado as constantes cinéticas obtidas experimentalmente para cada condição de degradação avaliada, as quais estão dispostas na Tabela 7.

Tabela 7 - Constantes cinéticas do Cloranfenicol após 120 min de reação em função da condição de POA analisada.

POA analisado	Valores de k (min^{-1})
Eletroquímico	0,003
Fotoquímico UV	0,001
Fotoquímico Solar	0,0020
Fotoeletroquímico UV	0,0046
Fotoeletroquímico Solar	0,0032

Fonte: A autora (2023).

Conforme análise, é possível observar que as duas condições fotoquímicas correm com k bem próximas, sendo obtido um valor de $0,002 \text{ min}^{-1}$ para a degradação fotoquímica com luz solar, indicando maior velocidade de reação, enquanto que a constante obtida para a degradação fotoquímica com luz UV foi menor ($0,001 \text{ min}^{-1}$), indicando maior tempo de reação, embora que, estaticamente, não houve uma diferença significativa.

De acordo com Palma *et al.* (2020), o maior tempo de reação observado para a fotoquímica com luz UV, pode ser relacionado com as variações na intensidade da luz, o que pode levar a uma reação mais lenta enquanto que a os fotorreatores com luz solar foram especialmente projetados para proporcionar uma iluminação mais intensa, permitindo, como consequência, o alcance de processos de degradação mais intensos e eficientes.

Seguindo a análise da Tabela 7, nos dois sistemas de fotoeletroquímicos, as constantes de velocidades foram superiores em comparação as demais, sendo que a fotoeletroquímica com luz solar apresentou uma constante cinética (k) de 0.0303 min^{-1} enquanto que a fotoeletroquímica com luz UV teve k igual a $0,0046 \text{ min}^{-1}$.

A superioridade na constante de velocidades dos processos fotoeletroquímicos quando comparadas com as demais técnicas é atribuído ao efeito sinérgico do processo, pois de acordo com Bertazzoli Pelegrini (2002), nos processos fotoeletroquímicos, as velocidades de degradação observadas podem ser de até de uma ordem de grandeza maior quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais. Ainda

de acordo com os autores, a formação dos radicais hidroxila ocorre de forma aditiva, o que também influencia as altas velocidades de degradação da matéria orgânica em questão.

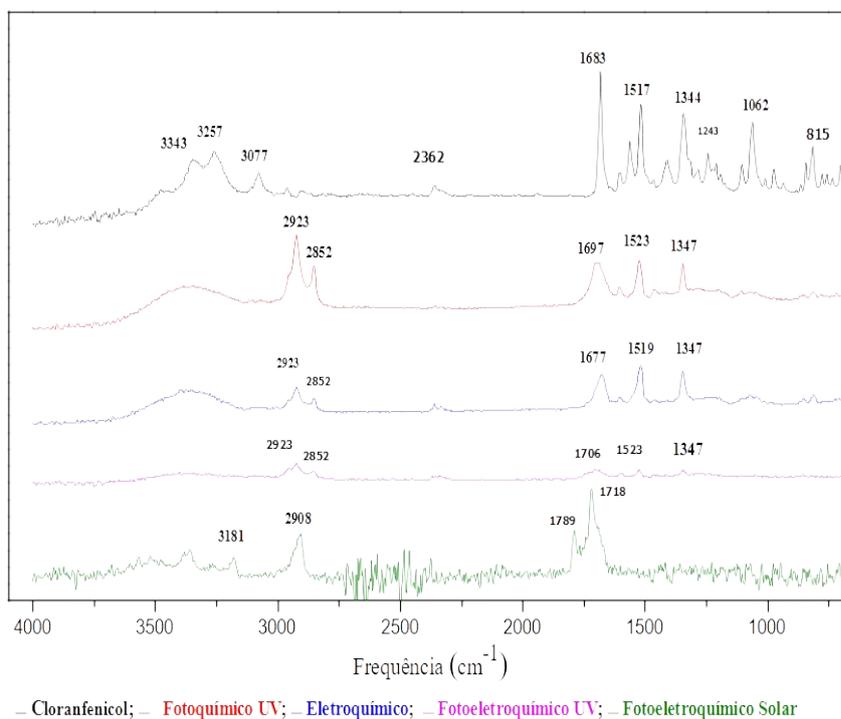
5.6 Acompanhamento da degradação do cloranfenicol por FTIR

Análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas neste trabalho para observar a ocorrência de mudanças no espectro do cloranfenicol com o curso das diferentes técnicas de degradação investigadas. É oportuno destacar que a FTIR está diretamente associada com a transição do estado vibracional das moléculas (XIONG *et al.*, 2019).

Na referida técnica, as amostras são irradiadas e fótons transferem energia para a molécula que, por sua vez, eleva seu nível de excitação molecular, resultando na vibração das ligações moleculares as quais variam por centímetro (cm^{-1}) na região do infravermelho (IR) (SOUZA, 2008). A frequência de cada máximo de absorvância IR é determinada pelas propriedades vibracionais que compõem a natureza das ligações químicas e, desta forma, possibilita que seja feito um diagnóstico específico de cada molécula, o que permite a obtenção de informações a nível molecular, além de possibilitar a investigação de possíveis grupos funcionais, tipos de ligação e conformações moleculares (SOUZA, 2008; LIMA *et al.*, 2020); somado a isso, a técnica apresenta vantagens como operação simples, detecção rápida e medição não destrutiva (XIONG *et al.*, 2019).

A Figura 23 apresenta o espectro de infravermelho obtido para cloranfenicol puro antes de ser submetido aos diferentes processos de degradação, sendo possível observar as mudanças ocorridas nas principais bandas de absorção IR. É válido destacar que o espectro do composto foi usado como padrão comparativo.

Figura 23 – Espectros FTIR obtidos do cloranfenicol e dos extratos reacionais dos ensaios de degradação.



Fonte: A autora (2023).

Na Figura 23, o espectro obtido de cor preta refere-se as vibrações características da molécula do cloranfenicol. No referido espectro, o sinal em 815 cm^{-1} é referente as vibrações do anel aromático. O sinal em 1062 cm^{-1} está associado à vibração de alongamento do átomo de carbono ligado ao átomo de oxigênio (C-O). Em 1517 cm^{-1} encontra-se sinais de alongamento assimétrico do grupo NO_2 . Por volta de 1683 cm^{-1} pode-se observar um sinal intenso, correspondente ao alongamento associado às vibrações de dupla ligação referente ao grupo carbonila (C=O) da amida secundária. Em 2362 cm^{-1} , constata-se um sinal do CO_2 . Entre 3077 cm^{-1} , observa-se sinais correspondentes ao alongamento da ligação entre o átomo de carbono e o átomo de hidrogênio (C-H) e em 3257 cm^{-1} observa-se um sinal da ligação N-H. A vibração do sinal 3343 cm^{-1} está associada ao alongamento da ligação N-H da amida secundária. Os possíveis sinais de vibração por em 3476 cm^{-1} estão relacionados ao alongamento da ligação OH do grupo hidroxila. A Tabela 8 resume as bandas de absorção e os respectivos modos de vibração característicos da molécula do cloranfenicol.

Tabela 8 - Dados espectrais (FTIR) e informações estruturais da molécula do cloranfenicol.

Frequência da Banda (cm^{-1})	Vibração do grupo funcional
815	=C-H, aromático
1062	Alongamento C-O
1243	Alongamento simétrico forte do grupo NO_2
1517	Alongamento assimétrico, grupo NO_2
1683	Alongamento C=O, amida 2 ^a
2362	CO_2
3077	Alongamento C-H
3257	Alongamento N-H
3343	Alongamento N-H, amida 2 ^a
3476	Alongamento O-H, grupo OH.

Fonte: A autora (2023).

É válido destacar que, de acordo com a literatura, a análise vibracional da molécula do cloranfenicol é realizada com base em vibrações características da amida, metila, modos do anel carbonila, nitro, fenila e hidroxila (SAGAN *et al.*, 2008; CHEN; XIA; DAI, 2015). Então, desse modo, as bandas de vibrações do cloranfenicol encontradas neste trabalho são correspondentes com as relatadas na literatura.

O espectro em vermelho da Figura 23, corresponde ao espectro obtido do ensaio de degradação fotoquímica com luz UV. Em 1347 cm^{-1} encontra-se uma intensificação nos sinais de alongamento assimétrico forte do grupo NO_2 . Em 1523 cm^{-1} houve uma intensificação da banda que corresponde as vibrações do nitro (NO_2); as vibrações nesse sinal são referentes a deformação no plano da ligação do átomo de nitrogênio com o átomo de hidrogênio (N-H). Em 1697 cm^{-1} observa-se intensificação nos sinais de vibrações característicos de alongamento do grupo carbonila (C=O) da amida secundária. Os sinais de vibrações entre 2852 cm^{-1} e 2923 cm^{-1} estão associados ao estiramento do CH_2 , sendo que especificamente o sinal vibracional 2923 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico.

O resumo das principais bandas obtidas para o espectro do ensaio de degradação fotoquímica do cloranfenicol e suas respectivas atribuições está agrupado na Tabela 9.

Tabela 9-Dados espectrais (FTIR) e informações estruturais do extrato do ensaio fotoquímico com luz UV.

Frequência da Banda (cm⁻¹)	Vibração do grupo funcional
1347	Alongamento simétrico forte do grupo NO ₂
1523	Deformação no plano N-H do grupo NO ₂
1697	Alongamento C=O da amida secundária
2852	Alongamento simétrico, CH ₂
2923	Alongamento assimétrico, CH ₂

Fonte: A autora (2023).

Ao comparar-se espectro obtido com a degradação fotoquímico com luz UV com o espectro do fármaco verifica-se que ocorreu a formação de novas bandas e o desaparecimento de outras. Por exemplo, os sinais de alongamento assimétrico forte do grupo NO₂ da molécula indicam alteração no comprimento da ligação. Também não foi observado as vibrações que caracterizam o anel aromático do composto visto que nos espectros para degradação fotoquímicos o sinal em 815 cm⁻¹ correspondente ao grupo citado não foi identificado, podendo levar a acreditar, portanto, que ele foi desfeito. As bandas do grupo amida também sofreram modificações significativas.

O espectro referente ao ensaio de degradação eletroquímica do antibiótico está apresentado no espectro em azul da Figura 23. O sinal por volta de 1347cm⁻¹ está associado a vibração de alongamento simétrico forte do grupo NO₂. O sinal intenso observado em 1519 cm⁻¹ foi atribuído as vibrações de deformação do plano N-H do grupo NO₂. O sinal de 1677 cm⁻¹ foi associado as vibrações de alongamento da ligação C=O da amida secundária, tal banda não foi observada no espectro padrão. Os sinais entre 2852 cm⁻¹ e 2923 cm⁻¹ foram atribuídos, respectivamente, as vibrações de alongamento e alongamento assimétrico do CH₂. Os espectrais de FTIR relacionadas com as informações estruturais do extrato do ensaio de degradação eletroquímica do cloranfenicol estão resumidas na Tabela 10.

Tabela 10-Dados espectrais (FTIR) e informações estruturais do extrato do ensaio eletroquímico.

Frequência da Banda (cm^{-1})	Vibração do grupo funcional
1347	Estiramento simétrico forte, NO_2
1519	Deformação no plano N-H, grupo NO_2^a
1677	Estiramento C=O, amida 2 ^a
2852	Alongamento simétrico CH_2
2923	Estiramento assimétrico, CH_2

Fonte: A autora (2023).

Ao comparar o espectro referente ao ensaio eletroquímico com o espectro referente ao ensaio fotoquímico com luz UV, nota-se que ambos apresentaram similaridades bem acentuadas. Entretanto, ao ser comparado com o espectro obtido para a molécula do cloranfenicol, constatou-se que ocorreu modificações intensas na molécula, como a possível abertura do anel aromático bem como modificações no grupo amida e do NO_2 . É válido destacar que, embora fundamentalmente a oxidação fotoquímica e eletroquímica ocorram por vias diferentes e, de acordo com os dados do HPLC, tenha mostrando valores de degradação bem discrepantes, a similaridade observada em seus espectros pode dá indícios de que a reação de degradação do cloranfenicol nas duas condições pode ocorrer sob o mesmo mecanismo.

Em um trabalho desenvolvido por Chen, Xia e Dai (2015) onde foram avaliados o desempenho e a cinética da degradação eletroquímica do cloranfenicol usando um eletrodo de PbO_2 , o qual também é classificado como um eletrodo não ativo assim como os NT- TiO_2 utilizados neste trabalho, os autores propuseram um mecanismo de degradação para o fármaco que inclui a abertura do anel aromático e reação radicalar. De acordo com os autores, as ligações O-H e C-Cl são as mais fracas da molécula do fármaco, tanto que elas apresentam baixos sinais de vibrações no espectro FTIR, possuem baixas energias de dissociação e por isso são as ligações mais ativas da molécula, podendo perder elétrons ou serem atacadas por espécies oxidativas e, como consequência, podem ser facilmente clivadas.

O espectro na região FTIR de cor lilás demonstrado na Figura 22 foi obtido para ensaio de degradação fotoeletroquímica do cloranfenicol com o eletrodo de NT- TiO_2 e fonte de radiação UV pelo período de 2h de reação. O sinal em 1347cm^{-1} está associado à vibração de estiramento simétrico forte do grupo NO_2 . O sinal intenso observado em 1523cm^{-1} foi atribuído as vibrações do agrupo NO_2 . Os sinais entre 2856cm^{-1} e 2923cm^{-1} foram atribuídos,

respectivamente, as vibrações de alongamento e alongamento assimétrico do CH₂. Os dados espectrais e as informações estruturais correspondentes estão resumidas na Tabela 11.

Tabela 11-Dados espectrais (FTIR) e informações estruturais do extrato do ensaio fotoeletroquímico com luz UV.

Frequência da Banda (cm⁻¹)	Vibração do grupo funcional
1347	Alongamento simétrico forte, grupo NO ₂
1523	Alongamento, grupo NO ₂
2856	Alongamento simétrico CH ₂
2923	Alongamento assimétrico, CH ₂

Fonte: A autora (2023).

Ao comparar o espectro FTIR para o ensaio fotoeletroquímico com luz UV com as condições anteriormente citadas (fotoquímica e eletroquímica), percebe-se que ocorreram mudanças vibracionais diferentes entre as condições analisadas, o que dá margens para inferir que a degradação fotoeletroquímica com luz UV ocorreria por mecanismos diferentes do mecanismo adotado para a degradação fotoquímica e eletroquímica. As diferenças observadas no espectro FTIR do ensaio fotoeletroquímico com luz UV em comparação com o espectro da molécula indicando que grande parte da molécula foi modificada visto que alguma vibração não foi identificada como as vibrações do grupo amida e do grupo aromático, restando apenas sinais correspondentes aos modos vibracionais do grupo NO₂; tais observações também corroboram para o valor de diminuição da concentração de 90,94% obtido por HPLC.

O espectro na região FTIR de cor verde demonstrado na Figura 23 foi obtido para o ensaio de degradação Fotoeletroquímica do cloranfenicol com o eletrodo de NT-TiO₂ e fonte de radiação solar também pelo período de 2h de reação. Ao ser comparado com o espectro da molécula, esse foi o que mais apresentou modificações no modo vibracional pois, nenhum modo vibracional determinado no espectro da molécula foi observado no FTIR obtido após a degradação Fotoeletroquímica com luz solar, sendo observado sinais de novas bandas. As vibrações intensas no intervalo de 1718 a 1789 cm⁻¹ estão relacionadas a vibrações de ácidos orgânicos. A vibração no sinal 2908 refere-se ao alongamento simétrico CH₂ e o sinal em 3181 está relacionado a ligação =C-H.

Tabela 12 - Dados espectrais (FTIR) e informações estruturais do extrato do ensaio fotoeletroquímico com luz solar.

Frequência da Banda (cm^{-1})	Vibração do grupo funcional
1718	Ácidos orgânicos
1789	Ácidos orgânicos
2908	Alongamento simétrico, CH_2
3181	=C-H

Fonte: A autora (2023).

Ao comparar o espectro obtido para a molécula do cloranfenicol com os espectros obtidos para cada condição reacional analisado, verifica-se que a presença das vibrações que correspondem ao anel aromático não é identificada nas condições de degradação fotoquímica, eletroquímica e nos dois sistemas de fotoeletroquímica, o que implica dizer que em todas as condições reacionais essa parte da molécula foi modificada e/ou degradada. Com relação ao grupo NO_2 , embora tenha sofrido estiramentos, suas vibrações são identificadas, ainda que em baixas intensidades, nos espectros FTIR para os ensaios de degradação fotoquímico e eletroquímico.

É válido destacar que, de acordo com a literatura, a atividade biológica antibacteriana do cloranfenicol só é possível mediante a presença do grupo NO_2 ligado à molécula, sendo esse grupo que caracteriza o composto como fármaco antibiótico (BOSQUESI *et al.*, 2008; PAULA; SERRANO, TAVARES, 2009). Logo, se os modos de vibrações correspondentes ao grupo NO_2 não foram observados nos espectros FTIR obtidos após a degradação fotoquímica, eletroquímica e fotoeletroquímica com UV, podemos inferir que os produtos de degradação obtidos nessas condições podem não apresentarem atividade biológica ou que tiveram a sua atividade biológica diminuída e embora essa observação não seja possível de ser conclusiva por precisar de testes adicionais, dar evidência importantes, uma vez que a diminuição da atividade biológica é um dos objetivos de degradação de um fármaco, já que mesmo em quantidade muito pequenas eles possuem efeitos biológicos.

A grande diferença do FTIR obtido para a condição Fotoeletroquímica com luz solar em comparação com o espectro da molécula do cloranfenicol está em concordância com o valor de remoção do cloranfenicol obtido por HPLC que evidenciou que a concentração do poluente foi para zero ao fim da reação na referida condição, indicando sua completa degradação.

5.7 Determinação da mineralização por carbono orgânico total (TOC)

A mineralização do composto estudado foi avaliada pela redução da solução de carbono orgânico total (TOC). Este ensaio foi realizado apenas para o POA mais eficiente neste trabalho, o qual, de acordo com os resultados anteriormente apresentados e discutidos, foi a fotoeletroquímica com luz solar.

É válido destacar que o método analítico quantitativo TOC é uma técnica bastante empregada para quantificar a quantidade de carbono orgânico em uma determinada amostra e, devido ser de extrema sensibilidade, é muito útil para a estimativa da modificação ou quebra de compostos uma vez que permite a detecção de níveis baixos de carbono orgânico, tornando- um uma técnica de grande valia para o monitoramento do estudo de compostos que se degradam em pequenas quantidades (TAMURA, 2017). Somado a isso, a referida técnica é considerada como de baixa seletividade o que, por consequência, possibilita seu emprego para o acompanhamento de uma elevada quantidade de compostos orgânicos (FRANÇA, 2023).

O percentual de remoção do TOC foi aqui empregado com o objetivo de ter uma estimativa da mineralização total do fármaco antibiótico. De acordo com a análise feita, o percentual de TOC diminuiu 66%, restando, portanto, 34% de compostos orgânicos nos produtos formados.

Ao comparar o valor de mineralização obtido por TOC com os valores de remoção do cloranfenicol por HPL, que mostrou que ao fim da reação a concentração do fármaco foi para zero, observa-se uma grande diferença. Entanto, cabe salientar que ao utiliza-se o HPLC faz-se uma quantificação específica de degradação do analito e ao utilizar o TOC, tem-se uma estimativa de tudo o que foi mineralizado no processo de degradação.

Sendo assim, o maior abatimento do poluente em comparação com o menor valor de redução de TOC sugerem que a mineralização total do composto a CO_2 e H_2O não foi alcançada e que, possivelmente, ainda permanece uma fração (34 %) da concentração de subprodutos que podem ser intermediários que não foram oxidados.

Porém, apesar de não ter sido completamente mineralizado, foi parcialmente oxidado em moléculas orgânicas menores que ele (MENG; LIU; WANG; KONG, 2021). Tais observações são evidencias pelo espectro de FTIR obtido para a condição em questão (fotoeletroquímico com luz solar) uma vez que apresenta modos vibracionais característicos de ácidos orgânicos ao fim da reação.

6 CONCLUSÕES

A obtenção dos nanotubos de TiO_2 por meio da anodização eletroquímica em meio orgânico se mostrou uma metodologia eficiente, sendo observado que o crescimento dos nanotubos ocorreram de forma proporcional ao potencial de anodização aplicado. A modificação dos NT- TiO_2 através da aplicação do método de tratamento de autodopagem mostrou-se uma via efetiva de se alcançar melhorias nas propriedades ópticas dos NT- TiO_2 ao se observar um aumento significativo na absorbância na região do visível, o que foi atribuído ao aumento da quantidade de espécies Ti^{3+} em relação ao eletrodo sem autodopagem.

No monitoramento de degradação por espectroscopia no UV-Vis, foi possível ter uma visão qualitativa do processo global de degradação do cloranfenicol para todas as técnicas estudadas através da observação nas variações dos valores de absorbância e em termos de modificações espectrais que ocorriam na banda de absorção monitorada. Diferenças espectrais foram observadas em todas as condições analisadas, que deram indícios de que espécies transitórias foram formadas nos tempos de reação monitorados, indicando que o processo de degradação ocorreu.

O menor valor de absorbância foi observado na condição fotoquímica com luz UV, seguida da fotoquímica com luz solar. Tal observação dá evidências de que o mesmo composto orgânico apresenta diferentes comportamentos frente a imposição de diferentes fontes de radiação. Na degradação eletroquímica foi observado um valor superior de absorbância e também uma modificação mais intensa no espectro quando em relação a fotoquímica nas diferentes condições analisadas, indicando eficiência no uso do eletrodo de NT- TiO_2 .

Nas duas condições fotoeletroquímicas analisadas foi observado os menores valores de absorbância e, como consequência, a maior redução da banda de absorção monitorada, sendo mais intenso na Fotoeletroquímica com luz solar, o que foi atribuído a sinergia do processo eletroquímico em combinação com o processo fotoquímico que ocorrem de forma simultânea, o que também explica eficiente taxa de diminuição na concentração obtida na fotoeletroquímica com luz UV.

Nos experimentos de HPLC, foi possível ter uma quantificação da degradação específica do cloranfenicol. Os resultados demonstram que em todas as condições estudadas houve uma taxa considerável de diminuição da concentração do antibiótico, o que quantifica a magnitude de sua remoção do meio reacional. Na condição fotoeletroquímica com luz solar a concentração foi para zero, indicando que todo o composto foi degradado. A baixa taxa de

diminuição de concentração obtida na degradação eletroquímica do cloranfenicol em relação a demais condições analisadas por HPLC foi atribuída a possíveis impedimentos no fenômeno de difusão que ocorrem em meio a solução.

Com relação à análise dos subprodutos de extração através do FTIR, em termos de mecanismos reacionais, considerando a quantidade e os tipos de vibrações observadas, foi obtido indícios de que, provavelmente, as reações fotoquímicas e eletroquímicas podem ocorrer por vias similares de mecanismos reacionais, enquanto que nas duas condições fotoeletroquímicas não foi possível estabelecer uma relação de entre os mecanismos de degradação. O resultado de FTIR para a condição fotoeletroquímica corroborou com o resultado de degradação do cloranfenicol obtido por HPLC ao evidenciar que no extrato reacional não foi observado modos vibracionais característicos da molécula do antibiótico, restando apenas sinais vibracionais característicos de ácidos orgânicos.

A análise de TOC feita para a degradação Fotoeletroquímica com o simulador de luz solar deu evidências de que, apesar de ter obtido uma eficiente degradação do cloranfenicol, não foi alcançada a mineralização, restando uma fração de composto orgânico como produto de reação, o que está de acordo com a análise FTIR do extrato reacional obtido para a mesma condição de degradação.

Os resultados obtidos nesta pesquisa para a degradação do cloranfenicol, foram satisfatórios aos objetivos traçados e deram informações promissoras que podem corroborar para o desenvolvimento de tecnologias com custo-benefício acessíveis e de alto potencial de degradação para compostos orgânicos que se enquadram na vasta classe dos contaminantes de preocupação emergente, contribuindo assim para a preservação de água e do solo e dirimindo a problemática social da poluição ambiental.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, Anderson; SANTOS, Iêda M. G.; SAMBRANO, Júlio R. Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO₂ anatase: cálculos B3LYP-D* em sistemas periódicos bidimensionais. **Química Nova**, v.37, n.8, p.1318-1323, 2014.
- ARAÚJO, Karla Santos *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, jun. 2016.
- BERENDSEN, B. *et al.* Evidence of natural occurrence of the banned antibiotic Chloramphenicol in herbs and grass. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, n.397, p.1955-1963, 2010.
- BERTAZZOLI, Rodnei; PELEGRINI, Ronaldo. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n.3, p.477-482, dez. 2002.
- BERTOLD, Crislaine Fabiana. **Fotodegradação do contaminante emergente 2 - (tiocianometiltio) benzotiazol (tcmtb) por meio de fotólise direta**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- BESSEGATO, Guilherme Garcia. **Eletrodos de nanotubos de TiO₂ modificados com B e Sb₂S₃ e desenvolvimento de novos métodos de tratamento para corantes e efluente de tintura de cabelo usando fotoeletrocatalise e combinação com ozonização**. 2017. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2017.
- BEZERRA, Carlos André Gomes. **Estudo da eletrooxidação de etanol e glicol assistida por fótons utilizando substrato de nanotubos de TiO₂ modificado**. 2022. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.
- BITTENCOURT, Fabiana Santos Silva. **Avaliação de desempenho e validação de ensaios analíticos qualitativos comerciais para triagem de resíduos de antimicrobianos em leite cru**. 2017. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados) - Faculdade de Farmácia e Bioquímica, Universidade de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 2017.
- BRANCO, Felipe Ohade Lopes *et al.* Contaminantes emergentes nas bacias hidrográficas brasileiras e seus potenciais efeitos a espécies ameaçadas de extinção. **Revista Brasileira do Meio Ambiente**, v.9, n.2, p. 140-174, jul. 2021.
- BRANCO, Neusa Maria Castelo. **Antimicrobianos como poluentes emergentes: uma abordagem crítica acerca dos aspectos jurídicos, sociais e ambientais à luz da legislação brasileira**. 2020. Tese (Doutorado em Vigilância Sanitária) - Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2020.

BRITO, Núbia Natália de; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, n.3, p.36-47, abril, 2012.

BUENO, Romero T. *et al.* Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v.42, n.6, p.661-675, maio 2019

CALLISTER JR., W. D. **Fundamentals of materials science and engineering: an interactive e-text**. 5 th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

CHARGAS, Franklin W. M. das; MANGAS, Maria B. P.; SILVA, Jonatas G. da. Determinação de contaminantes emergentes em amostras de água no Brasil por técnicas voltamétricas: revisão de literatura. **Revista Virtual de Química**, v, 15, n. 1, p.92-121, jun. 2022.

CHATZITAKIS, A. C. *et al.* Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. **Water Research**, v,42, p. 386-394, jan. 2008.

CHEN, Haiyang *et al.* Characterization of antibiotics in a large-scale river system of China: Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and environmental risks. **Science of The Total Environment**,v, 618, n.15, p.409-418, march, 2018.

CHEN, Jianmeng; DAI, Yijing Xia Qizhou. Electrochemical degradation of chloramphenicol with a novel Al doped PbO₂ electrode: Performance, kinetics and degradation mechanism. **Electrochimica Acta**, v,165, p.277-787, may, 2015.

CONAMA. Resolução n.396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 66, p. 64-68, 7 abr. 2008.

CORRTNEAU, Thomas *et al.* Synthesis of vertically aligned titanium dioxide nanotubes on microcantilevers for new nanostructured micromechanical sensors for explosive detection. **Sensors and Actuators**, p. 489-497, mar. 2013.

DANG, Qi *et al.* Recent progress of photoelectrocatalysis systems for wastewater treatment. **Journal of water Process Engineering**, v, 53, july 2023.

ERBETTA, Gabriela Mutter. **Degradação fotocatalítica de sulfonamidas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Ambiente) - Faculdade de Engenharia civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2017.

FARTO, C. D. *et al.* Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, Porto Alegre, v. 18, e6, 2021.

FONSECA, Kelida; ANDRADE, L. G. de. O descarte incorreto de fármacos e seus impactos no meio ambiente. **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, v.8, n.5, p.443–450.2022.

GE, Linke *et al.* New insights into the aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: Direct photodegradation, hydroxyl-radical oxidation, and antibacterial activity changes. **Science of the Total Environment**, v.527-528, p.12-17, 2015.

GRIMES, C. A.; MOR, G. K. **TiO₂ Nanotube Arrays: synthesis, properties and applications.** New York: Springer, 2009.

GRIMES, C. A.; MOR, G. A. Fabrication of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization: four synthesis generations. *In*: GRIMES, C. A.; MOR, G. K. **TiO₂ Nanotube Arrays: synthesis, properties and applications.** New York: Springer, 2009. p. 1-66, 2009.

GUIMARÃES, Denise Oliveira; MOMESSO; Luciano da Silva; PUPO; Mônica Tallarico. Antibióticos: importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v.33, n.3, p.667-679, 2010.

GUO, He *et al.* Degradation of antibiotic chloramphenicol in water by pulsed discharge plasma combined with TiO₂/WO₃ composites: mechanism and degradation pathway. **Journal of Hazardous Materials**, n. 371, p. 666-676, 2019.

HUITLLE-MARTÍNE, Carlos A.; FERRO, Sergio. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v, 35, p.1324-1340, July, 2006.

KANAKARAJU, Devagi; GLASS, Beverley D.; OELGEMÖLLER, Michael. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 219, n. 2, p. 189–207, May, 2018.

KRISHNAN, R. **Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry.** New York: Wiley, 2007.

LI, Cong *et al.* Degradation of chloramphenicol by chlorine and chlorine dioxide in a pilot-scale water distribution system. **Separation and Purification Technology**, v.211, p. 564-570, 2019.

MACAK, J. M. *et al.* On water TiO₂ nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si. **Chemical Physics Letters**, v.428, p.421-425, Sept. 2006.

MACHADO, Elayne Cristina *et al.* Detecção e quantificação de bactérias resistentes aos antibióticos ampicilina e cloranfenicol em estações de tratamento de esgoto doméstico. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Eng Sanit Ambient**, n.6, v.26, p.847-857, 2020.

MANSOURI, Fatma *et al.* Removal of pharmaceuticals from water by adsorption and advanced oxidation processes: state of the art and trends. **Applied Sciences**, [s.l.], v. 11, p. 1-35, Jul, 2021.

MAPA. Ato n.91, de 26 de dezembro de 2019. O Coordenador-Geral de Agrotóxicos e Afins no uso das suas atribuições legais resolve dar publicidade ao resumo dos registros de agrotóxicos, seus componentes e afins concedidos, conforme previsto no Artigo 14 do

Decreto nº 4074, de 04 de janeiro de 2002. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, v. 250, p. 3, 27 dez. 2019.

MARSON, Eduardo Oliveira. **Degradação de cloranfenicol por fotocatalise heterogênea em diferentes matrizes aquosas**: avaliação dos parâmetros operacionais, toxicidade e identificação dos produtos de transformação. 2018. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2018.

MASSAROLI, Crístielen Rizzon. **Síntese e caracterização de TiO₂ e aplicação na degradação fotocatalítica do corante amarelo reativo bf-4g**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, 2019.

MARTINS JÚNIOR, Helio Alves; BUSTILLOS, Oscar Veja; PIRES, Maria Aparecida Fautino. Determinação de resíduos de cloranfenicol em amostras de leite e mel industrializados utilizando a técnica de espectrometria de massas em “tandem” (CLAE-EM/EM). **Química Nova**, v. 29, n.3, p.586-592, 2006.

MENG, Xia *et al.* Synergistic Degradation of chloramphenicol by an ultrasound-enhanced fenton-like sponge iron system. **Water**, n. 13, 2021.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA; Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas no Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p.1094-1110, jul. 2017.

MORREIRA, Francisca C. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p.217-261, 2017.

NOGUEIRA, R. F. Pupo *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v.30, n.2, p. 400-408, abr. 2007.

PAIVA, Donald, L. *et al.* **Introdução a espectroscopia**. 4. ed. São Paulo; Cengage Learning, 2010.

PALMA, T. C. da L. *et al.* Photodegradation of chloramphenicol and paracetamol using PbS/TiO₂ nanocomposites produced by green synthesis. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 17, p. 2013-2031, 16 mar. 2020.

PALMAS, S. *et al.* On the redox behaviour of glycerol at TiO₂ electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v.16, n.7, p.2493-2502, 2012.

PEREIRA. Gabriel Fontes. **Degradação eletroquímica dos herbicidas tebutiuron e picloram usando anodo de diamante dopado com boro ou de dióxido de chumbo em um reator filtro-prensa**. 2015. Tese (Doutorado em Eletroquímica Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

RAJAEHWAR, K. *et al.* Semiconductors in photoctalysis: recente insights into band gap engineering. **Nano Today**, v.30, 2020.

REZENDE, Luis Gustavo P. *et al.* Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. **Química Nova**, v. 33, n.5, p.1088-1092, 2010.

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

RIBAS, Priscila Pauly *et al.* Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**. v.9, n.1, p.165-175, jan, 2021.

ROCHA, Otidene Rossiter Sá da *et al.* Degradation of the antibiotic chloramphenicol using photolysis and advanced oxidation process with UVC and solar radiation. **Desalination and Water Treatment**. n, 51, p.7269–727, 2013.

SANTOS, Alexsandro Jhones dos. **Tratamento de água contaminadas com corantes azoicos pela aplicação de processos oxidativos avançados fotoquímicos, eletroquímicos e foto eletroquímicos utilizando radiação UVA e solar**. 2018. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2018.

SANTOS, João Paulo Tenório da Silva. **Estudo da eletrooxidação de poluentes sobre ânodos dimensionalmente estáveis comerciais (ADE®) modificados com platina**. 2021. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2021.

SANTOS, Thais Cristina Lemes dos. **Síntese de nanotubos de TiO₂ pelo processo de anodização e caracterização para aplicações fotoeletroquímicas**. 2017. Dissertação (Mestrado ciências das matérias) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2017.

SCHWARZE, Michael *et al.* Degradation of phenol via na Advanced Oxidation Process (AOP) with immobilized commercial Titanium Dioxide (TiO₂). **Photocatalysts. Nanomateriais**, v.13, n. 1249,2023.

SILVA, Amison Rick Lopes da. **Estudos eletroquímicos e teóricos sobre a oxidação de compostos orgânicos modelo no eletrodo de diamante dopado com boro: comportamento eletroquímico, mecanismo de oxidação e DFT**. 2006 Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2006.

SILVA, R. F. *et al.* Identificação e quantificação de contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n.3, p. 702-715, 18 abr. 2016.

SIRÉS, I. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v,21, n.14, p. 8336-8367, 2014.

TROVÓ, Alam G. *et al.* Photolytic degradation of chloramphenicol in different aqueous matrices using artificial and solar radiation: reaction kinetics and initial transformation products. **Sociedade Brasileira de Química**, v.25, n.11, nov. 2014.

WANG, Ruifeng *et al.* Mechanistic study of electrooxidation of coexisting chloramphenicol and natural organic matter: performance, DFT calculation and removal route. **Separation and Purification Technology**, v. 306, part A, 1 feb. 2023.

XIAO, Leilei *et al.* Augmentation of chloramphenicol degradation by *Geobacter*-based biocatalysis and electric field. **Journal of Hazardous Materials**, v. 410, 15 may 2021.

XIN, Xiaying; HUANG, Gordon; ZHANG, Baiyu. Review of aquatic toxicity of pharmaceuticals and personal care products to algae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 410, 15 may 2021.

ZIOLLI, Roberta Lourenço; JARDIM, Wilson F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21. n. 3, jun. 1998.