



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

HAROLDO GREGÓRIO DE OLIVEIRA

**ELETRODOS POROSOS CONTENDO TiO_2 E WO_3 : PROPRIEDADES
ELETROQUÍMICAS E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA
REMOÇÃO DO CORANTE RODAMINA 6G E DO HORMÔNIO
17 α -ETINILESTRADIOL EM SOLUÇÃO AQUOSA**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. CLAUDIA LONGO

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR HAROLDO GREGÓRIO DE OLIVEIRA, E ORIENTADA PELA PROF^a. DR^a. CLAUDIA LONGO.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

OL4e Oliveira, Haroldo Gregório de (1979-).
 Eletrodos porosos contendo TiO_2 e WO_3 :
 propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica
 para remoção do corante Rodamina 6G e do hormônio
 17 α -etinilestradiol em solução aquosa / Haroldo
 Gregório de Oliveira. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Claudia Longo.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. TiO_2 . 2. WO_3 . 3. Fotocatálise heterogênea.
4. Rodamina 6G. 5. Estradiol. I. Longo, Claudia.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Porous electrodes containing TiO_2 and WO_3 : electrochemical properties and photocatalytic activity for removal of Rhodamine 6G dye and 17 α -ethynylestradiol

Palavras-chave em inglês:

TiO_2

WO_3

Heterogeneous photocatalysis

Rhodamine 6G

Estradiol

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Claudia Longo [Orientador]

Adalgisa Rodrigues de Andrade

Romeu Cardozo Rocha Filho

Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Lauro Tatsuo Kubota

Data de defesa: 02/07/2012

Programa de pós-graduação: Química

**Aos meus pais, Roldão (*in memoriam*) e Elza,
às minhas irmãs, Juliana e Luciana.**

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Claudia Longo, minha orientadora, pela orientação, paciência, ensinamentos, motivação, apoio e amizade.

Ao Prof. Jin Zhang Zhong, pela orientação e acesso ao laboratório, instrumentos e equipamentos utilizados neste trabalho durante o período de análises realizado na Universidade da Califórnia – Santa Cruz, UCSC, e também a todos os colegas (Bob, Carley, Jenny, Damon, Jason, Sheraz, Rebecca) que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazolli, pelo acesso ao equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

Ao Daniel Razzo, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À Raquel Miller, pelas análises de Difração de raio X.

À Priscila, pelas análises de área superficial.

Ao CNPq, pelas bolsas de doutorado e “sandwich” concedida.

Aos meus amigos da graduação e da “Republica B...”, Marcelo de Souza, Pedro Renato, Tiago Canevari, Renato Lajarim, pela convivência, apoio, “baladas” e “festas” e, com certeza, amizade.

Aos amigos, que incluem basicamente os de laboratório, desde os mais antigos como Reginaldo, Bárbara, Alana, Wanderson, João, Jilian, Agnaldo, Flavio, Luis, Ana Carol até os mais recentes como Thiaguin, Marina, Rubia, Piva, Bruno Honda, Edmundo, Laura, Marco, Fernando, Vincent, Walkiria, Vilmária, Maira, Chico “Carlão”, Fernando “Cabelo”, pelos momentos de alegria, descontração, auxílio e amizade, que de alguma forma tornaram este caminho mais tranquilo.

Aos funcionários do IQ que contribuíram, direta ou indiretamente, à realização deste projeto.

À Prof^ª. Dr^ª. Keiko Takashima, pelas discussões, ensinamento e apoio.

À Dra. Letícia H. Ferreira, que, além das análises de HPLC nos últimos 8 meses contribuiu, com apoio, compreensão, paciência e carinho para a finalização deste trabalho.

Aos meus pais, Roldão Gregório de Oliveira (*in memorian*) e Elza Reis, meus pais, e Juliana Reis de Oliveira e Luciana Reis de Oliveira, minhas irmãs, por todo o carinho, incentivo, crença, amor e apoio incondicional.

E a DEUS por ter me deixado chegar tão longe...

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 1.1. Licenciatura em Química – Universidade Estadual de Londrina – UEL – (2001 – 2005).
- 1.2. Mestrado em Química – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – (2006-2008).

2. PUBLICAÇÕES

2.1. Dissertação Publicada

Título da Dissertação: Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletroassistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares.

Orientador: Profa. Dra. Claudia Longo

2.2. Patente

Longo, C.; Paschoalino, M. P.; Oliveira, H. G.; “System for purifying water by oxidizing organic pollutants, comprises electrochemical cell containing counter electrode made of platinum, copper or other metal and porous film of nanocrystalline titanium dioxide”. Patente: BR200900374-A2.

2.3. Artigos publicados em periódicos

Oliveira, H. G.; Oliveira, D. F.; Nery, D. C.; Paschoalino, M. P.; Jardim, W. F.; Longo, C.; “Photoelectrochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes”. Proceedings of *SPIE Optics + Photonics 2007-Symposium Solar Energy and Applications*, 6650 (2007) 66500T-1 – 66500T-9.

Oliveira, H. G.; Silva, E. D.; Longo, C.; “TiO₂ and TiO₂/WO₃ porous film electrodes for application in solar energy conversion”. Proceedings of SPIE, 7408 (2009) 74080N1-74080N6,

Santos, R. S.; Oliveira, H. G.; Longo, C.; “Characterization of Fe-TiO₂ films synthesized by sol-gel method for application in energy conversion devices”. Proceedings of SPIE, v. 7408, p. 7408O, 2009.

Oliveira, H. G.; Nery, D. C.; Longo, C.; “Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes”. Applied Catalysis B: Environmental, 93 (2010) 205-211.

Oliveira, H. G.; Fitzmorris, R.; Longo, C.; Zhang, J. Z.; “TiO₂, WO₃ and WO₃-TiO₂ Porous films: Photoelectrochemical properties and photocatalytic activity for color removal of Rhodamine-6G aqueous solution”. Science of Advanced Materials, 4 (2012) 1-8.

2.4. Textos publicados em revistas (LNLS)

Santos, R. S., Oliveira, B. H., Silva, E. T. S. G., H. G. Oliveira, Leite, C. A. P., Giles, C., Longo, C., “EXAFS study of Fe-doped TiO₂ and α -Fe₂O₃/TiO₂ photocatalysts”. LNLS 2010 Activity Report, vol. Annual (2010).

2.5. Resumos expandidos publicados em anais de congressos

H. G. Oliveira, D. C. Nery, M. P. Paschoalino, C. Longo. Decomposição de fenol com eletrodo nanocristalino de TiO₂ por fotocatalise heterogênea eletroassistida. XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Águas de Lindóia – SP, 15 a 19 de Abril de 2007.

H. G. Oliveira, E. D. Silva, D. F. Oliveira, C. Longo. Propriedades fotoeletroquímicas de eletrodos de filme poroso de TiO₂/WO₃. XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Fortaleza, CE - 19 a 23 de Abril de 2009.

H. G. Oliveira, R. Fitzmorris, J. Z. Zhang, C. Longo. Degradação fotocatalítica de Rodamina 6G sobre eletrodos de filme poroso de WO₃, TiO₂ e WO₃-TiO₂. XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Bento Gonçalves, RS – 28 de Agosto a 01 de Setembro de 2011.

2.6. Resumos publicados em anais de congressos

H. G. Oliveira, K. Takashima, L. Yassumoto. Fotodegradação de herbicidas da família das imidazolinonas mediada por dióxido de titânio imobilizado. Encontro Anual de Iniciação Científica – XII EAIC. Foz do Iguaçu - PR, Setembro de 2003.

J. A. Osajima, H. G. Oliveira, L. Yassumoto, R. R. Ishiki, K. Takashima. Fotocatálise de alguns herbicidas imidazolinonas na interface TiO₂/H₂O. XI Encontro de Química da Região Sul. Pelotas - RS, Novembro de 2003.

J. A. Osajima, H. G. Oliveira, Lizia Yassumoto e Keiko Takashima. Influência do íon persulfato na degradação de herbicidas imidazolinonas na interface TiO₂/H₂O. XXVI Congresso Latino Americano de Química; 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Salvador – BA, Junho de 2004.

H. G. Oliveira, J. A. Osajima, K. Takashima. Influência dos íons inorgânicos na degradação fotocatalítica de herbicida imazaquin na suspensão de dióxido de titânio. Encontro Anual de Iniciação Científica – XIII EAIC. Londrina - PR Setembro de 2004.

H. G. Oliveira, J. A. Osajima, K. Takashima. Influência dos íons inorgânicos na degradação fotocatalítica de herbicida imazaquin na suspensão de dióxido de titânio. XX Semana da Química – Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR, Outubro de 2004.

J. A. Osajima, H. G. Oliveira, L. Yassumoto, K. Takashima. Efeito da força iônica e do íon periodato na degradação fotocatalítica de herbicidas imidazolinonas em suspensão de TiO_2 . Sociedade Brasileira de Química, 28ª Reunião Anual. Poços de Caldas, Junho de 2005.

H. G. Oliveira, J. A. Osajima, L. Yassumoto, K. Takashima. Efeito dos íons inorgânicos na fotodegradação de herbicida imazaquin em suspensão de dióxido de titânio, XXI Semana da Química – Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR, Agosto de 2005.

H. G. Oliveira, J. A. Osajima, L. Yassumoto, K. Takashima. Efeito dos íons inorgânicos na fotodegradação de herbicida imazaquin em suspensão de dióxido de titânio. Encontro Anual de Iniciação Científica – XIV EAIC. Guarapuava - PR, Setembro de 2005.

J. A. Osajima, H. G. Oliveira, L. Yassumoto, K. Takashima. Efeito da força iônica e do íon periodato na degradação fotocatalítica de herbicidas imidazolinonas em suspensão de TiO_2 . XIII Encontro de Química da Região Sul. Florianópolis - SC, Novembro de 2005.

J. A. Osajima, H. G. de Oliveira, L. Yassumoto, K. Takashima. Efeito de alguns parâmetros cinéticos na adsorção de herbicidas imidazolinonas em suspensão de TiO_2 relevantes na fotodegradação. Sociedade Brasileira de Química, 28ª Reunião Anual. Águas de Lindóia, 19 de Maio a 22 de Maio de 2006.

H. G. Oliveira, D. F. Oliveira, D. C. Nery, M. P. Paschoalino, C. Longo. Caracterização morfológica e eletroquímica de eletrodo poroso de filme de TiO_2 com WO_3 para aplicação em fotoeletrocatalise. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia – SP, 31 de Maio a 03 de Junho de 2007.

B. M. Santos, H. G. Oliveira, C. Longo. Preparation and characterization of titanate electrode for application in solar energy conversion. 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Foz do Iguaçu, 16 a 19 de Março de 2008.

V. Morgenghi, H. G. Oliveira, A. Fernandes, C. Longo. Módulo de células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico associadas em série e em paralelo. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 26 a 29 de Maio de 2008.

H. G. Oliveira,; D. C. Nery ; M. P. Paschoalino, C. Longo. Decomposição fotocatalítica de fenol com eletrodo poroso de TiO_2 . 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, 26 a 29 de Maio de 2008.

B. M. Santos, H. G. Oliveira, C. Longo. Propriedades morfológico-estruturais e eletroquímicas de eletrodos de titanatos. XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Fortaleza, 19 a 23 de Abril de 2009.

H. G. Oliveira, E. D. Silva, D. F. Oliveira, C. Longo. Propriedades fotoeletroquímicas de eletrodos de filme poroso de TiO_2/WO_3 . XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Fortaleza, 19 a 23 de Abril de 2009.

E. D. Silva, H. G. Oliveira, C. Longo. Photocatalytic removal of estradiol from aqueous systems using nanocrystalline TiO_2 and TiO_2/WO_3 electrodes. 7th International Congress of Pharmaceutical Sciences, Ribeirão Preto, 06 a 08 de Setembro de 2009.

H. G. Oliveira, M. V. Fattor, F. C. L. Maise, L. P. G. Negrão, R. S. Santos, C. Longo. Descontaminação de água com eletrodo de TiO_2 conectado a células solares: oxidação de fenol no anodo e deposição de cobre no catodo. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 28 a 31 de Maio 2010.

H. G. Oliveira, E. D. Silva, C. Longo. Photocatalytic activity of TiO_2 and TiO_2/WO_3 electrodes for estradiol removal from aqueous solution. 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, França, 26 de Setembro a 01 de Outubro de 2010.

H. G. Oliveira, L. H. Ferreira, R. Bertazzoli, C. Longo. Degradação do hormônio 17 α -etilestradiol utilizando eletrodos de TiO_2/WO_3 depositados em eletrodos transparentes. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 28 a 31 de Maio 2012.

2.7. Participação em reuniões científicas

XVIII Semana da Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina. Londrina – PR, 26 a 29 de outubro de 2002.

Encontro Anual de Iniciação Científica – XII EAIC. Foz do Iguaçu - PR, 02 a 05 de Setembro de 2003.

Encontro Anual de Iniciação Científica – XIII EAIC. Londrina - PR, 29 de Agosto a 01 de setembro de 2004.

XX Semana da Química – Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR, 28 de Setembro a 02 de outubro de 2004.

XII Encontro de Química da Região Sul. Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO (PR), Guarapuava – PR, 10 a 12 de Novembro de 2004.

XXI Semana da Química – Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR, 23 a 28 de Agosto de 2005.

Encontro Anual de Iniciação Científica – XIV EAIC. Guarapuava - PR, 31 de Agosto a de 03 de Setembro de 2005.

XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Águas de Lindóia – SP, 15 a 19 de Abril de 2007.

31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, 26 a 29 de Maio de 2008.

XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Fortaleza, 19 a 23 de Abril de 2009.

33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 28 a 31 de Maio 2010.

61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, França, 26 de Setembro a 01 de Outubro de 2010.

XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Bento Gonçalves, RS – 28 de Agosto a 01 de Setembro de 2011.

35^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 28 a 31 de Maio 2012.

2.8. Notas divulgadas na imprensa

Longo, C.; Oliveira, H. G.; Tecnologia à base de energia solar elimina poluentes orgânicos da água. Jornal da Unicamp (24/10/2011).

3. EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

Professor voluntário de Química, Instituto de Educação Igapó – Londrina, Abril de 2004 a Janeiro de 2005.

Professor de Química (Ensino Fundamental e Médio), Colégio São Paulo – Londrina, Março de 2005 a Fevereiro de 2006.

Auxiliar didático na disciplina QF 732 – Laboratório de Físico Química Experimental II (Polímeros), realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, no 1º semestre de 2007.

Auxiliar didático na disciplina QF 732 – Laboratório de Físico Química Experimental II (Química de Materiais), realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, 1º semestre de 2009.

Auxiliar didático na disciplina QF 952 – Laboratório de Físico Química Experimental II (Físico-Química), realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, 2º semestre de 2009.

RESUMO

Eletrodos de filmes porosos contendo TiO_2 e WO_3 foram preparados sobre vidro revestido com $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), a partir de suspensões aquosas de TiO_2 Degussa P25®, precursores de WO_3 , polietileno glicol e aquecimento (450°C , 30 min). As amostras de TiO_2 e WO_3 apresentaram máximo de absorção respectivamente em 390 e 480 nm; valores intermediários foram observados para as misturas. Os filmes de TiO_2 , ca. $4,5\ \mu\text{m}$, consistem de partículas esféricas interconectadas (diâmetro 25 nm) resultando em superfície porosa e excelente cobertura do substrato. A presença de H_2WO_4 na suspensão de TiO_2 resultou no filme TiO_2/WO_3 , com morfologia semelhante porém menos poroso. O eletrodo de WO_3 apresentou cobertura não uniforme, com partículas na forma de flocos ($0,1\text{--}1\ \mu\text{m}$). A deposição de TiO_2 sobre o WO_3 resultou no eletrodo de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, de morfologia similar à do TiO_2 . As propriedades eletroquímicas foram investigadas em solução aquosa de Na_2SO_4 , na ausência de luz e sob irradiação policromática. Os eletrodos apresentaram comportamento de semicondutor tipo n, com fotopotencial negativo e fotocorrente anódica; a presença do WO_3 promoveu um aumento na fotocorrente. Os eletrodos foram utilizados para remediação de solução aquosa do corante rodamina 6G ($10\ \mu\text{mol L}^{-1}$) nas configurações de fotocatalise heterogênea (FH) e FH eletroquimicamente assistida por polarização a $0,7\ \text{V}$ (FHE). Sob irradiação, nas 3 h iniciais, observou-se cinética de pseudo-1ª ordem para o descolorimento da solução; em FH, os eletrodos de WO_3 , TiO_2 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ promoveram respectivamente a remoção de 8, 34 e 38 % do corante (constante de velocidade aparente de $0,37\times 10^{-3}$; $2,3\times 10^{-3}$ e $2,8\times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$) e, na ausência de fotocatalisador, apenas 4%. Maior eficiência foi observada em FHE; para o $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, p.ex., houve remoção de 44% do corante ($3,2\times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$). Os eletrodos também foram utilizados para tratamento de solução aquosa do hormônio $17\alpha\text{-etinilestradiol}$ ($34\ \mu\text{mol L}^{-1}$); após 4 h em condições de FH e FHE, a remediação com TiO_2 resultou na degradação de 38 e 48 %, enquanto que o eletrodo de TiO_2/WO_3 promoveu a degradação de 45 e 54 %. Ambos os eletrodos promoveram mineralização semelhante do hormônio, 15 e 19 %, para as condições de FH e FHE; na ausência de fotocatalisador, observou-se degradação de 10 % (4 % de mineralização). A oxidação fotocatalítica dos poluentes com estes eletrodos foi discutida considerando diagramas de energia; na presença de WO_3 , além de se obter um maior aproveitamento da radiação visível, a posição favorável das bandas de condução e de valência de ambos os semicondutores promove a separação das cargas fotogeradas, o que minimiza sua recombinação e aumenta a eficiência do processo de oxidação dos compostos orgânicos.

ABSTRACT

Porous films electrodes containing TiO_2 and WO_3 were deposited on $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO) conducting glass from aqueous suspensions with TiO_2 Degussa P25®, WO_3 precursors and polyethylene glycol, followed by heating (450°C , 30 min). The maximum absorption was respectively observed at 390 and 480 nm for TiO_2 and WO_3 samples; intermediate values were obtained for the mixtures. The TiO_2 films, ca. $4.5\ \mu\text{m}$, consisted of interconnected spherical particles (25 nm), resulting in a porous surface and excellent substrate coverage. Adding H_2WO_4 on the TiO_2 suspension resulted in the TiO_2/WO_3 film, with comparable morphology but less porous. The WO_3 electrode exhibited a non-uniform surface coverage with disk shaped particles ($0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$). The morphology of the bilayer $\text{WO}_3\text{--TiO}_2$, obtained from the deposition of a TiO_2 film on the top of a WO_3 electrode, was similar to that observed for TiO_2 . The electrochemical properties were investigated in Na_2SO_4 aqueous solution, in the dark and under polychromatic irradiation. The electrodes exhibited an n-type semiconductor behavior, with negative photopotential and anodic photocurrent; higher photocurrent was observed for electrodes containing WO_3 . The electrodes were used for remediation of Rhodamine 6G dye aqueous solution ($10\ \mu\text{mol L}^{-1}$) using the configurations for heterogeneous photocatalysis (HP) and electro assisted-HP by polarization at 0.7 V (EHP). Under irradiation, at the initial 3 h, a pseudo first order kinetics was observed for the dye solution bleaching; in HP configuration, the WO_3 , TiO_2 and $\text{WO}_3\text{--TiO}_2$ electrodes promoted respectively 8, 34 and 38 % of dye removal (apparent rate constants of 0.37×10^{-3} ; 2.3×10^{-3} and $2.8\times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$) and, without photocatalysts, only 4 %. Higher efficiency was observed under EHP configuration; for $\text{WO}_3\text{--TiO}_2$, 44 % of dye was removed ($3.2\times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$). Also, the electrodes were used for treatment of aqueous solution containing the 17α -ethynylestradiol hormone ($34\ \mu\text{mol L}^{-1}$); after 4 h in HP and EHP configurations, the remediation with TiO_2 resulted in degradation of 38 and 48 % of the hormone, and the TiO_2/WO_3 electrode promoted 45 and 54 %. HP and EHP configuration resulted in similar mineralization for both electrodes, 15 and 19 %, respectively; without the photocatalyst, 10 % of degradation was observed (4 % of mineralization). The dye and hormone photocatalytic oxidation by these electrodes was discussed considering energy diagrams; for the electrodes containing WO_3 , the better harvesting of visible radiation, as well as, the favorable relative position of valence and conduction band of these semiconductors, promotes the separation of photogenerated charges, which minimizes their recombination, improving the efficiency of organic compounds oxidation.

ÍNDICE

Lista de Tabelas	xxiii
Lista de Figuras	xxv
Abreviaturas	xxxi
Símbolos	xxxii
Capítulo 1. Introdução geral.....	1
1.1. Referências bibliográficas	9
Capítulo 2. Objetivos.....	13
Capítulo 3. Revisão bibliográfica.....	17
3.1. Absorção óptica e transições eletrônicas nos semicondutores.....	19
3.2. Processos de transferência de carga na interface semicondutor solução sob irradiação.....	20
3.3. A aplicação de óxidos semicondutores na oxidação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea.....	22
3.4. A atividade fotocatalítica do TiO ₂ na degradação de poluentes orgânicos	28
3.5. Estratégias para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO ₂	30
3.6. Atividade de fotocatalisadores contendo TiO ₂ na remoção de poluentes orgânicos.....	31
3.7. Referências bibliográficas	36
Capítulo 4. Preparação e caracterização dos eletrodos de TiO₂, WO₃, WO₃-TiO₂, TiO₂/WO₃.....	41
4.1. Introdução.....	43
4.2. Experimental.....	44
4.2.1. Preparação dos eletrodos de TiO ₂ , WO ₃ , WO ₃ -TiO ₂ e TiO ₂ /WO ₃	44
4.2.2. Caracterização das amostras em pó de TiO ₂ , WO ₃ e TiO ₂ /WO ₃	46
4.2.3. Caracterização morfológico-estrutural dos eletrodos.....	47
4.2.4. Caracterização eletroquímica dos eletrodos de filmes porosos.....	48
4.3. Resultados e discussão.....	51
4.3.1. Caracterização das propriedades estruturais das amostras em pó de WO ₃ , TiO ₂ e TiO ₂ /WO ₃	51
4.3.2. Caracterização morfológica-estrutural dos eletrodos.....	56
4.3.3. Caracterização eletroquímica dos eletrodos em eletrólito suporte na	60

	ausência e sob irradiação policromática.....	
4.4.	Conclusão.....	77
4.5.	Referências bibliográficas	78
Capítulo 5.	Atividade fotocatalítica dos eletrodos para remediação de solução aquosa contendo o corante Rodamina.....	83
5.1.	Introdução.....	85
5.2.	Experimental.....	88
5.2.1.	Preparação e caracterização da solução aquosa contendo o corante Rodamina 6G.....	88
5.2.2.	Avaliação da eficiência da degradação de Rodamina 6G em solução aquosa utilizando eletrodos de TiO ₂ , WO ₃ e WO ₃ -TiO ₂	90
5.3.	Resultados e discussão.....	91
5.3.1.	Caracterização da solução aquosa contendo o corante Rodamina 6G.....	91
5.3.2.	Avaliação da atividade fotocatalítica dos eletrodos de TiO ₂ , WO ₃ e WO ₃ -TiO ₂ na degradação do corante Rodamina 6G em solução aquosa...	93
5.4.	Conclusão.....	102
5.5.	Referências bibliográficas	104
Capítulo 6.	Atividade fotocatalítica dos eletrodos para remediação de solução aquosa contendo o hormônio 17 α-etinilestradiol...	107
6.1.	Introdução.....	109
6.2.	Experimental.....	114
6.2.1.	Preparação e caracterização da solução aquosa contendo o hormônio 17 α -etinilestradiol.....	114
6.2.2.	Investigação da atividade fotocatalítica dos eletrodos de TiO ₂ e TiO ₂ /WO ₃ na degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol.....	117
6.3.	Resultados e discussão.....	118
6.3.1.	Caracterização da solução aquosa contendo o hormônio 17 α -etinilestradiol.....	118
6.3.2.	Investigação da atividade fotocatalítica dos eletrodos TiO ₂ e TiO ₂ /WO ₃ na degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol.....	122

6.4.	Conclusão.....	132
6.5.	Referências bibliográficas	134
Capítulo 7.	Principais resultados e conclusão.....	129
Capítulo 8.	Sugestões para trabalhos futuros.....	137
Apêndice	Aumento da capacidade do sistema de purificação de água.....	147

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 4

- Tabela 4.1. Tamanho de partícula e área de superfície dos fotocatalisadores, determinados por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio. 54
- Tabela 4.2. Potencial de circuito aberto (V_{OC}) dos eletrodos de filme de TiO_2 , WO_3 , bicamada WO_3/TiO_2 e misto TiO_2/WO_3 em relação ao eletrodo de referência $Ag/AgCl$, preparado com uma solução de cloreto de potássio saturada, na ausência luz (“escuro”) e sob irradiação policromática. 61
- Tabela 4.3. Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente de Randles $R_s(R_1C_1)$ no ajuste dos espectros de impedância dos eletrodos de filmes porosos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, determinados na ausência de irradiação (“escuro”) e sob irradiação policromática (irradiado). 66
- Tabela 4.4. Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente $R_s(R_1C_1)(R_2C_2)$ no ajuste dos espectros de impedância do eletrodo de filme poroso de bicamada WO_3-TiO_2 em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 67

CAPÍTULO 5

- Tabela 5.1. Constantes de velocidade aparente (k_{ap}) para a remoção da cor de soluções aquosas de Rodamina 6G usando os eletrodos de filmes porosos em configuração de FH e FHE (0,7 V) em 3 h de tratamento. 97

CAPÍTULO 6

- Tabela 6.1. Valores calculados e determinados experimentalmente de concentração de carbono orgânico total (COT) para soluções com diferentes concentrações de EE2. 117

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- Fig. 1.1. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna (e^- / h^+) em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de banda proibida (*band gap*, E_{bg}) incluindo os processos de formação de radicais e oxidação de poluentes (R) em produtos oxidados (P). 5
- Fig. 1.2. Esquema ilustrativo do processo de separação e transferência das cargas entre e^-/h^+ dos semicondutores TiO_2 e WO_3 depositados sobre um substrato de vidro. 6
- Fig. 1.3. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas na superfície de um eletrodo semiconductor de TiO_2 sob irradiação: formação do par elétron-lacuna no fotoeletrodo (*semiconductor*), coleta e transporte do elétron pelo circuito externo até o contra-eletrodo (*metal*). 7

CAPÍTULO 3

- Fig. 3.1. Modelo representativo da transição de elétrons (*electron*), entre a BV (*lower energy band*) para a BC (*higher energy band*) em semicondutores: direta (a), utilizando apenas fótons (*photon absorbed*, *photon released*) e indireta (b), utilizando fótons e fônons (*phonon adsorbed*, *phonon released*). 20
- Fig. 3.2. Modelo representativo da interface semiconductor/eletrolito antes e depois do semiconductor entrar em contato com a solução aquosa na ausência de irradiação. 20
- Fig. 3.3. Modelo representativo do equilíbrio entre a interface semiconductor/eletrolito sob irradiação com formação do fotopotencial, E_{ph} (a), e em condição de banda plana, V_{fb} (b). 21
- Fig.3.4. Número de artigos científicos publicados em revistas indexadas na base de dados “Web of Science”, de 1993 a 2012, identificados utilizando o conjunto de palavras “photocataly*” AND “ TiO_2 ” AND “pollutants”. 24
- Fig. 3.5. Diagrama de energia indicando a posição relativa das BC e BV, em escala de potencial (*potential*) e a separação fotoinduzida de cargas no eletrodo (*electrode*) de TiO_2/WO_3 na oxidação de ácido fórmico. 33
- Fig. 3.6. Representação dos sítios ácidos de Lewis (retângulos) na partícula de TiO_2 revestida por WO_3 . *Bulk* é a massa interior da partícula de TiO_2 . 34

CAPÍTULO 4

Fig. 4.1.	Esquema da preparação dos filmes de óxidos depositados sobre substrato de vidro FTO.	46
Fig. 4.2.	Imagem da configuração utilizada nos experimentos eletroquímicos que inclui o simulador solar, a célula eletroquímica (contendo um eletrodo de TiO_2 , um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl mergulhado em um Luggin) e o termohigrômetro.	49
Fig. 4.3.	Difratogramas de raios X para as amostras de TiO_2 (incluindo o padrão JCPDS da fase anatase e rutilo) (a), WO_3 (padrão JCPDS da fase triclinica e hexagonal) e TiO_2/WO_3 (b).	52
Fig. 4.4.	Isotermas de adsorção-dessorção para as amostras de (■) TiO_2 e (●) TiO_2/WO_3 .	53
Fig. 4.5.	Espectro de absorção da medida de reflectância difusa em função do comprimento de onda (a) e função de Kubelka-Munk em função da energia (b).	55
Fig. 4.6.	Imagens da superfície obtidas em análises de MEV para o eletrodo de TiO_2 (a1,a2 e a3), TiO_2/WO_3 (b1,b2 e b3), WO_3 (c1,c2 e c3) e bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (d1,d2 e d3).	57
Fig. 4.7.	Espectro (a1 e b1) e mapeamento dos elementos (a2 e b2) por EDS para os eletrodos de filmes porosos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 , respectivamente, depositados sobre vidro-FTO.	58
Fig. 4.8.	Espectro de Raman para o filme de TiO_2 e TiO_2/WO_3 (a) e WO_3 , TiO_2 e bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (b) depositados sobre vidro condutor FTO.	59
Fig. 4.9	Voltametria cíclica ($v=20 \text{ mVs}^{-1}$) em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e sob irradiação policromática para eletrodos de filmes porosos de (a) TiO_2 , WO_3 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (lâmpada de Xe 1000 W , 100 mW cm^{-2}) [♦] e (b) TiO_2 e TiO_2/WO_3 (lâmpada de vapor metálico 400 W , 130 mW cm^{-2}) [*] .	63
Fig. 4.10	Fotocorrente transiente sob aplicação de $0,7 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl para os eletrodos de TiO_2 , WO_3 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ bicamada (a) e para o eletrodo de TiO_2/WO_3 sob aplicação de $0,0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (b).	64
Fig. 4.11	Diagramas de Nyquist (a e c) e Diagrama de Bode (b e d) dos espectros de impedância eletroquímica para os eletrodos de filmes porosos de TiO_2 na ausência de irradiação (■) e sob irradiação policromática (□) e para o TiO_2/WO_3 (●, ○), em meio aquoso de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os dados obtidos foram representados por pontos e as linhas cheias representam o ajuste obtido com o circuito inserido com detalhe em (a).	65

Fig. 4.12	Diagrama de Nyquist (a) e de Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica para o eletrodo de filme porosos de WO ₃ -TiO ₂ na ausência de irradiação (▼) e sob irradiação policromática (▽) em meio de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . Inset. Na Fig. 4.11 (a1) com um circuito equivalente do tipo R _s (R ₁ C ₁)(R ₂ C ₂). 67
Fig. 4.13	Medidas de capacitância em função do potencial aplicado para os eletrodos de filmes porosos de TiO ₂ e de TiO ₂ /WO ₃ na ausência de luz (“escuro”) e sob irradiação policromática (irradiado) em meio de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . 68
Fig. 4.14	Curvas da eficiência de conversão de fótons em fotocorrente, IPCE, determinadas a 0,5 V vs Ag/AgCl em 0,1 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ (a) para os eletrodos de WO ₃ (▲), TiO ₂ (■), bicamada WO ₃ -TiO ₂ (▼) e TiO ₂ /WO ₃ (●) e (b) para o eletrodo transparente de vidro-FTO. Um aumento da região do gráfico de IPCE próximo a 400 nm esta inserida na Fig.4.14a. 71
Fig. 4.15	Variação da densidade de fotocorrente elevada ao quadrado em função do potencial aplicado, com irradiação interrompida em intervalos de 30 s para os eletrodos de TiO ₂ , WO ₃ e TiO ₂ /WO ₃ (1 cm ²) sob irradiação de 130 mW cm ⁻² com lâmpada de vapor metálico (a), e para o eletrodo de WO ₃ -TiO ₂ com (0,5 cm ²) sob irradiação de 100 mW cm ⁻² com lâmpada de Hg (b) em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . 73
Fig. 4.16	Diagrama de energia das bordas da BV e BC dos semicondutores WO ₃ e TiO ₂ . 76

CAPÍTULO 5

Fig. 5.1.	Estrutura molecular do corante Rodamina 6G (R6G). 86
Fig. 5.2.	Adsorção da molécula de Rodamina B na superfície de TiO ₂ em pH menor que o PCZ (ponto de carga zero) do fotocatalisador. 87
Fig. 5.3.	Espectro de absorção molecular (a) e variação da intensidade do pico de absorção máximo em 526 nm com diferentes valores de concentração, com a respectiva equação obtida por regressão linear (b) do corante Rodamina 6G (C ₀ = 10 μmol L ⁻¹ em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹). 89
Fig. 5.4.	Voltametria cíclica (v = 20 mV s ⁻¹) na ausência de irradiação (eletrodo de TiO ₂) (a) e sob irradiação para os eletrodos de TiO ₂ , WO ₃ e bicamada WO ₃ -TiO ₂ em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com Rodamina 6G (concentração inicial C ₀ = 10 μmol L ⁻¹) (b). 91
Fig. 5.5.	Diagrama de energia considerando o HOMO e LUMO do corante e as bordas da BV e BC dos semicondutores WO ₃ e TiO ₂ na interface fotocatalisador solução aquosa de Na ₂ SO ₄ . 93

Fig. 5.6.	Espectros de absorção da solução no decorrer do tempo para a configuração FH dos fotoeletrodos de WO ₃ (a), TiO ₂ (b) e bicamada de WO ₃ -TiO ₂ (c) e na ausência de fotocatalisador (d).	95
Fig. 5.7	Variação da concentração relativa do corante no decorrer do tempo, C _t /C ₀ (a) e ln(C _t /C ₀) (b) utilizando eletrodos de TiO ₂ (■), WO ₃ (▲) e bicamada de WO ₃ -TiO ₂ (▼) e na ausência de fotocatalisador (*) em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ com Rodamina 6G (concentração inicial C ₀ = 10 μmol L ⁻¹) sob irradiação policromática, a (22 ± 2)°C.	96
Fig. 5.8	Variação da corrente com o tempo para os eletrodos de TiO ₂ e WO ₃ -TiO ₂ em solução aquosa contendo 10 μmol L ⁻¹ de corante em configuração de FHE (polarização a 0,7 V).	98

CAPÍTULO 6

Fig. 6.1.	Estrutura molecular do hormônio 17α-etinilestradiol (EE2).	109
Fig. 6.2.	Variação da área do cromatograma nas análises de HPLC para diferentes concentrações de EE2 (em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹) incluindo também a equação da relação linear entre área e concentração (curva de calibração).	115
Fig. 6.3.	Espectro de fluorescência molecular de absorção e emissão (a) e variação da intensidade do pico de fluorescência para diferentes concentrações de EE2 (C ₀ = 10 mg L ⁻¹ em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹) (b) que inclui também a equação desta curva de calibração.	116
Fig. 6.4.	Espectro de absorção molecular do hormônio de 17 α-etinilestradiol 10 mg L ⁻¹ em solução de metanol contendo Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ .	118
Fig. 6.5.	Voltametria cíclica (v = 20 mV s ⁻¹) utilizando fios de Pt como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (--) e com 10 mg L ⁻¹ de hormônio (-).	119
Fig. 6.6.	Diagrama de energia considerando o HOMO e LUMO do corante e as bordas de BV e BC do WO ₃ e TiO ₂ na interface fotocatalisador solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ .	120
Fig. 6.7.	Voltametria cíclica (v = 20 mV s ⁻¹) em solução aquosa de Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e solução contendo hormônio EE2 (C ₀ = 10 μmol L ⁻¹) na ausência de irradiação (eletrodo de TiO ₂) (a) e sob irradiação, para os eletrodos de TiO ₂ e TiO ₂ /WO ₃ em solução aquosa contendo o hormônio (b).	121
Fig. 6.8.	Variação da corrente com o tempo para os eletrodos de TiO ₂ e TiO ₂ /WO ₃ em solução aquosa contendo 10 mg L ⁻¹ de hormônio em configuração de FHE	122

(polarização a 0,7 V).

- Fig. 6.9. Cromatograma obtido para a solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 17α -etinilestradiol 10 mg L^{-1} e para as soluções tratadas contendo o hormônio utilizando o eletrodo de TiO_2 e TiO_2/WO_3 nas configurações de FH e FHE. 123
- Fig. 6.10. Remediação de solução aquosa contendo inicialmente $C_0 = 34 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ do hormônio EE2 em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 sob irradiação com simulador solar a 29°C na ausência de fotocatalisadores e na presença de eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 nas condições de FH e FHE analisada pelas técnicas de fluorescência, HPLC e TOC. 124
- Fig. 6.11. Remediação de solução aquosa contendo 10 mg L^{-1} ($34 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) de hormônio EE2 com eletrodos de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 . (a) Variação da concentração da remanescente, (b) decaimento da concentração relativa (C_t/C_0), (c) logaritmo da concentração relativa $\ln(C_t/C_0)$ (d) variação da concentração relativa de carbono orgânico total ($\text{COT}_t/\text{COT}_0$). 127

ABREVIATURAS

BC – Banda de condução
BV – Banda de valência
CE – Contra eletrodo
CG/MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa
C – Concentração do reagente
COT – Carbono Orgânico Total
COT₀ – Carbono Orgânico Total da amostra recém preparada
DNA – Ácido desoxirribonucleico (*deoxyribonucleic acid*)
DRS UV-Vis – Espectroscopia de reflectância difusa (*diffuse reflectance spectroscopy*)
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva (*energy dispersive spectroscopy*)
FH – Fotocatálise heterogênea
FHE – Fotocatálise heterogênea eletroassistida
FTO – Óxido de estanho dopado com flúor (“*fluorine tin oxide*”)
HOMO - Orbital ocupado de mais alta energia (*highest occupied molecular orbital*)
HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (*high performance liquid chromatography*)
 k_{ap} – Constante cinética aparente de pseudo primeira ordem (min^{-1})
 k_{ad} – Constante de velocidade de adsorção
 k_{dess} – Constante de velocidade de dessorção
LC-MS/MS – Cromatografia líquida com espectrometria de massa *tandem*
LUMO - orbital desocupado de mais baixa energia (*lowest unoccupied molecular orbital*)
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MS/MS – Espectroscopia de massa acoplada ou *tandem*
PCZ - Ponto de carga zero
PEG – Poli (etileno glicol)
POA – Processo Oxidativo Avançado
RNA – Ácido ribonucleico (*Ribonucleic acid*)
SCE – Eletrodo saturado de calomelano (*Saturated calomel electrode*)
UPS – Espectroscopia ultravioleta de fotoemissão (*Ultraviolet photoelectron spectroscopy*)

SÍMBOLOS

α – Coeficiente de absorção
 λ – Comprimento de onda
 e – carga do elétron
 e^- – Elétron na banda de condução
 e^-_{tr} – Elétron capturado
 e^-/h^+ – Par elétron lacuna
 E^0 – Energia da borda de absorção
 E_{BV} – Banda de valência
 E_{BC} – Banda de condução
E1 – Estrona
E2 – 17 β -estradiol
E3 – Estriol
EE2 - 17 α -etinilestradiol

E_{bg} – Energia de *band gap*

E_F – Nível de Fermi

E_{ph} – Fotopotencial

E_{SHE} – Potencial relacionado ao eletrodo padrão de hidrogênio

$F(R_\infty)$ – Função de Kubelka-Munk

h^+ – Lacuna na banda de valência

•HO₂ – Radical hidroperoxila

$h\nu$ – Energia do fóton (constante de Planck multiplicada pela frequência)

I_{tr} – Irradiância

i_{ph} – Fotocorrente

O_{2(ads)} – Oxigênio adsorvido

•O₂⁻ – Superóxido

•OH – Radical hidroxila

•OH_{ads} – Radical hidroxila adsorvido na superfície do fotocatalisador

R6G – Rodamina 6G

t – Tempo (s)

TiO₂ – Dióxido de titânio

TiO₂/WO₃ – eletrodo misto de TiO₂ e WO₃

V_{fb} – Potencial de banda plana

V_{OC} – Potencial de circuito aberto

WO₃ – Trióxido de tungstênio

WO₃ – TiO₂ – eletrodo constituído de um filme de TiO₂ depositado sobre um filme de WO₃ pré-depositado sobre substrato de vidro-FTO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

A crescente expansão demográfica e o desenvolvimento econômico dos países vêm acompanhados de um aumento no consumo de água doce, que representa apenas cerca de 3 % da quantidade total de água do planeta.¹ Populações em crescimento necessitam cada vez mais de água potável para diversas aplicações que incluem basicamente higiene pessoal, saneamento básico, produção alimentícia e para as indústrias em geral.² Enquanto isso, a mudança climática global contribui para as secas, ampliando a aridez e reduzindo as reservas de água em muitas regiões.

Como agravante deste cenário, muitas fontes estão ameaçadas por dejetos, descarte de esgoto e efluentes industriais contendo compostos tóxicos, persistentes e não biodegradáveis.^{1,3} Muitos destes compostos, mesmo em baixa quantidade, contribuem para a diminuição de oxigênio dissolvido, o aumento da turbidez e a modificação do pH do ambiente aquático, como, por exemplo, os corantes utilizados em indústrias têxteis, de alimentos, em tinturas para cabelos e outros cosméticos.⁴ Atualmente, outra importante parcela de poluentes inclui fármacos, produtos de higiene pessoal e outros contaminantes cuja concentração em ambientes aquáticos tem aumentado, os chamados "contaminantes emergentes". Este problema tem se agravado pelo aumento da produção e consumo destes produtos e também pelo seu descarte inadequado, o que inclui medicamentos com prazo de validade vencido descartados em lixos, pias e ralos.⁵ A situação é ainda mais crítica no Brasil, pois ainda não existe uma legislação vigente a respeito da concentração máxima permitida para fármacos no ambiente aquático.⁶ Portanto, a qualidade das águas disponíveis, ameaçada pelo descarte de substâncias nocivas no meio ambiente e a falta de um planejamento ambiental adequado, tem causado preocupações crescentes na sociedade e na comunidade científica.^{7,8}

As estações de tratamento têm o objetivo de tratar as águas provenientes de rios e lagos até que se alcance o padrão estabelecido pelo governo, o que é fiscalizado por agências reguladoras (Portaria MS nº 1469).⁹ Contudo, os processos realizados nestas estações, como filtração, floculação, decantação e cloração, são ineficazes para muitas substâncias orgânicas. Os processos físicos de filtração e adsorção em carvão ativado apenas modificam a fase dos poluentes, não resultando na sua decomposição. Os processos biológicos convencionais, por sua vez, geralmente são muito lentos e não destrutivos e dependem da concentração do poluente no efluente.¹⁰ A nanofiltração, a ozonização, a combustão e a oxidação química, embora sejam eficientes, também apresentam limitações referentes à aplicabilidade e custo.^{11,12}

Por tais motivos, é imprescindível que os efluentes sejam adequadamente tratados antes do seu descarte. A incineração é um dos principais métodos de degradação de rejeitos industriais que incluem medicamentos vencidos, material hospitalar, entre outros. Porém, esta tecnologia pode apresentar riscos ao meio ambiente, principalmente pela liberação de dioxinas e furanos durante a queima de matéria orgânica em alta temperatura, impossibilita recuperar outros resíduos sólidos das embalagens (como papel, plástico ou vidro), apresenta alta demanda de energia e alto custo.¹³ Para se ter uma idéia do custo do processo de incineração, por exemplo, de acordo com a Comissão de Segurança e Ética Ambiental do IQ-Unicamp, os resíduos produzidos no IQ – Unicamp são tratados pela empresa Essencis –Soluções Ambientais a um custo de R\$ 5,00/kg de produto incinerado.¹⁴

Uma tecnologia promissora para controle e remediação de efluentes que apresentam poluentes resistentes à decomposição por processos tradicionais, envolve os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA).¹⁵ Os POAs apresentam em comum a presença de um forte agente oxidante, o radical hidroxila,

•OH. Sob irradiação, o radical •OH pode ser gerado por diferentes processos que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio ou pela fotocatalise heterogênea (FH), utilizando semicondutores (TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3).¹⁶ Nos semicondutores, a geração de radicais na superfície do fotocatalisador depende da energia da radiação incidente, que deve ser maior ou igual ao intervalo de banda proibida E_{bg} , “*band gap*”, do semicondutor. A absorção da radiação promove uma separação de cargas (Fig. 1.1), com a promoção de um elétron para a banda de condução (BC) deixando uma lacuna de carga positiva, h^+ , na banda de valência (BV), que pode reagir com a H_2O e/ou OH^- , gerando os radicais •OH.

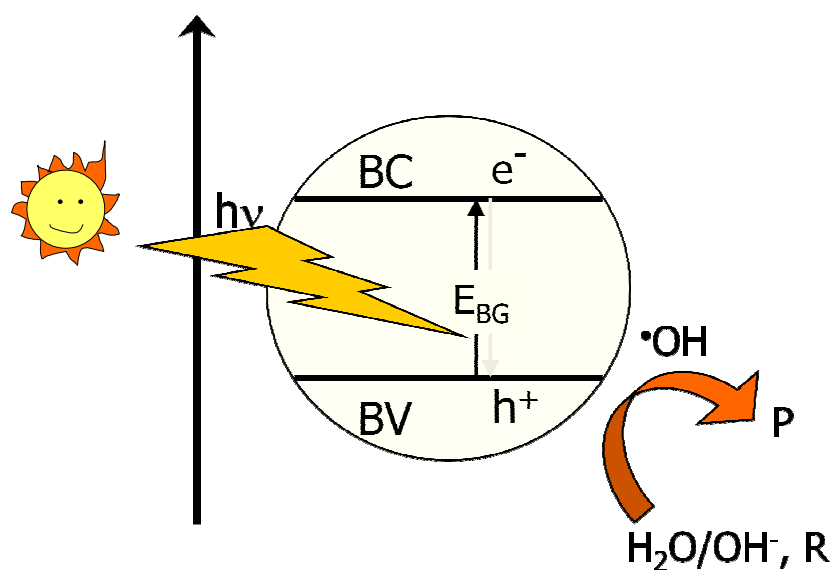


Fig. 1.1. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna (e^-/h^+) em um óxido semicondutor sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de banda proibida (*band gap*, E_{bg}) incluindo os processos de formação de radicais e oxidação de poluentes (R) em produtos oxidados (P).

Desta forma, diversos compostos orgânicos podem ser oxidados na superfície do fotocatalisador pelas lacunas fotogeradas ou por radicais •OH. Contudo, a

eficiência do processo de decomposição de poluentes orgânicos é limitada pela absorção de radiação (intensidade e comprimento de onda) e pela recombinação de cargas e^-/h^+ .¹⁷

Dentre todos os semicondutores, o mais utilizado na degradação de compostos orgânicos é o TiO_2 ($E_{bg} = 3,2 \text{ eV}$) devido a sua baixa toxicidade, por não apresentar corrosão sob irradiação e por sua elevada atividade fotocatalítica. Contudo, apresenta fotoatividade somente sob radiação ultravioleta (UV), a qual representa menos que 5 % do espectro solar de irradiação.¹⁸ Uma estratégia para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 consiste em combiná-lo com outros semicondutores que apresentem menor E_{bg} para aproveitar a região visível, que representa ao redor de 40 % do espectro solar. Na literatura há relatos de bons resultados obtidos utilizando combinações de TiO_2 e WO_3 . O WO_3 apresenta E_{bg} entre 2,6-2,8 eV e, portanto, absorve radiação com comprimento de onda maior que 440 nm.^{19, 20} Além do melhor aproveitamento da luz, um fotocatalisador contendo ambos os óxidos pode proporcionar uma maior eficiência na separação de cargas fotogeradas devido à posição relativa das bordas das BV e BC dos dois semicondutores, Fig. 1.2.²¹

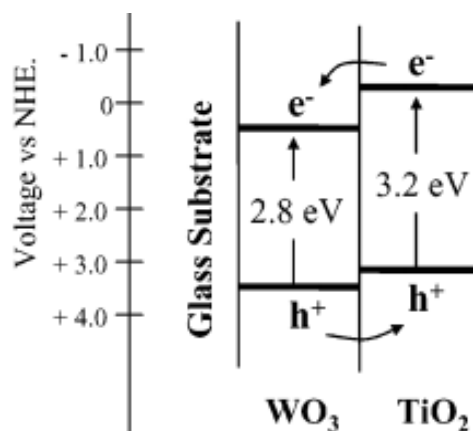


Fig. 1.2. Esquema ilustrativo do processo de separação e transferência das cargas entre e^-/h^+ dos semicondutores TiO_2 e WO_3 depositados sobre um substrato de vidro.²¹

Como as bordas da BC e BV estão localizadas em -4,2 e -7,4 eV para o TiO_2 e -4,5 e -7,1 eV para o WO_3 , os elétrons tendem a “migrar” para o WO_3 e as lacunas para o TiO_2 , o que minimiza a recombinação.²²

Se o semicondutor for depositado na forma de um filme em um substrato condutor pode ser utilizado como um fotoanodo e na presença de um contra-eletrodo, pode ser polarizado, o que minimiza a recombinação do par e^-/h^+ e aumenta a eficiência fotocatalítica para oxidação de poluentes orgânicos. Esta configuração permite que o processo de fotocatalise heterogênea seja eletroquimicamente assistido (FHE), através da aplicação de um potencial externo;²³ como resultado, mais elétrons podem ser transportados pelo circuito externo (Fig. 1.3), e a densidade de corrente aumenta.

A polarização do eletrodo favorece as reações de oxidação na sua superfície, que resulta em um gradiente de concentração que promove a difusão da espécie em solução até a superfície do fotocatalisador, aumentando a eficiência da reação de oxidação.^{24, 25}

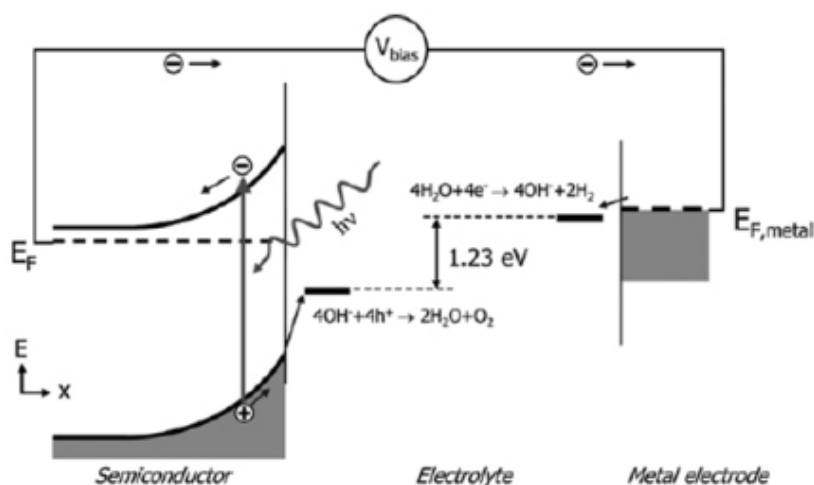


Fig. 1.3. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas na superfície de um eletrodo semicondutor de TiO_2 sob irradiação para geração de hidrogênio em solução aquosa: formação do par elétron-lacuna no fotoeletrodo (*semiconductor*), coleta e transporte do elétron pelo circuito externo até o contra-eletrodo (*metal*).²⁶

Esta estratégia também foi comprovada com êxito no Grupo, em projeto desenvolvido durante o Mestrado, no qual investigou-se a degradação de fenol, um poluente tóxico freqüentemente encontrado nos efluentes de diversas indústrias petroquímicas, de plástico e farmacêutica.²⁷⁻²⁹ Em um sistema inovador, auto-suficiente em relação à energia, utilizou-se um contra eletrodo de Pt e o fotoeletrodo de TiO₂ foi conectado externamente a uma célula solar, para que a energia elétrica gerada pela célula solar tornasse o processo de fotocatalise eletroquimicamente assistido, tornando-o mais eficaz.²⁶ A otimização deste sistema[‡] poderia proporcionar uma excelente alternativa para uma etapa final de tratamento de efluentes que apresentassem em sua composição poluentes orgânicos persistentes. Os principais fatores para aprimorar o sistema incluem o aumento da sua capacidade de tratamento e da eficiência do fotoanodo sob irradiação solar.

Esta tese relata os estudos realizados visando aprimorar o aproveitamento da luz pelo fotoanodo, utilizando combinações dos semicondutores TiO₂ e WO₃, e a avaliação da sua atividade fotocatalítica para a degradação de um corante e de um hormônio. Utilizou-se o corante Rodamina 6G, que é empregado para tingir algodão em indústrias têxteis e ainda em lasers e tintas;³⁰ e pode causar irritação quando em contato com a pele e olhos, além de comprometer as funções hepáticas por inibir a síntese e transporte de enzimas produzidas pelos hepatócitos mitocondriais.³¹ Os eletrodos também foram utilizados para remediar água contendo o hormônio sintético 17 α -etinilestradiol, um contaminante emergente de ambientes aquáticos que pertence aos chamados desreguladores endócrinos (*Endocrine Disrupting Compounds*, EDCs). Este hormônio vem recebendo considerável atenção porque pode causar alterações no sistema endócrino da fauna

[‡] A proposta inicial deste Doutorado também incluía investigar o aumento da capacidade do sistema de tratamento de água; os resultados preliminares obtidos nos experimentos realizados estão brevemente apresentados como Apêndice desta tese.

aquática, por exemplo alterações sexuais em peixes, e apresenta potencial risco à saúde humana.³²

Antes de descrever os estudos realizados com os eletrodos contendo WO_3 e TiO_2 , apresenta-se uma breve Revisão Bibliográfica (Capítulo 3) que discute os princípios dos principais fenômenos envolvidos na atividade fotocatalítica destes semicondutores na degradação de poluentes orgânicos. O Capítulo 4 relata o procedimento experimental para a preparação dos fotocatalisadores e os resultados obtidos para a caracterização das amostras em pó de WO_3 , TiO_2 e de uma mistura de TiO_2/WO_3 (razão molar $\text{W/Ti} = 12\%$), e das propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos eletrodos de TiO_2 , WO_3 , de bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ e misto TiO_2/WO_3 . Os resultados sobre a atividade fotocatalítica dos eletrodos está apresentada nos capítulos seguintes; o Capítulo 5 trata da remoção do corante Rodamina 6G de solução aquosa e o Capítulo 6 da atividade dos eletrodos na degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol. Apresenta-se, então, um resumo dos principais resultados e as conclusões gerais (Capítulo 7) e, para finalizar, sugerem-se perspectivas para continuação do trabalho que poderiam colaborar para uma maior compreensão dos temas tratados nesta tese.

1.1. Referências bibliográficas

¹ Oki, T.; Kanae, S.; “Global hydrological cycles and world water resources”. Science, 313 (2006) 1068-1072.

² Rogers, P; “Preparando-se para enfrentar a crise de água”. Sci. Am. Brasil, 76 (2008) 60-67.

³ Aquino, J. M.; Pereira, G. F.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N.; Biaggio, S. R.; “Electrochemical degradation of real textile effluent using boron-doped diamond or $\beta\text{-PbO}_2$ as anode”. J. Haz. Mater., 192 (2011) 1275-1282.

⁴ Qamar, M., Saquib, M., Munner, M., “Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of TiO_2 ”. Dyes Pigm., 65 (2005) 1-9.

- ⁵ Persson, M.; Salbeström, E.; Gunnarsson, B.; "Handling of unused prescription drugs –knowledge, behavior and attitude among Swedish people". *Environ. Int.*, 35 (2009) 771-774.
- ⁶ Montagner, C. C.; Jardim, W. F.; "Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil)". *J. Braz. Chem. Soc.*, 22 (2011) 1452-146.
- ⁷ Clausen, R.; York, R.; "Global biodiversity decline of marine and freshwater fish: A cross-national analysis of economic, demographic, and ecological influences". *Soc. Sci. Res.*, 37 (2008) 1310-1320.
- ⁸ Cattaneo, M.; "Desafios para o abastecimento de água". *Sci. Am. Brasil*, 67 (2007) 75-81.
- ⁹ http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_1469-00.pdf Acesso em 17/04/12.
- ¹⁰ Weiss, E.; Groenen-Serrano, K.; Savall, A.; "A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes". *J. Appl. Electrochem.*, 38 (2008) 329-337.
- ¹¹ Lee, C.; Yoon, J.; "Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism". *J. Photochem. Photobiol., A*, 165 (2004) 35-41.
- ¹² Sharma, M. V. P.; Durgakumari, V.; Subrahmanyam, M.; "Solar photocatalytic degradation of isoproturon over TiO₂/H-MOR composite systems". *J. Hazard. Mater.*, 160 (2008) 568-575.
- ¹³ Persson, M.; Salbeström, E.; Gunnarsson, B.; "Handling of unused prescription drugs –knowledge, behavior and attitude among Swedish people". *Environ. Int.*, 35 (2009) 771-774.
- ¹⁴ <http://www.iqm.unicamp.br/csea/?c=266>. Acesso em 02/05/12.
- ¹⁵ Sin, J.; Lam, S.; Mohamed, A.; Lee, K.; "Degrading endocrine disrupting chemicals from wastewater by TiO₂ photocatalysis: a review". *Int. J. Photoenergy*, 2012 (2012) 1-23.
- ¹⁶ Liotta, L. F.; Gruttadauria, M.; Di Carlo, G.; Perrini, G.; Librando, V.; "Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity". *J. Hazard. Mater.*, 162 (2009) 588-606.
- ¹⁷ Vinu, R.; Madras, G.; "Environmental Remediation by photocatalysis". *J. Indian Inst. Sci.*, 90 (2010) 189-230.
- ¹⁸ Ilieva, M.; Nakova, A.; Tsakova, V.; "TiO₂/WO₃ hybrid structures produced through a sacrificial polymer layer technique for pollutant photo- and photoelectrooxidation under ultraviolet and visible light illumination". *J. Appl. Electrochem.*, 42 (2012) 121-129.
- ¹⁹ Georgieva, J.; Valova, E.; Armyanov, S.; Philippidis, N.; Poulivos, I.; Sotiropoulos, S.; "Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organics solutes and vapours: a short review with emphasis to TiO₂-WO₃ photoanodes". *J. Haz. Mater.*, 211 (2011) 30-46.
- ²⁰ Yagi, M.; Maruyama, S.; Sone, K.; Nagai, K.; Norimatsu, T.; "Preparation and photoelectrocatalytic activity of nano-structured WO₃ platelet film". *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 175-182.
- ²¹ Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K.; "Photoinduced hydrophilic conversion of TiO₂/WO₃ layered thin films". *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4714-4720.
- ²² Gratzel, M.; "Photoelectrochemical cells". *Nature*, 414 (2001) 338-344.
- ²³ Georgieva, J.; Sotiropoulos, S.; Armyanov, S.; Philippidis, N.; Poulivos, I.; "Photoelectrocatalytic activity of bi-layer TiO₂/WO₃ coatings for the degradation of 4-chlorophenol: effect of morphology and catalyst loading". *J. Appl. Electrochem.*, 41 (2011) 173-181.
- ²⁴ Shankar, M.V.; Anandan, S.; Venkatachalam, N.; Arabindoo, B.; and Murugesan, V.; "Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO₂". *Chemosphere*, 63 (2006) 1014-1021.

-
- ²⁵ Oliveira, H. G.; Nery, D.C.; Paschoalino, M.P.; Jardim, W.F.; Longo, C.; “Photoelectrochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes”. Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering, 6650 (2007) 66500T1-66500T9.
- ²⁶ Li, Y.; Zhang, J. Z.; “Hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting based on nanomaterials”. Laser Photonics Rev., 4 (2010) 517-528.
- ²⁷ Oliveira, H. G. “Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletroassistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2008.
- ²⁸ Longo, C.; Paschoalino, M. P.; Oliveira, H. G.; “System for purifying water by oxidizing organic pollutants, comprises electrochemical cell containing counter electrode made of platinum, copper or other metal and porous film of nanocrystalline titanium dioxide”. Patente BR200900374-A2.
- ²⁹ Oliveira, H. G.; Nery, D. C.; Longo, C.; “Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes”. App. Catal. B: Environmental, 93 (2010) 205-211.
- ³⁰ McCullagh, J. V.; Dagget, K. A.; “Synthesis of triarylmethane and xanthene dyes using electrophilic aromatic substitution reactions”. J. Chem. Educ., 84 (2007) 1799-1802.
- ³¹ Zhang, W.; Hood, R. D.; Smith-Sommerville, H.; “Effects of rhodamine 6G on the mitochondrial ultrastructure of mouse spermatocytes”. Toxicol. Lett., 51 (1990) 35-40.
- ³² Froehner, S.; Machado, K. S.; Stefen, E.; Nolasco, M.; “Occurrence of sexual hormones in sediments of mangrove in Brazil”. Water Air Soil Pollut., 219 (2011) 591-599.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Esta tese de Doutorado visa desenvolver fotocatalisadores mais eficientes para a degradação de compostos orgânicos através de um maior aproveitamento da radiação visível e melhor separação de cargas fotogeradas na sua superfície. Os objetivos gerais consistem em desenvolver eletrodos contendo TiO_2 e WO_3 para remediar soluções aquosas contendo o corante Rodamina 6G e o hormônio 17 α -etinilestradiol por fotocatalise heterogênea (FH) e FH eletroquimicamente assistida (FHE).

Especificamente, as metas desta proposta incluem:

- Preparação de eletrodos de filmes porosos de TiO_2 , WO_3 , TiO_2/WO_3 e bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ depositados em eletrodos transparentes;
- Caracterização das amostras em pó destes fotocatalisadores através da determinação das fases cristalinas, área superficial e borda de absorção;
- Caracterização da morfologia e composição superficial dos eletrodos;
- Investigação das propriedades eletroquímicas dos eletrodos em eletrólito inerte, na ausência de luz e sob irradiação policromática;
- Avaliação da atividade fotocatalítica dos eletrodos de WO_3 , TiO_2 , e bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ na oxidação do corante Rodamina 6G em solução aquosa, nas configurações de FH e FHE;
- Investigação da degradação de hormônio 17 α -etinilestradiol em solução aquosa utilizando fotoeletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 nas configurações de FH e FHE.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma discussão geral dos princípios envolvidos nas reações de transferência de carga na interface semicondutor|solução, incluindo também uma breve revisão sobre as principais propriedades e atividade fotocatalítica do TiO_2 e de fotocatalisadores contendo TiO_2 e WO_3 na oxidação de compostos orgânicos em solução aquosa.

3.1. Absorção óptica e transições eletrônicas em semicondutores

Se um semicondutor absorver fótons com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida (E_{bg}), elétrons serão promovidos da BV para a BC, deixando uma lacuna de carga positiva na BV (par e^-/h^+).¹ A magnitude da absorção é descrita em termos do coeficiente de absorção (α), que na região próxima à borda de absorção (E^0) está relacionado à energia do fóton, $h\nu$, pela eq. 3.1:²

$$\alpha = \frac{(h\nu - E^0)^\eta}{h\nu} \quad (3.1)$$

As transições eletrônicas em semicondutores podem ser classificadas como "diretas" e "indiretas" e o expoente η depende de qual tipo de transição ocorre no semicondutor. Nas transições diretas, como as bandas de energia estão alinhadas (Fig. 3.1a), apenas fótons são necessários para excitar os elétrons no *gap* de energia e ocorre a conservação do momento ($\eta = 1/2$).³ Por outro lado, quando as bandas não estão alinhadas (Fig. 3.1b), as transições indiretas não apresentam conservação do momento ($\eta = 2$). A energia do fóton absorvido por si só não é suficiente para promover um elétron da BV para a BC; para esta transição eletrônica ocorrer, é necessário a presença de um fônon que apresente um momento extra e na magnitude exata.^{‡3}

[†] Fônons são vibrações atômicas quantizadas da estrutura cristalina.

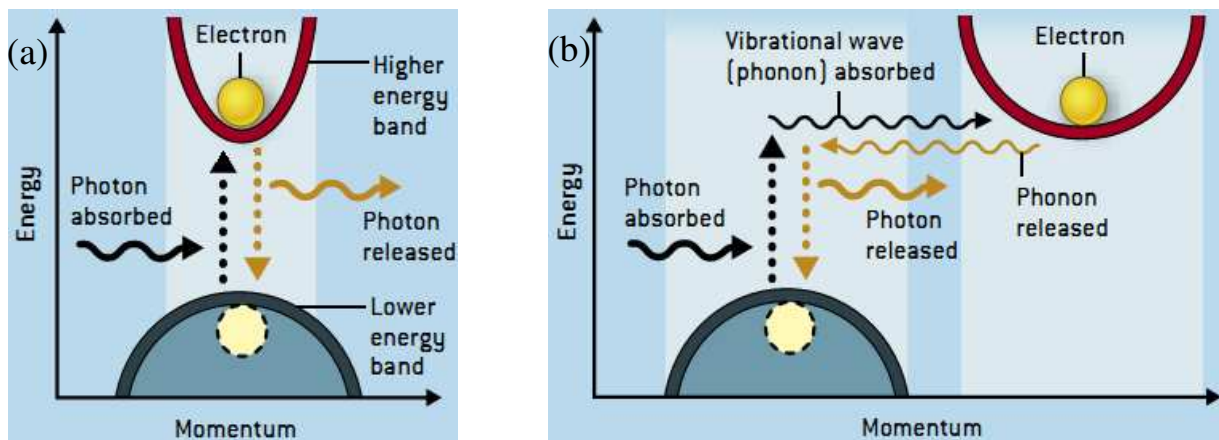


Fig. 3.1. Modelo representativo da transição de elétrons (*electron*), entre a BV (*lower energy band*) para a BC (*higher energy band*) em semicondutores: direta (a), utilizando apenas fótons (*photon absorbed, photon released*) e indireta (b), utilizando fótons e fônons (*phonon adsorbed, phonon released*).³

3.2. Processos de transferência de carga na interface semicondutor|solução sob irradiação

Quando um semicondutor é colocado em solução na ausência de luz, ocorre uma transferência de carga na interface até que se estabeleça um equilíbrio entre o nível de Fermi[§], E_F , do semicondutor e o potencial redox da espécie em solução (E_{redox}).⁴ Para um semicondutor tipo n a transferência de elétrons na interface eletrodo|solução gera um potencial V_{SC} e um encurvamento nas BV e BC para cima, denominado *band bending* (Fig. 3.2).^{5, 6}

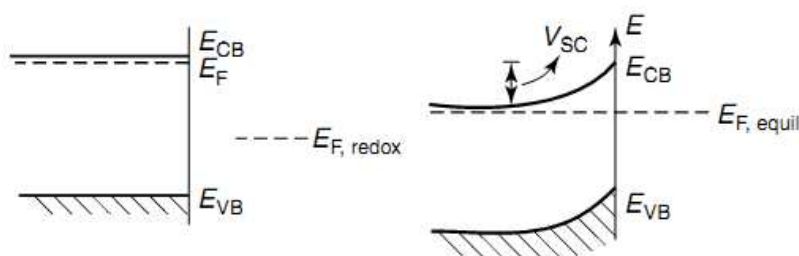


Fig. 3.2. Modelo representativo da interface semicondutor/eletrolito antes e depois do semicondutor entrar em contato com a solução aquosa na ausência de irradiação.⁷

[§] Nível de Fermi, E_F , é o estado onde a probabilidade de ocupação por um elétron é $1/2$.

Nesta condição, próximo à superfície forma-se uma camada de carga espacial com deficiência de elétrons, denominada “camada de depleção”.

Se o semiconductor do tipo-n mergulhado em solução aquosa for irradiado com energia maior ou igual à E_{bg} , além do processo de separação de cargas, ocorre a formação de uma diferença de potencial entre o E_F e o E_{redox} da espécie presente no meio, conhecida como fotopotencial, que é equivalente a uma diferença entre potenciais de circuito aberto, V_{OC} (*open circuit potential*), na ausência e sob irradiação (Fig. 3.3a).⁴

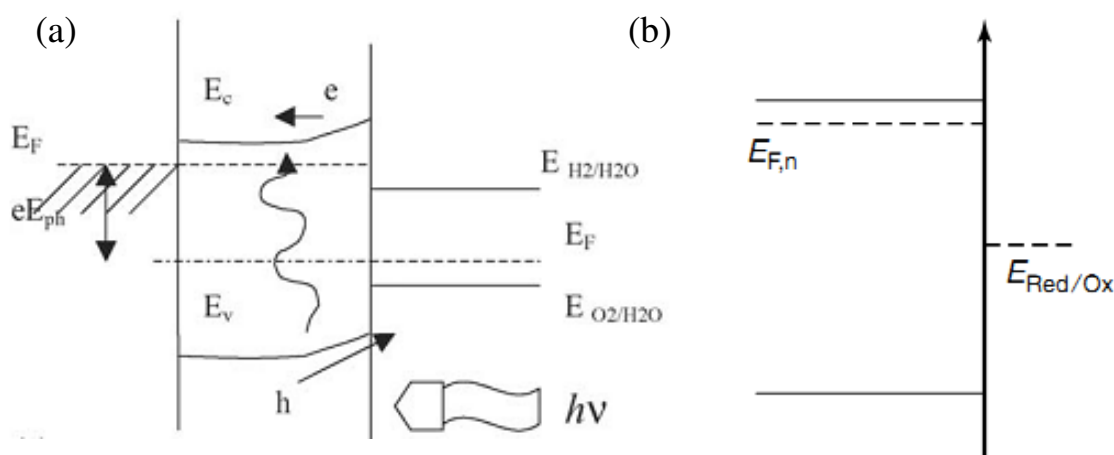


Fig. 3.3. Modelo representativo do equilíbrio entre a interface semiconductor/eletrólito sob irradiação com formação do fotopotencial, E_{ph} (a)⁸, e em condição de banda plana, V_{fb} (b).⁷

Em circuito aberto e sob irradiação, ocorre um acúmulo de elétrons que provoca uma variação do V_{OC} para valores mais negativos na escala de potencial, cuja magnitude depende do eletrólito. Quando o circuito é fechado, os elétrons fotogerados são transportados para o interior do semiconductor (“*bulk*”) por meio do campo elétrico gerado na camada de depleção, até alcançar o circuito externo, enquanto as lacunas fotogeradas são transportadas para a superfície do semiconductor.⁹

Embora a variação de V_{OC} esteja relacionada à separação efetiva de carga, deve-se levar em consideração outros fatores como a composição do eletrólito (presença de aceptores de elétrons ou de lacunas) e quando estão presentes dois ou mais semicondutores. Para eletrodos de filme contendo TiO_2 e WO_3 , por exemplo, deve-se considerar a posição relativa das BV e BC, os diferentes valores para mobilidade de elétrons e lacunas fotogeradas nestes materiais e ainda a presença de vacâncias de oxigênio no WO_3 (*bulk*) ou estados superficiais do TiO_2 , que podem atuar como “armadilhas” e capturar os elétrons fotogerados.¹⁰

Quando o eletrodo é polarizado, a aplicação de um potencial promoverá um maior escoamento de elétrons da superfície para o *bulk*, o que minimiza a recombinação das cargas fotogeradas. Por outro lado, quando um potencial negativo é aplicado, a direção dos transportadores de carga é contrária àquela induzida pelo campo elétrico gerado pelo contato semicondutor|eletrólito e, em um determinado potencial característico, o campo elétrico gerado pelo contato semicondutor|eletrólito e o gerado pela polarização negativa se cancelam.⁶ Então, o nível de energia das bandas se torna constante em relação à superfície do eletrodo e o seio da solução, o que caracteriza a condição de potencial de banda plana (*flat band*), V_{fb} , representado na Fig. 3.3b.

3.3. Aplicação de óxidos semicondutores na oxidação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea consiste na catálise de reações fotoquímicas na superfície de um semicondutor, que envolve duas reações simultâneas, a oxidação por lacunas na BV e a redução por elétrons fotogerados na BC do semicondutor, respectivamente.¹¹ A fotocatalise heterogênea é amplamente empregada na

oxidação completa (mineralização) de compostos orgânicos tóxicos a CO_2 e H_2O , na redução de íons metálicos em solução, na decomposição de microorganismos e de poluentes voláteis como, NO_x , CO e NH_3 .¹

A primeira citação sobre atividade fotocatalítica envolvendo semicondutores foi descrita por Renz, na Universidade de Lugano (Suíça) em 1921.¹² Com o passar dos anos descobriu-se que o pigmento branco, contendo TiO_2 , utilizado em tintas também apresentava propriedades fotocatalíticas. O TiO_2 , considerado desde então atóxico e relativamente barato, apresenta absorção de radiação somente na região do ultravioleta (UV). Sob radiação solar intensa, o TiO_2 provocava a degradação do material orgânico presente na tinta, resultando em um material pouco aderente.¹³ Mas foi somente na década de 70 que a fotocatalise heterogênea utilizando semicondutores ganhou importância devido aos trabalhos envolvendo a conversão de energia solar em química por meio de dispositivos conhecidos como células fotoeletroquímicas. No final dos anos 60, Fujishima & Honda¹⁴ relataram a fotoeletrólise da água utilizando um contra-eletródo de Pt e um eletródo de TiO_2 cristalino (fase rutilo) que, sob irradiação UV, promovia a eletrólise da água. Este trabalho teve imensa repercussão e a seguir diversos centros de pesquisa em universidades e indústrias têm se dedicado ao estudo e desenvolvimento de materiais baseados no TiO_2 , visando aumentar suas aplicações. As propriedades fotocatalíticas do TiO_2 motivaram novas pesquisas com interesse ambiental demonstrando uma grande potencialidade e possibilidade de utilização no tratamento de efluentes para degradação de compostos orgânicos.¹⁵ Muitas outras pesquisas têm sido realizadas visando aumentar a aplicabilidade do TiO_2 , incluindo a dopagem com íons metálicos, hidrofilicidade dos filmes, dopagem com ânions e filmes finos com fotoatividade sob radiação visível para decomposição da água em larga escala.^{13,15}

Um recente levantamento de artigos científicos realizado na base de dados Web of Science (em 15 de Maio de 2012), utilizando o conjunto de palavras “photocataly*” AND “TiO₂” AND “pollutants” apresentou 1805 resultados, com número de publicações nesta área.

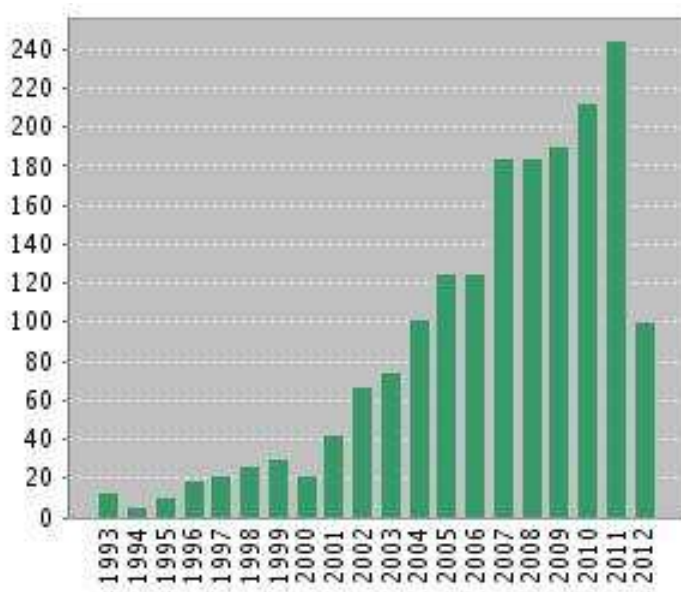


Fig.3.4. Número de artigos científicos publicados em revistas indexadas na base de dados “Web of Science”, de 1993 a 2012, identificados utilizando o conjunto de palavras “photocataly*” AND “TiO₂” AND “pollutants”.¹⁶

A fotocatalise heterogênea em solução aquosa, bem como em fase gasosa ocorre em diferentes etapas:¹⁷

- i. Transferência do reagente do seio da solução para a superfície do fotocatalisador;
- ii. Adsorção do reagente;
- iii. Reação química;
- iv. Dessorção do reagente;
- v. Remoção dos produtos da região interfacial.

Cada uma destas etapas pode se tornar determinante da velocidade do processo reacional dependendo da concentração do reagente, da mobilidade das espécies em solução, do tipo de adsorção e, no caso de sistemas eletroquímicos, de sobrepotenciais de ativação e ôhmico. Para interpretar os mecanismos da fotocatalise heterogênea, utiliza-se em geral o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H).¹ Neste modelo sugere-se que ocorre a adsorção reversível do reagente na superfície do fotocatalisador (por exemplo, um semiconductor) e a velocidade de reação é proporcional à cobertura superficial, e expressa por.¹⁸

$$\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (3.2)$$

onde k é a constante de velocidade de reação, K é a constante de equilíbrio que envolve as reações de adsorção e dessorção ($K = k_{ads}/k_{dess}$) de todas as espécies em solução (conhecida também como constante de adsorção de Langmuir) e C é a concentração do reagente. Uma aproximação razoável para soluções diluídas ($C < 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), onde K também é baixa, considera que $KC \ll 1$, e a equação resultante é¹⁹

$$\frac{dC}{dt} = kKC = k_{ap}C \quad (3.3)$$

onde o produto k_{ap} é a constante de velocidade aparente. Em baixas concentrações de reagente, e ou densidade de corrente elevada, a velocidade global do processo passa a ser determinada pela difusão das espécies até a superfície do fotocatalisador. Em outras palavras, se as etapas de reação forem muito rápidas, quando comparadas à etapa de difusão das espécies até a superfície do fotocatalisador, a transferência de massa afeta a velocidade de reação.¹⁷ No caso de

fotocatalisadores porosos, a velocidade de reação pode ser limitada também pela difusão das espécies no interior dos poros. Por outro lado, se a solução for agitada mecanicamente, as limitações por transferência de massa passam a ser negligenciáveis e o mecanismo de reação fotocatalítica passa a ser controlado pela velocidade de adsorção do reagente.²⁰

No caso da concentração do reagente ser maior que $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $KC \gg 1$, a reação pode apresentar uma cinética de ordem zero.¹⁹ De fato, em elevadas concentrações de reagente, e/ou baixa densidade de corrente, a velocidade da reação pode ser limitada por uma barreira de energia de ativação.¹⁷

A velocidade de degradação de compostos orgânicos na superfície de fotocatalisadores segue em geral mecanismos de reação interpretados por cinética de ordem zero e primeira ordem. Alguns autores relatam a velocidade de reação degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea por meio de semicondutores, durante um curto período inicial, utilizando a unidade (concentração tempo⁻¹), e outros, para valores maiores de tempo de tratamento, (tempo⁻¹), característica de reações de primeira ordem.^{21,22} Estas interpretações podem gerar certa confusão já que velocidade do processo total pode diferir grandemente das velocidades iniciais do processo de degradação dos compostos orgânicos.²⁰

Um modelo para interpretar um processo fotocatalítico, dependendo do sistema utilizado, pode ser bem mais complicado do que aqueles adotados para uma catálise convencional, embora os princípios básicos de como ocorre a fotocatalise heterogênea estejam bem estabelecidos. Estas complicações advêm, por exemplo, das características mais gerais do sistema como morfologia, composição, área ativa, agitação mecânica, temperatura, massa do fotocatalisador, do pH da solução, estrutura química do reagente, dependência da transferência de carga interfacial e

difusão do reagente bem como daquelas influenciadas pela características específicas de fotocatalisadores como dopagem, presença de vacâncias e estados superficiais, do comprimento de onda e intensidade da radiação utilizada.^{23,24}

Quando as reações ocorrem sob irradiação, não é possível aproveitar considerações de equilíbrio, já que as concentrações de produtos e reagentes no estado “fotoestacionário” são diferentes das do estado de equilíbrio.²⁰ Por exemplo, os carregadores de carga fotogerados, i.e par e^-/h^+ , podem ser capturados na superfície do fotocatalisador por estados superficiais, podem sofrer recombinação ou podem participar de várias reações redox. Como a separação de carga, sua captura e recombinação ocorrem em velocidades da ordem de femtosegundos, picosegundos e nanosegundos, respectivamente, e as de transferências de carga ocorrem na faixa de nanosegundos-milisegundos, a velocidade global da reação dependeria do conjunto destes fatores. Se a recombinação de carga for evitada, então a reação pode ser limitada apenas pela adsorção e/ou difusão das espécies reagentes até a superfície do fotocatalisador. Além disso, a velocidade de uma reação “fotoestimulada” depende também da intensidade de irradiação.²⁵ Levando em consideração estes fatores e havendo o equilíbrio de adsorção, ou seja, a equação de Langmuir for obedecida durante a reação fotocatalítica, a velocidade de adsorção do reagente pode ser mais rápida que a reação com elétrons ou lacunas e a absorção de fótons pode ser a etapa limitante da velocidade global de reação.²⁶ Outro problema relacionado ao uso do modelo L-H é que enquanto a adsorção de espécies orgânicas pode ser importante para reações envolvendo reações fotocatalíticas, elas podem não ser determinantes quando as reações envolvem radicais $\bullet OH$, em alta concentração, que podem difundir para a solução; em geral, esta condição permite supor que o mecanismo de reação segue uma cinética de primeira ordem. Além disso, a utilização do modelo é questionável quando a

superfície do fotocatalisador é alterada sob irradiação, como, por exemplo, na formação de grupos superficiais OH, alteração da rugosidade e na fotodessorção de água co-adsorvida na superfície.²⁰

3.4. Atividade fotocatalítica do TiO₂ na degradação de poluentes orgânicos

O TiO₂ é encontrado na natureza como fases cristalinas rutilo, anatase e brookita.²⁷ Este óxido apresenta baixo custo de produção, não apresenta fotocorrosão, além de ser considerado inerte química e biologicamente. Sua considerável fotoatividade sob radiação ultravioleta tem sido amplamente utilizada nos sistemas de fotocatálise heterogênea para decomposição de poluentes orgânicos.^{28, 29}

Além das propriedades citadas, o TiO₂ apresenta uma conveniente posição da borda da BV e da BC permitindo o desenvolvimento de reações de óxido-redução para muitas substâncias químicas. Outros fotocatalisadores, como, por exemplo, GaAs, PbS e CdS, apresentam limitações de uso devido à instabilidade, fotocorrosão e toxicidade. O ZnO dissolve-se em água e produz Zn(OH)₂ que deposita na superfície da partícula de ZnO, reduzindo a eficiência fotocatalítica no decorrer do tempo. Os óxidos Fe₂O₃, SnO₂ e WO₃ apresentam uma borda da BC abaixo do potencial reversível do hidrogênio, o que limita a aplicação na decomposição fotocatalítica da água e geração de hidrogênio.²⁷

A atividade fotocatalítica se inicia com o processo de separação de cargas que ocorre sob irradiação UV.³⁰



A interação deste par com substâncias doadoras/receptoras de elétrons promove reações de oxidação e redução na superfície do semiconductor. Em geral, os elétrons reagem com oxigênio, enquanto as lacunas geram um poderoso oxidante, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em água.³¹



Os elétrons gerados na BC podem reagir com o oxigênio produzindo superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) (Eq. 3.8) e, a sequência de reações promove a formação de peróxido de hidrogênio.³²

O TiO_2 pode ser utilizado como partículas em suspensão ou imobilizado em substratos na FH. Em geral, as suspensões apresentam resultados mais eficientes na degradação de compostos orgânicos quando comparado aos filmes imobilizados, o que pode ser atribuído em parte à maior área superficial.³³ Por outro lado, existe um fator que reduz a eficiência fotocatalítica em reatores contendo fotocatalisador em suspensão sob constante agitação: a ineficiente irradiação das partículas.³⁴ As partículas mais externas absorvem radiação evitando que as partículas mais internas sejam irradiadas, restringindo o efeito de penetração da radiação. Assim, a radiação

emitida pela fonte é atenuada pela absorção e espalhamento antes de alcançar uma fração significativa do fotocatalisador.

Além disso, uma grande vantagem de utilizar o TiO_2 imobilizado é a possibilidade de aplicar um potencial externo, ou seja, assistir eletroquimicamente o processo de fotocátalise, sistema FHE, bem como a recuperação do fotocatalisador após o tratamento das soluções contendo poluente.^{35,36}

3.5. Estratégias para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2

A principal desvantagem na utilização do TiO_2 como material fotocatalisador deve-se ao seu alto valor de *band gap*, $E_{\text{bg}} = 3,2 \text{ eV}$, que restringe a fotoatividade à incidência de radiação UV.¹¹

O aumento da atividade fotocatalítica de TiO_2 pode ser alcançado através da diminuição do seu intervalo de banda proibida, ou pela combinação com semicondutores que absorvam na região do visível, o que permite um maior aproveitamento da radiação solar. A diminuição do *gap* pode ser alcançado através da utilização de dopantes aniônicos³⁷⁻³⁹ e catiônicos,⁴⁰⁻⁴³ bem como da sensibilização através de corantes ou semicondutores de menor E_{bg} .^{11,44} Outra vantagem ao se acoplar outros semicondutores inclui a minimização da recombinação das cargas fotogeradas, i.e. do par e^-/h^+ , se a posição relativa das bordas das BV e BC favorecer o escoamento das cargas fotogeradas.⁴⁵

Um dos semicondutores que vem sendo empregado junto com o TiO_2 para o aumento da atividade fotocatalítica é o trióxido de tungstênio ou anidrido túngstico, WO_3 . O WO_3 , assim como o TiO_2 , é utilizado em diferentes aplicações como fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos, purificação do ar, em células solares e em estudos para aplicações eletroquímicas tais como sensores,

dispositivos eletrocromicos, janelas, mostradores (*displays*) e espelhos retrovisores.^{46,47} A utilização do WO_3 como material eletrocromico resulta da sua propriedade de intercalar cátions no retículo cristalino após aplicação de potencial, o que provoca mudança de cor.⁴⁸ Uma das características mais interessantes do WO_3 é a sua capacidade de absorção de radiação visível, proporcionada pelo E_{bg} que varia entre 2,5 a 2,8 eV.^{47,49,50} Além disso, a posição da BV e BC do WO_3 em relação às do TiO_2 permite a transferência de cargas entre estes dois semicondutores, o que inibe a recombinação de cargas.³³

3.6. Atividade de fotocatalisadores contendo TiO_2 e WO_3 na remoção de poluentes orgânicos

Miyauchi et al.⁵¹ investigaram a atividade fotocatalítica de filmes de TiO_2 depositados sobre um eletrodo de WO_3 |pirex e de TiO_2 depositados sobre SiO_2/WO_3 |pirex para degradação de azul de metileno $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação com radiação UV. Os autores observaram que o filme de TiO_2/WO_3 |pirex apresentou cerca de 10 % mais eficiência que o filme depositado no substrato contendo SiO_2 , que foi atribuída à melhor separação de cargas. Sugeriu-se que o SiO_2 funcionaria como uma barreira física e elétrica para o transporte de elétrons e, desta forma, a degradação seria predominantemente causada pelo TiO_2 . Com o mesmo intuito, porém utilizando fotocatalisadores de bicamada WO_3 - TiO_2 depositados catodicamente sobre aço inoxidável, Georgieva et al.⁵² investigaram a degradação de 4-clorofenol. Enquanto a deposição de $0,83 \text{ mg cm}^{-2}$ de WO_3 provocou a mineralização de 9 e 9,3 % de 4-clorofenol sob radiação visível e UV, respectivamente, a deposição de $0,29 \text{ mg cm}^{-2}$ de TiO_2 sobre $0,71 \text{ mg cm}^{-2}$ de WO_3 promoveu a mineralização de 12,8 e 16,1 %. Segundo os autores, nesta configuração, a eficiência máxima de separação de cargas e aumento da absorção

da radiação visível dependeria tanto da morfologia, quanto da espessura do filme de TiO_2 depositado sobre o filme de WO_3 imobilizado na superfície de aço inox.

Higashimoto et al.⁵³ investigaram a influência do teor de WO_3 (amorfo ou cristalino) nas propriedades fotoeletroquímicas e na atividade catalítica para degradação de ácido fórmico de filmes mistos de WO_3/TiO_2 . O melhor desempenho foi observado quando fotoeletrodos contendo entre 40 e 60 % (porcentagem em massa) de WO_3 no filme foram polarizados a 1 V (configuração de FHE). Os resultados foram discutidos considerando os valores de E_{bg} (estimados por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis) e a posição relativa das bandas de valência e de condução (estimadas a partir do potencial de banda plana, V_{fb} , para cada material). A Fig. 3.5 apresenta o diagrama de energia para o filme contendo 40 % de WO_3 amorfo; sugere-se que, após a separação de cargas, os elétrons sejam coletados para o circuito externo, enquanto que as lacunas promovem a oxidação do ácido fórmico a CO_2 .

A introdução de WO_3 na matriz de TiO_2 pode provocar uma variação do pH do ponto isoelétrico,^{**} que influencia a adsorção de compostos orgânicos e seus intermediários na superfície do fotocatalisador. Li et al.⁵⁴, investigando o potencial zeta^{††} dos semicondutores, observaram que a adição de 3 % de WO_3 ao TiO_2 resultou em uma mudança de ponto isoelétrico de 6,4 para 5,0. Esta mudança no ponto isoelétrico aumentou a adsorção do corante catiônico azul de metileno quando comparado ao TiO_2 , promovendo uma maior atividade fotocatalítica.

^{**} Condição na qual as concentrações de cargas positivas e negativas são equivalentes.

^{††} Potencial zeta é o potencial gerado entre uma camada de íons adsorvidos na superfície de uma partícula e o meio circundante.

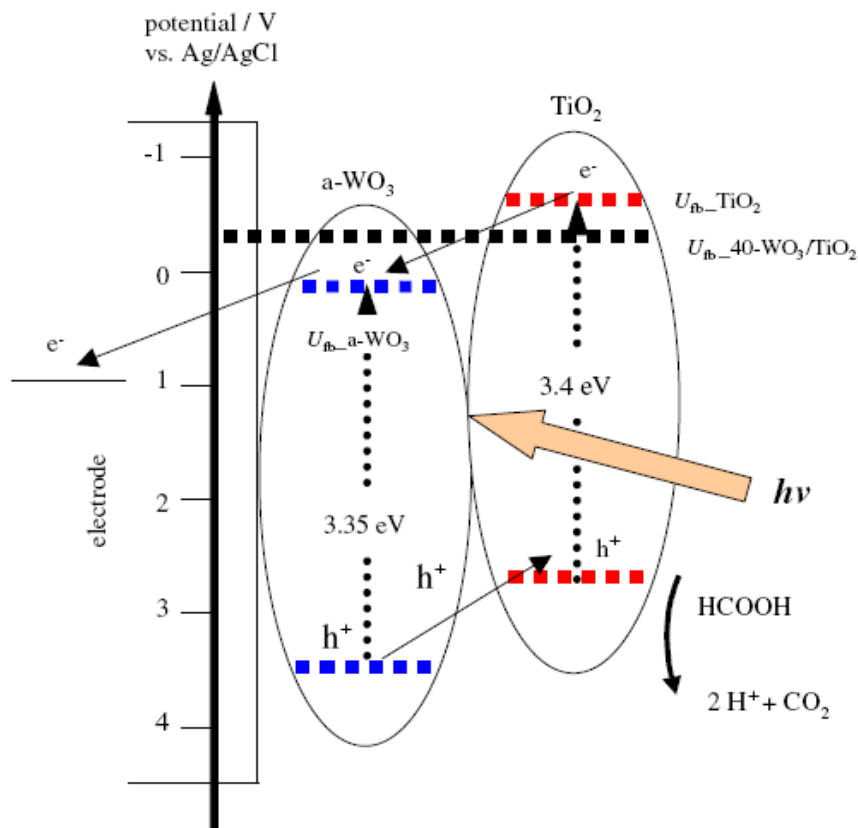


Fig. 3.5. Diagrama de energia indicando a posição relativa das BC e BV, em escala de potencial (*potential*) e a separação fotoinduzida de cargas no eletrodo (*electrode*) de TiO_2/WO_3 na oxidação de ácido fórmico.⁵³

Além do maior aproveitamento da radiação visível, aumento da separação de cargas fotogeradas e mudança do ponto isoeletrico, a presença de WO_3 pode contribuir para um aumento da acidez superficial através de seus sítios ácidos, representado pelos retângulos na Fig. 3.6, na superfície do óxido. Esta contribuição permite uma maior adsorção de grupos hidroxila e substâncias orgânicas adsorvidas na superfície da mistura de óxidos de TiO_2 e WO_3 .⁵⁵ De acordo com Akurati et al.⁵⁵ o WO_3 é cerca de 15 vezes mais ácido do que o TiO_2 ; consequentemente, uma maior quantidade de OH^- e H_2O pode absorver na superfície do fotocatalisador, gerando uma concentração maior de radicais $\bullet\text{OH}$ sob irradiação.

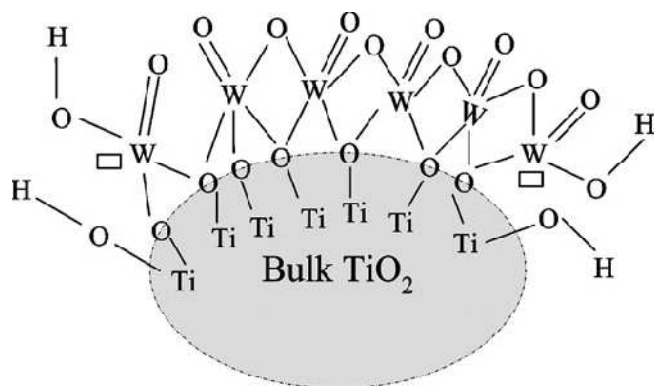


Fig. 3.6. Representação dos sítios ácidos de Lewis (retângulos) na partícula de TiO_2 revestida por WO_3 .⁵⁵ Bulk é a massa interior da partícula de TiO_2 .

Sob esta perspectiva, os autores⁵⁵ investigaram a degradação de azul de metileno utilizando diferentes razões molares de nanocompósitos de WO_3/TiO_2 . Embora após 30 min a concentração relativa de azul de metileno diminuiu completamente tanto para o TiO_2 P25-Degussa quanto para o WO_3/TiO_2 ($\text{W/Ti} = 3,6\%$), a degradação em tempos anteriores a 30 min foi maior utilizando o óxido misto. Por exemplo, em 15 min a concentração relativa de azul de metileno foi reduzida para cerca de 5 e 15 % utilizando WO_3/TiO_2 e TiO_2 , respectivamente. Os autores concluíram que o aumento da separação de cargas (aumento da constante de velocidade aparente) e a adsorção de poluente (aumento da constante de equilíbrio de adsorção) foram os responsáveis pelo aumento da atividade fotocatalítica do óxido de WO_3/TiO_2 na fotodegradação do corante azul de metileno.

Sajjad et al.⁵⁶ também investigaram diferentes proporções de W/Ti como suspensões contendo $1,0 \text{ g L}^{-1}$ do fotocatalisador, no tratamento de soluções aquosas (100 mL) contendo fenol 30 mg L^{-1} e corante laranja de metila 40 mg L^{-1} de em um reator de quartzo. Os melhores resultados foram obtidos com amostras de 4% de W/Ti calcinadas no vácuo que apresentaram 83 % de remoção de laranja

de metila após 5 h sob irradiação visível, enquanto aquelas que foram somente calcinadas a 673 K apresentaram 25 % de remoção. Utilizando o TiO_2 puro a degradação obtida foi 10 % com a amostra calcinada no vácuo. No caso de fenol, a degradação alcançada pelos fotocatalisadores foi mais baixa: 5 e 68 %, utilizando TiO_2 e TiO_2/WO_3 com $\text{W/Ti} = 4$ %, respectivamente. Por outro lado, um aumento da eficiência do TiO_2 foi alcançada sob radiação UV, que resultou em 20 % de degradação de fenol após 5 h. Os autores atribuíram a maior eficiência do TiO_2/WO_3 à melhor separação de carga, maior aproveitamento da radiação visível e aumento da acidez.

Recentemente He et al.⁵⁷ investigaram a atividade fotocatalítica de amostras de TiO_2/WO_3 para o tratamento de 100 mL de uma solução contendo Rodamina $21 \mu\text{mol L}^{-1}$. O filme compósito proporcionou uma degradação de 85% após 10 h sob irradiação UV de 40 W.

Contudo, nem sempre a utilização de óxidos mistos de TiO_2/WO_3 apresenta um aumento da atividade fotocatalítica. Os sítios de W podem agir como centros de recombinação em concentrações elevadas de WO_3 ,⁵⁸ de acordo com as equações



Higashimoto et al.⁵⁹ observaram dois diferentes comportamentos utilizando amostras de TiO_2/WO_3 cristalino e amorfo. Estes sistemas apresentaram posições das bordas da BV e BC distintas para a amostra cristalina e a amorfa, as quais podem variar dependendo do método de preparação. Nesta investigação foi observado que a amostra de TiO_2/WO_3 cristalina apresenta posições das bordas das BV e BC que não favorecem a separação de cargas. Uma elevada cristalinidade

para o TiO_2 , que pode ser obtida através da calcinação acima de 300°C , é essencial para obter uma fotoatividade eficiente. Por outro lado, o WO_3 amorfo é mais fotoativo que o cristalino.⁶⁰

Assim, é possível ter uma idéia de que tanto a metodologia de preparação quanto o teor de tungstênio em amostras com uma matriz de TiO_2 influenciam a atividade fotocatalítica do óxido misto. Estes parâmetros provocam mudanças na morfologia, e possivelmente na área superficial, bem com na acidez da superfície. Variações de E_{bg} também foram encontradas e como foram utilizados diferentes compostos orgânicos para investigação da eficiência da degradação utilizando TiO_2/WO_3 é difícil avaliar uma concentração ótima e uma metodologia de preparo mais eficaz para utilização do óxido misto na remediação de soluções aquosas contendo poluentes.

3.7. Referências bibliográficas

-
- ¹ Vinu, R.; Madras, G.; “Environmental remediation by photocatalysis”. J. Indian Inst. Sci., 90 (2010) 189-230.
- ² Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L.; Iglesia, E.; “Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures”. J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 630-640.
- ³ Jalali, B.; “Making silicon laser”. Sci. Am., 57 (2007) 58-65.
- ⁴ Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr., J. T.; “Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanism and selected results”. Chem. Rev., 95 (1995) 735- 758.
- ⁵ Natarajan, A.; Oskam, G.; Searson, P. C.; “The potential distribution at the semiconductor/solution interface”. J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 7793-7799.
- ⁶ Radecka, M.; Rekas, M.; Trenczek-Zajac, A.; Zakrzewska, K.; “Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO_2 photoanodes in water photolysis”. J. Power Sources, 181 (2008) 46-55.
- ⁷ Bard, A. J.; Stratmann, M.; Licht, S.; Encyclopedia of Photoelectrochemistry, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry Vol. 6, Editora John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- ⁸ Raja, K. S.; Mahajan, V. K.; Misra, M. “Determination of photo conversion efficiency of nanotubular titanium oxide photo-electrochemical cell for solar hydrogen generation”. J. Power Sources, 159 (2006) 1258-1265.

- ⁹ Yu, H.; Li, X.; Zheng, S. J.; Xu, W.; "Photocatalytic activity of TiO₂ thin film non-uniformly doped by Ni". *Mater. Chem. Phys.*, 97 (2006) 59-63.
- ¹⁰ Straka, L.; Yagodzinskyy, Y.; Kawakami, H.; Romu, J.; Itola, R.; Hänninen, H.; "Open-circuit potential as an indicate of damage of atomic layer deposited on AISI 304 stainless steel. *Thin Solid Films*, 517 (2008) 641-647.
- ¹¹ Kumar, S. G.; Devi, L. G.; "Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/Visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics". *J. Phys. Chem. A.*, 115 (2011) 13211-13241.
- ¹² Renz, C.; "Photoreactions of oxides of titanium, cerium and earth acids". *Helv. Chim. Acta*, 4 (1921) 961-968.
- ¹³ Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A.; "TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 8269-8285.
- ¹⁴ Fujishima, A.; Honda, K.; "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- ¹⁵ Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A.; "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena". *Surf. Sci. Rep.*, 63 (2008) 515-582.
- ¹⁶ http://apps.webofknowledge.com/CitationReport.do?product=UA&search_mode=CitationReport&SID=1C8n2AbOE2CBLBo7ELP&page=1&cr_pqid=4&viewType=summary. Acesso em 15/05/2012.
- ¹⁷ Fogler, H. S.; "Elementos de Engenharia das Reações Químicas". Terceira Edição, Editora LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
- ¹⁸ Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W.; "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends" *Catal. Today*, 147 (2009) 1-59.
- ¹⁹ Hermann, J. "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". *Catal. Today*, 53 (1999) 115-129.
- ²⁰ Friedmann, D.; Mendive, C.; Bahnemann, D.; "TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis". *App. Catal. B.*, 99 (2010) 398-406.
- ²¹ Parra, S.; Olivero, J.; Pulgarin, C.; "Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension". *App. Catal. B.*, 36 (2002) 75-85.
- ²² Watcharenwong, A.; Chanmanee, W.; Tacconi, N. R.; Chenthamarakshan, C. R.; Kajitvichyanukul, P.; Rajeshwar, K.; "Anodic growth of nanoporous WO₃ films: morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion". *J. Electroanal. Chem.*, 612 (2008) 112-120.
- ²³ Li, Y.; Sun, S.; Ma, M.; Ouyang, Y.; Yan, W.; "Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO₂-coated activated carbon catalyst: Effect of initial RhB content, light intensity and TiO₂ content in the catalyst". *Chem. Eng. J.*, 142 (2008) 147-155.
- ²⁴ Vezzoli, M.; Martens, W. N.; Bell, J. M.; "Investigation of phenol degradation: True reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst". *App. Catal. A*, 404 (2011) 155-163.
- ²⁵ Zimeng, W.; Jing, L.; Yuancan, D.; Dong, W.; Zhang, S.; Chen, J.; "Dimethyl Sulfide Photocatalytic Degradation in a Light-Emitting-Diode Continuous Reactor: Kinetic and Mechanistic Study". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (2011) 7977-7984.

- ²⁶ Ohtani, B.; “Chapter 10 – Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures” *Adv. Inorg. Chem.*, 63, (2011) 395-430.
- ²⁷ Mital, G. S.; Manoj, T.; “A review of TiO₂ nanoparticles”. *Chinese Sci. Bull.*, 56 (2011) 1639-1657.
- ²⁸ Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- ²⁹ Wu, R.; Chen, C.; Chen, M.; Lu, C.; “Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways”. *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 945-953.
- ³⁰ Choi, W.; “Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications”. *Catal. Surv. Asia*, 10 (2006) 16-28.
- ³¹ Garcia, J. C.; Takashima, K.; “Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide”. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 155 (2003) 215-222.
- ³² McCullagh, C.; Skillen, N.; Adams, M.; Robertson, P. K. J.; “Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review”. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86 (2011) 1002-1017.
- ³³ Georgieva, J.; Valovab, E.; Armanyanovb, S.; Philippidis, N.; Poullosa, I.; Sotiropoulosa, S.; “Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: A short review with emphasis to TiO₂-WO₃ photoanodes”. *J. Haz. Mater.*, 211-212 (2012) 30-46.
- ³⁴ Luenloi, T.; Chalermisinsuwan, B.; Sreethawong, T.; Hinchiranan, N.; “Photodegradation of phenol catalyzed by TiO₂ coated on acrylic sheets: kinetics and factorial design analysis”. *Desalination*, 274 (2011) 192-199.
- ³⁵ Vinodgopal, K.; Kamat, P.V. “Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 38 (1995) 401-410.
- ³⁶ Wang, W.; Li, X.; Wang, Y.; Quan, X.; Chen, G.; “Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method”. *Chem. Eng. J.*, 146 (2009) 30-35.
- ³⁷ Henderson, M. A.; “A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis”. *Surf. Sci. Rep.*, 66 (2011) 185-297.
- ³⁸ Zhang, X.; Udagawa, K.; Liu, Z.; Nishimoto, S.; Xu, C.; Liu, Y.; Sakai, H.; Abe, M.; Murakami, T.; Fujishima, A.; “Photocatalytic and photoelectrochemical studies on N-doped TiO₂ photocatalyst”. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 202 (2009) 39-47.
- ³⁹ Zhang, H.; Chen, G.; Bahnemann, D. W.; “Photoelectrocatalytic materials for environmental applications”. *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 5089-5121.
- ⁴⁰ Rojas-Blanco, L.; Urzúa, M. D.; Ramírez-Bon, R.; Beltran, F. J. E.; “Photocatalytic thin films containing TiO₂:N nanopowders obtained by the layer-by-layer self-assembling method”. *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 2103-2106.
- ⁴¹ Yu, H.; Li, X.; Zheng, S. J.; Xu, W.; “Photocatalytic activity of TiO₂ thin film non-uniformly doped by Ni”. *Mater. Chem. Phys.*, 97 (2006) 59-63.
- ⁴² Lifan, L.; Fang, C.; Fenglin, Y.; Chen, Y.; Crittenden, J.; “Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using nanoscale Fe/TiO₂”. *Chem. Eng. J.*, 181-189 (2012) 189-195.
- ⁴³ Riaz, N.; Chong, F. K.; Dutta, B. K.; Man, Z. B.; Khan, M. S.; Nurlaela, E.; “Photodegradation of Orange18 II under visible light using Cu-Ni/TiO₂: Effect of calcination temperature”. *Chem. Eng. J.*, 185-186 (2012) 108-119.

- ⁴⁴ Georgieva, J.; Valovab, E.; Arnyanovb, S.; Philippidis, N.; Poullosa, I.; Sotiropoulos, S.; “Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: A short review with emphasis to $\text{TiO}_2\text{--WO}_3$ photoanodes”. *J. Haz. Mater.*, 211-212 (2012) 30–46.
- ⁴⁵ Gratzel, M., “Photoelectrochemical cells”. *Nature*, 414 (2001) 338-344.
- ⁴⁶ Deb, S. K.; Lee, S.; Tracy, C. E.; Pitts, J. R.; Gregg, B. A. Branz, H. M.; “Stand-alone photovoltaic-powered electrochromic smart window”. *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 2125-2130.
- ⁴⁷ Tesfamichael, T.; Motta, N.; Bostrom, T.; Bell, J. M.; “Development of porous metal oxide thin films by co-evaporation”. *Appl. Surf. Sci.* 253, (2007), 4853-4859.
- ⁴⁸ Granqvist, C. G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995, reprinted 2002.
- ⁴⁹ Yagi, M.; Maruyama, S.; Sone, K.; Nagai, K.; Norimatsu, T.; “Preparation and photoelectrocatalytic activity of nano-structured WO_3 platelet film”. *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 175-182.
- ⁵⁰ Illieva, M.; Nakova, A.; Tsakova, V.; “ TiO_2/WO_3 hybrid structures produced through a sacrificial polymer layer technique for pollutant photo- and photoelectrooxidation under ultraviolet and visible light illumination”. *J. Appl. Electrochem*, 42 (2012) 121-129.
- ⁵¹ Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K.; “Photoinduced hydrophilic conversion of TiO_2/WO_3 layered thin films”. *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4714-4720.
- ⁵² Georgieva, J.; Sotiropoulos, S.; Arnyanov, S.; Philippidis, N.; Poullos, L.; “Photoelectrocatalytic activity of bi-layer TiO_2/WO_3 coatings for the degradation of 4-chlorophenol: effect of morphology and catalyst loading”. *J. Appl. Electrochem.*, 41 (2011) 173-181.
- ⁵³ Higashimoto, S.; Ushiroda, Y.; Azuma, M.; “Electrochemically assisted photocatalysis of hybrid WO_3/TiO_2 films: Effect of the WO_3 structures on charge separation behavior”. *Top. Catal.*, 47 (2008) 148-154.
- ⁵⁴ Li, X. Z.; Li, F. B.; Yang, C. L.; Ge, W. K. “Photocatalytic activity of $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ under visible light irradiation” *J. Photochem. Photobiol.*, A, 141 (2001) 209-217.
- ⁵⁵ Akurati, K. K.; Vital, A.; Dellemann, J.; Michalow, K.; Graule, T.; Ferri, D.; Baiker, A.; “Flame made WO_3/TiO_2 nanoparticles: relation between surface acidity structure and photocatalytic activity”. *Appl. Catal.*, B, 79 (2008) 53-62.
- ⁵⁶ Sajjad, A. K. L., Shamaila, S.; Tian, B.; Chen, F.; Zhang, J.; “One step activation of WO_x/TiO_2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity”. *Appl. Catal.*, B, 91 (2009) 397-405.
- ⁵⁷ He, J., Luo, Q.; Cai, Q. Z.; Li, X. W.; Zhang, D. Q.; “Microstructure and photocatalytic properties of WO_3/TiO_2 composite films by plasma electrolytic oxidation”. *Mater. Chem. Phys.*, 129 (2011) 242-248.
- ⁵⁸ Keller, V.; Bernhardt, P.; Garin, F.; “Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO_2 , Pt/TiO_2 and WO_3/TiO_2 catalysts”. *J. Catal.*, 215 (2003) 129–138.
- ⁵⁹ Higashimoto, S.; Sakiyama, M.; Azuma, M.; “Photoelectrochemical properties of hybrid WO_3/TiO_2 electrode. Effect of structures of WO_3 on charge separations behavior”. *Thin Solid Films*, 503 (2006) 201–206.
- ⁶⁰ Su, D.; Wang, J.; Tang, Y.; Liu, C.; Liu, L.; Han, X.; “Constructing WO_3/TiO_2 composite structure towards sufficient use of solar energy”. *Chem. Commun.*, 47 (2011) 4231-4233.

CAPÍTULO 4

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS

ELETRODOS DE TiO_2 , WO_3 , BICAMADA

$\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ E TiO_2/WO_3

4.1. INTRODUÇÃO

O semicondutor TiO₂ é um óxido que não apresenta fotocorrosão, é inerte química e biologicamente, de baixo custo, apresenta superfície hidrofílica e fotoatividade sob radiação ultravioleta.^{1, 2, 3} Além disso, a conveniente posição das bordas das bandas de valência e condução possibilita seu uso em diversas aplicações, dentre as quais a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso ou ar, produção de hidrogênio pela fotoeletrolise da água, redução fotocatalítica de dióxido de carbono a hidrocarbonetos, e em sensores químicos e células solares.⁴

A eficiência da atividade fotocatalítica dos óxidos semicondutores em tais aplicações é influenciada, em maior ou menor grau, pela estrutura e fase cristalina, morfologia, área superficial e porosidade bem como a intensidade de irradiação, pH da solução, presença de capturadores de elétrons/lacunas e, para eletrodos semicondutores, do potencial aplicado.⁵

Apesar dos resultados promissores obtidos para o TiO₂ na degradação de substâncias orgânicas sob irradiação solar, a eficiência da fotocatalise é limitada pela baixa absorção de radiação solar (apenas na região do UV) e pelo processo de recombinação de cargas, i.e., a recombinação do par e^-_{bc}/h^+_{bv} , com dissipação de energia como calor.⁶ Uma estratégia para minimizar estes problemas é a combinação de diferentes materiais, p. ex., TiO₂ e WO₃.

Este capítulo, relata a investigação das propriedades das amostras em pó dos óxidos de TiO₂, WO₃ e TiO₂/WO₃, por meio da difração de raios X (método da difração do pó). A área superficial, de grande importância na adsorção de substâncias na superfície dos fotocatalisadores, foi investigada pela análise de área superficial por BET. A borda de absorção dos fotocatalisadores foi investigada pela espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis. As superfícies dos filmes porosos de

TiO_2 ,^{*} WO_3 , bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ e TiO_2/WO_3 foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura, análise por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) e espectroscopia Raman. Por fim, as propriedades fotoeletroquímicas da interface fotoeletrodo/solução, relacionadas à conversão da radiação em fotocorrente, resistência e capacidade de armazenamento de cargas dos filmes de eletrodos porosos e a posição das bordas das BV e BC dos óxidos semicondutores, foram investigadas por análises de voltametria cíclica, cronoamperometria, eficiência de conversão de fótons em corrente elétrica (*IPCE, Incident Photocurrent Efficiency*), espectroscopia de impedância eletroquímica e voltametria linear.

4.2. EXPERIMENTAL

4.2.1. Preparação dos eletrodos de TiO_2 , WO_3 , $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ e TiO_2/WO_3

Este estudo foi desenvolvido com soluções preparadas com água deionizada através de um sistema Milli-Q e reagentes químicos grau P.A. Filmes fotocatalisadores foram depositados em vidro condutor transparente dopado com SnO_2 , glass-FTO (TCO22-15, $15 \Omega \text{ cm}^{-1}$ Solaronix S.A, Switzerland), previamente limpo com isopropanol.

Eletrodo de WO_3 . Adicionou-se água Mili-Q acidificada a uma coluna de cromatografia líquida (10 cm x 1,5 cm) previamente empacotada com uma resina trocadora de prótons, *white quartz sand* (preenchida com 0,2 cm de espessura de sílica no topo) até que a solução coletada estivesse límpida. Em seguida, adicionou-se cerca de 10 mL de uma solução de Na_2WO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. A amostra coletada

^{*} As amostras de TiO_2 foram preparadas no IQ-Unicamp e na UCSC; as de TiO_2/WO_3 foram preparadas somente no IQ-Unicamp e os filmes de WO_3 e bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ foram preparados na UCSC.

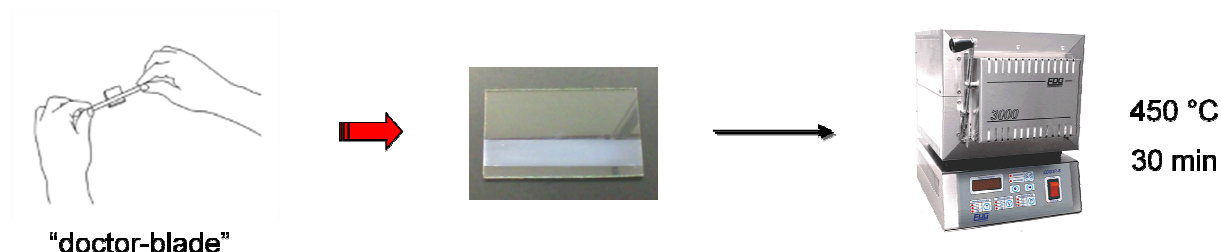
consistia de uma suspensão de H_2WO_4 . Após 24 h em repouso adicionou-se Triton-X-100 (0,1 mL) e PEG 20000 (44,5 mg), permanecendo sob agitação magnética por mais 24 h.⁷ Uma pequena alíquota desta suspensão foi espalhada sobre a superfície do vidro-FTO com o auxílio de um bastão de vidro e fita adesiva para controlar a espessura e a área ativa (método *Doctor-Blade*); após a remoção da fita adesiva, a amostra foi calcinada em uma mufla, com isotermas de 350 °C (30 min) e a 450 °C (30 min) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, permitindo assim estabelecer o contato elétrico entre as partículas do filme e o substrato, além de eliminar os resíduos de surfactante presentes na suspensão de WO_3 (vide Fig. 4.1).

Eletrodo de TiO_2 . Primeiramente, usou-se uma suspensão aquosa preparada com partículas de TiO_2 Degussa P-25[®], um óxido disponível comercialmente (razão anatase:rutilo de 80:20 e diâmetro de 25 nm). Em um almofariz, misturou-se 1 g do óxido com 50 µL de acetilacetona e 30 mg de polietileno glicol (PEG, M_w 20 000) (previamente dissolvido em 2,5 mL de água Mili-Q). A suspensão foi transferida para um frasco fechado e mantida sob agitação magnética constante por 24 h. Um filme desta suspensão foi depositado sobre substrato de vidro-FTO utilizando o mesmo procedimento descrito para o eletrodo de WO_3 .

Eletrodo de TiO_2/WO_3 . Para preparar a suspensão precursora do filme de TiO_2/WO_3 , inicialmente preparou-se uma solução com 2,5 g de ácido túngstico (H_2WO_4 P.A. Aldrich) dissolvido em 10 mL de H_2O_2 30 V (Synth P.A.) sob constante agitação. Esta solução foi então adicionada à suspensão de TiO_2 até que a proporção molar W/Ti resultante fosse de 12 % e utilizada para deposição do filme pelo mesmo procedimento já descrito.

Eletrodo de bicamada de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$. Para preparar o eletrodo de bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ depositou-se primeiro um filme da suspensão de H_2WO_4 e calcinou-se a

amostra; a seguir, depositou-se TiO_2 como segunda camada a partir da respectiva suspensão, seguido por tratamento térmico.



4.1. Esquema da preparação dos filmes de óxidos depositados sobre substrato de vidro FTO.

4.2.2. Caracterização das amostras em pó de TiO_2 , WO_3 e TiO_2/WO_3 *

As suspensões de H_2WO_4 , TiO_2 e TiO_2/WO_3 foram calcinadas a 450°C obtendo-se amostras em pó que foram caracterizadas por difração de raios X (XRD), análise de área superficial e espectroscopia de reflectância difusa.

A análise por difração de raios X foi realizada utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com 40 kV e 30 mA, em comprimento de onda de 1,5406 Å do cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$), com varredura de 2θ entre 20° e 80° e velocidade de 2 ° min⁻¹.

A área superficial das amostras de óxidos em pó foi determinada utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) por medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C em um equipamento Micromeritics NOVA 3200e. As amostras foram degaseificadas a 120 °C por 15 h, antes de cada medida.

* Análises realizadas no IQ-Unicamp.

Os valores da borda de absorção dos óxidos, E_{bg} , foram estimados a partir de espectroscopia UV-Vis, obtidos com um espectrofotômetro Cary 5000 Varian UV-Vis-NIR *Spectrophotometer* equipado com esfera de integração no modo de reflectância difusa (DRS UV-Vis). As curvas de UV-Vis no modo de reflexão são, inicialmente, convertidas em espectros de absorção utilizando-se a reflectância de uma referência (BaSO_4), obtendo-se o coeficiente de absorção α . Então, associa-se um novo termo que pode expressar a contribuição do espalhamento, o coeficiente de espalhamento (S), e obtém-se a denominada função de Kubelka-Munk, Eq. 4.1.⁸

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad R_\infty = \frac{R_{amostra}}{R_{referência}} \quad (4.1)$$

onde R_∞ é a reflectância para as amostras “infinitamente espessas”.⁹ Para transições diretas ($\eta = 1/2$) ou transições indiretas ($\eta = 2$), um gráfico de $[F(R_\infty) h\nu]^{1/\eta}$ em função de $h\nu$ apresenta linearidade próximo à borda de absorção e o E_{bg} da amostra pode ser estimado através do intercepto quando $[F(R_\infty) h\nu]^{1/\eta}$ for igual a zero.¹⁰

4.2.3. Caracterização morfológico-estrutural dos eletrodos

A superfície dos eletrodos de filmes porosos dos óxidos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após recobrimento com filme de ouro, utilizando os equipamentos JEOL JSM 6360LV* e FEI Quanta 3D dual beam[♦], com aceleração de 10 kV. A distribuição dos elementos na superfície dos filmes de TiO_2 e TiO_2/WO_3 foi investigada através de um analisador por EDS (*Energy Dispersive*

* IQ-Unicamp.

♦ UCSC.

Spectroscopy) utilizando um equipamento Noran System SIX, modelo 6714A-1SUS-SN conectado ao JEOL JSM 6360LV.

A espectroscopia Raman[♦] foi realizada utilizando um microscópio com laser de diodo de 50 mW a 780 nm, previamente calibrado com silicone policristalino, e varredura entre 100 e 1000 cm^{-1} . Os softwares Renishaw's Wire (*Window-based Raman Environment*) e Galactic Industries GRAM/32 C foram utilizados para coleta e análise de dados.

4.2.4. Caracterização eletroquímica dos eletrodos de filmes porosos

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram avaliadas em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (eletrólito de suporte) na ausência de radiação e sob irradiação policromática. Utilizou-se célula montada com vidro óptico, com capacidade para 8,0 mL de solução, fotoeletrodos com área de ativa de 1,0 cm^2 , contra-eletrodo de Pt e Ag/AgCl, preparado com uma solução de cloreto de potássio saturada, como eletrodo de referência (posicionado em um capilar de Luggin), Fig. 4.2.

As medidas foram efetuadas:

- com um potenciostato/galvanostato Solartron Instruments SI 1280B, na ausência de luz e sob irradiação proveniente de um banco óptico, constituído por lâmpada de 1000 W de Xe (Oriel Research *Arc Lamp assembly* #69924, *power supply* #69920), filtros (oriel # 61279, *water filled*) e monocromador (Oriel Cornerstone 130 1/8m) com resolução espectral de 300 a 800 nm. A intensidade de irradiação foi ajustada em 100 mW cm^{-2} utilizando o Newport (#1815-C) *power meter*.[♦]

[♦] Análises realizadas na UCSC.

[♦] Potenciostato/galvanostato e banco óptico da UCSC.

- com um potenciostato/galvanostato Ecochimie Autolab PGSTAT 302-N, na ausência de luz e sob irradiação proveniente de um simulador solar constituído por lâmpada de vapor metálico Sylvania de 400 W e seu respectivo reator, fixados em um suporte de madeira (Fig. 4.2).^{*} A intensidade de irradiação policromática que atingia a célula eletroquímica, considerando a distância na qual foi posicionada nos experimentos, foi estimada em aproximadamente 130 mW cm^{-2} .^{11*}

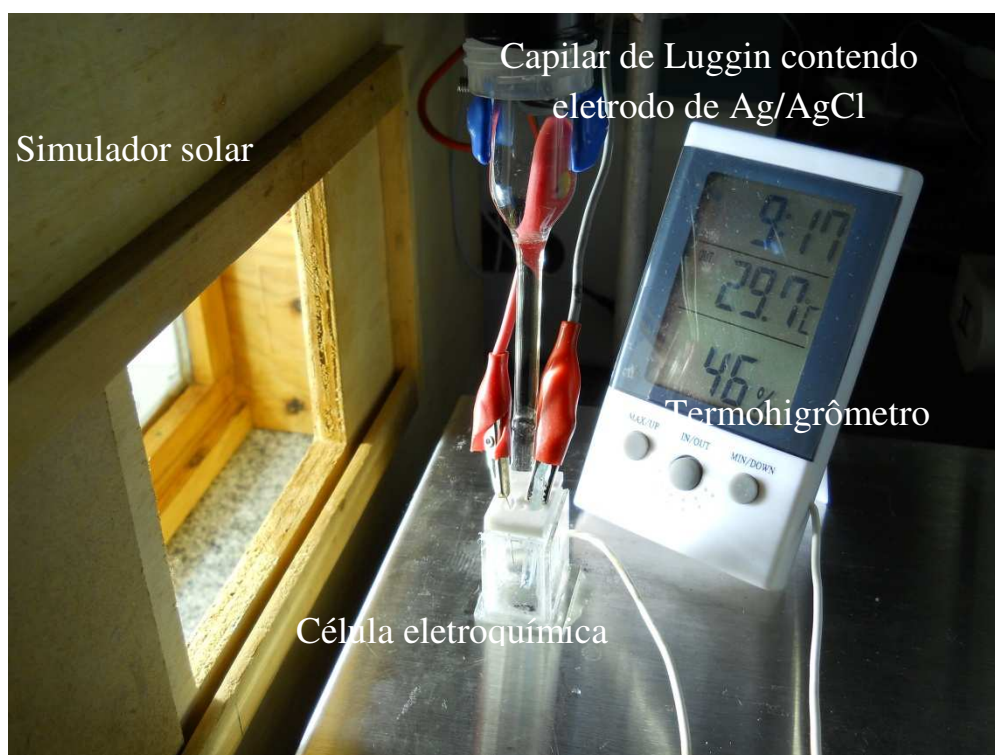


Fig. 4.2. Imagem da configuração utilizada nos experimentos eletroquímicos que inclui o simulador solar, a célula eletroquímica (contendo um eletrodo de TiO_2 , um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl mergulhado em um Luggin) e o termohigrômetro.

Estudos anteriores mostraram que as lâmpadas de Xe de 1000 W e Sylvania de 400 W apresentam espectros similares ao da radiação solar.¹²

* Potenciostato/galvanostato e simulador solar do IQ-Unicamp.

* Valor estimado utilizando uma célula solar de TiO_2 /corante e eletrólito líquido, considerando a fotocorrente gerada sob irradiação com o simulador solar e a variação linear da fotocorrente em função da intensidade de luz proveniente de um banco óptico.

As voltametrias cíclicas (20 mV s^{-1}) foram registradas em eletrólito suporte na ausência e sob irradiação policromática. A variação da corrente gerada pelos eletrodos foi avaliada por cronoamperometria sob controle potencioestático.

As medidas de impedância foram realizadas no intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz (5 pontos por década) e sob aplicação de 0,2 V e com amplitude de perturbação de $\pm 10 \text{ mV}$. As medidas de capacitância foram realizadas entre 0,1 e 1,0 V, na frequência de 300 Hz e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .*

As curvas de eficiência da conversão fóton-corrente, *Incident Photon to Current Conversion Efficiency* (IPCE), foram determinadas utilizando um monocromador *Oriel Cornerstone 130 1/8m*. A intensidade da irradiação em cada comprimento de onda foi medida com um radiômetro *Molelectron (#PM5100)* e um *Newport (#1815-C) Power meter*. Os valores de IPCE foram estimados a partir da densidade de fotocorrente no estado estacionário (i_{ph} , $A \text{ cm}^{-2}$) para os eletrodos polarizados em 0,5 V sob irradiação monocromática.♦

$$IPCE = \frac{\text{elétrons}_{coletados}}{\text{fótons}_{incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente} \times \frac{1}{e}}{\text{Irradiância (mW)} / \text{Energia}_{fóton}} \quad (4.2)$$

onde a energia do fóton com determinado comprimento de onda corresponde a hc/λ (h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, λ é o comprimento de onda da luz incidente) e e o valor da carga elétrica fundamental. A combinação das constantes e , h e c equivale a 1241 e a equação 4.2 pode ser escrita como:

* Análises realizadas no IQ-Unicamp.

♦ Análises realizadas na UCSC.

$$\%IPCE = 1241 \times \frac{i_{ph}}{I_{rr} \times \lambda} \times 100 \quad (4.3)$$

onde i_{ph} é a densidade de fotocorrente (A cm^{-2}), I_{rr} a intensidade da radiação por unidade de área (W cm^{-2}) com comprimento de onda λ (nm).¹¹

As medidas de voltametria linear, para determinação do V_{fb} , foram efetuadas com um potenciostato/galvanostato sob radiação policromática.*[♦] Nas medidas, o potencial foi variado no sentido catódico, de 0,2 a -0,4 V, com velocidade de varredura de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, usando um *chopper* manual de 30 segundos de intervalo de irradiação.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Caracterização das propriedades estruturais das amostras em pó de WO_3 , TiO_2 e TiO_2/WO_3

Os difratogramas de raios X, obtidos pela metodologia de difração de pó, para as amostras de WO_3 , TiO_2 e WO_3/TiO_2 , após tratamento térmico a 450°C estão representados na Fig. 4.3, que inclui também as informações padrão do “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*” (JCPDS) para anatase e rutilo, 21-1272 e 21-1276, respectivamente.^{13,14}

Na Fig. 4.3., o pico mais intenso, em $2\theta = 25,3^\circ$, corresponde à reflexão (101) da fase anatase; observa-se também a contribuição da fase rutilo (p.ex., pico

* Análises realizadas no IQ-Unicamp.

♦ Análises realizadas na UCSC.

em $27,4^\circ$, reflexão (110)).¹⁵ De fato, a amostra comercial de TiO_2 Degussa P25 contém as fases anatase (A) e rutilo (R) na proporção 80:20, respectivamente.

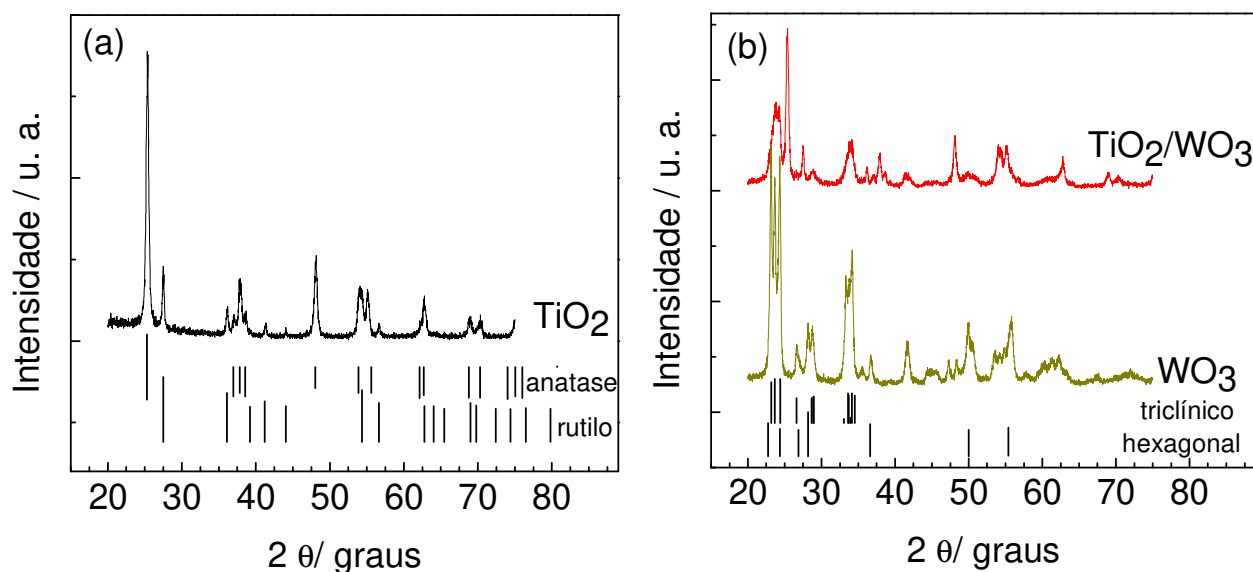


Fig. 4.3. Difratomogramas de raios X para as amostras de TiO_2 (incluindo o padrão JCPDS da fase anatase e rutilo) (a), WO_3 (padrão JCPDS da fase triclinica e hexagonal) e TiO_2/WO_3 (b).

Utilizando as intensidades das difrações características da fase anatase (A_A), pico em $2\theta = 25,3^\circ$, e rutilo (A_R), pico em $2\theta = 27,3^\circ$, no difratograma estimou-se porcentagem de cada fase, W_A e W_R em 0,85 e 0,15, utilizando as Eq. 4.4 e 4.5, respectivamente:¹⁶

$$W_A = \frac{0.886x A_A}{0.886x A_A + A_R} \quad (4.4)$$

$$W_R = \frac{A_R}{0.886x A_A + A_R} \quad (4.5)$$

Para o WO_3 , obtido a partir de H_2WO_4 , previamente dissolvido em H_2O_2 30% e calcinação, o difratograma revelou a presença das fases cristalinas hexagonal e triclinica, picos agudos em $24,2^\circ$ (padrão JCPDS 32-1395) e $28,8^\circ$ e $34,2^\circ$ 2θ (padrão JCPDS 33-1387), respectivamente.^{17,18} Estas fases podem ser

obtidas para WO_3 submetido a temperaturas entre 330 e 740 °C, como observado por Lin et al.¹⁹ e Ke et al.²⁰

A área superficial para as amostras em pó foi determinada por medidas de adsorção e dessorção de N_2 ; a isoterma obtida para o TiO_2/WO_3 , representada na Fig. 4.4, pode ser classificada como do Tipo II, típica de amostras mesoporosas. Para o TiO_2 e WO_3 observaram-se isotermas do Tipo IV, que é característica de sólidos mesoporosos, porém, com fenômeno de histerese.

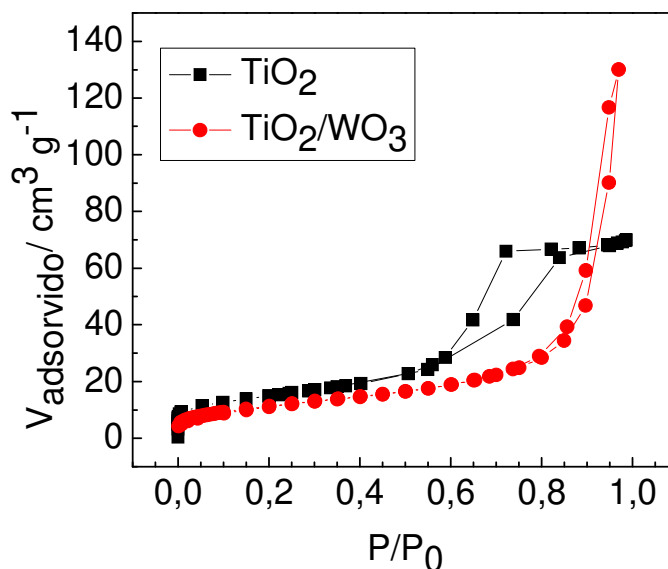


Fig. 4.4. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para as amostras de (■) TiO_2 e (●) TiO_2/WO_3 .

De acordo com Teixeira et al.²¹ e Myers²², a isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II apresentando o fenômeno de histerese, o qual será mais pronunciado quanto maior a dispersão de tamanho de poros; a amostra de TiO_2 apresenta curva de histerese pronunciada em elevadas pressões que pode ser atribuída também à condensação capilar devido aos grandes canais porosos no óxido.²³ Esta curva de histerese na forma de uma fenda é típica para mesoporos com diâmetro entre 2 a 50 nm.

A amostra em pó de TiO_2 apresentou área superficial similar àquela indicada pelo fabricante, aproximadamente $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor este muito próximo ao obtido para a amostra de WO_3 (Tabela 4.1). O óxido misto TiO_2/WO_3 apresentou uma área superficial menor; provavelmente as partículas de WO_3 cresceram na superfície das partículas de TiO_2 , o que pode ter causado o recobrimento parcial dos poros e resultado na menor área superficial.

Tabela 4.1. Tamanho de partícula e área de superfície dos fotocatalisadores, determinados por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

	Área específica / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Volume específico de poro / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Diâmetro de poro / nm
TiO_2	52	0,107	8,2
WO_3	48	0,152	6,3
TiO_2/WO_3	42	0,201	19,1

Para determinação da E_{bg} das amostras de WO_3 , TiO_2 e de TiO_2/WO_3 foi utilizada a espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis. A Fig. 4.3a apresenta a variação da intensidade de absorção com o comprimento de onda; o comprimento de onda está relacionado à energia necessária para que ocorra uma excitação eletrônica da BV para a BC.

O TiO_2 , um pó branco, absorve energia com comprimento de onda menor que 390 nm. Para o WO_3 , um pó de coloração amarela, a borda de absorção é observada na região do visível, com comprimento de onda menor que 480 nm. Para a amostra constituída por ambos os óxidos, a borda de absorção é observada em um valor intermediário.

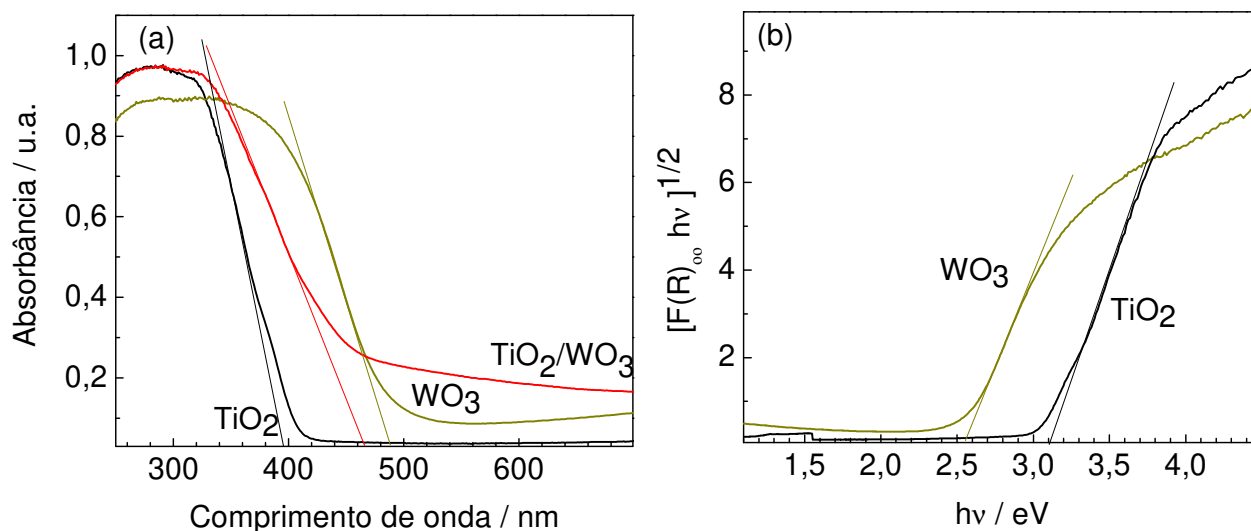


Fig. 4.5. Espectro de absorção obtido por reflectância difusa em função do comprimento de onda (a) e função de Kubelka-Munk em função da energia (b).

Considerando que as amostras de TiO_2 e WO_3 são semicondutores que apresentam *gap* indireto, utilizou-se a função de Kubelka-Munk $[F(R_{\infty})]$ para estimar a E_{bg} de ambos os óxidos. A extrapolação da região linear do gráfico da $[F(R_{\infty} h\nu)]^{1/2}$ em função de $h\nu$, Fig. 4.5.b, resultou em valores de E_{bg} de aproximadamente 3,10 e 2,60 eV para TiO_2 e WO_3 , respectivamente.

Os valores de E_{bg} encontrados para o TiO_2 e WO_3 concordam com os relatados na literatura, considerando que as transições eletrônicas sejam indiretas.²⁴ Reyes-Coronado et al.²⁵ estimaram para as fases anatase, rutilo e brookita de TiO_2 E_{bg} de 3,20, 3,01 e 3,13 eV utilizando a função de Kubelka-Munk e considerando que a transição eletrônica que ocorre em cada fase seja indireta. No artigo publicado por Yagi et al.²⁶ menciona-se que a E_{bg} do WO_3 está dentro de uma faixa de 2,5 a 2,7 eV. Em geral, o máximo de absorção para óxidos mistos corresponde a um valor intermediário aos dos constituintes; Lin et al.²⁷, p.ex., observaram o máximo em $\lambda \sim 475$ nm para a mistura TiO_2/WO_3 com razão molar de Ti/W de 76:24, enquanto que Ke et al.²⁸ obtiveram para TiO_2/WO_3 (1:1) 471 nm.

4.3.2. Caracterização morfológica-estrutural dos eletrodos

As análises por MEV (Fig. 4.6a) revelaram que o filme de TiO_2 , depositado em vidro-FTO, é constituído por aglomerados de partículas primárias menores, de formato esférico, com diâmetro médio entre 50 e 200 nm, que resultaram em filmes com espessura de ca. 4,5 μm e uma superfície bastante porosa.

Os filmes de TiO_2/WO_3 depositados sobre o vidro-FTO apresentaram boa adesão ao substrato e coloração levemente amarelada. Análises por MEV, Fig. 4.6b, revelaram, assim como para o TiO_2 , estrutura porosa, com aglomerados de partículas e eventuais fissuras. A deposição de um filme a partir de uma solução precursora de H_2WO_4 (obtida a partir da eluição de Na_2WO_4 0,25 mol L^{-1} na coluna cromatográfica), seguido por calcinação resultou na formação de um filme poroso, com cobertura não uniforme, constituído por partículas de WO_3 em forma de flocos e diâmetro variando entre 0,1 e 1 μm ; na Fig. 4.6c2, a imagem de MEV apresenta uma região de borda do filme, na qual se pode observar o substrato (vidro-FTO) no canto superior direito.

O eletrodo bicamada, que consiste de um filme de TiO_2 depositado no eletrodo de filme poroso de WO_3 , tem uma morfologia similar àquela observada para o filme de vidro-FTO/ TiO_2 ; a Fig. 4.6d apresenta uma imagem da região da borda entre os filmes de WO_3 e de TiO_2 , na qual a espessura da camada superior foi estimada em 4,5 μm .

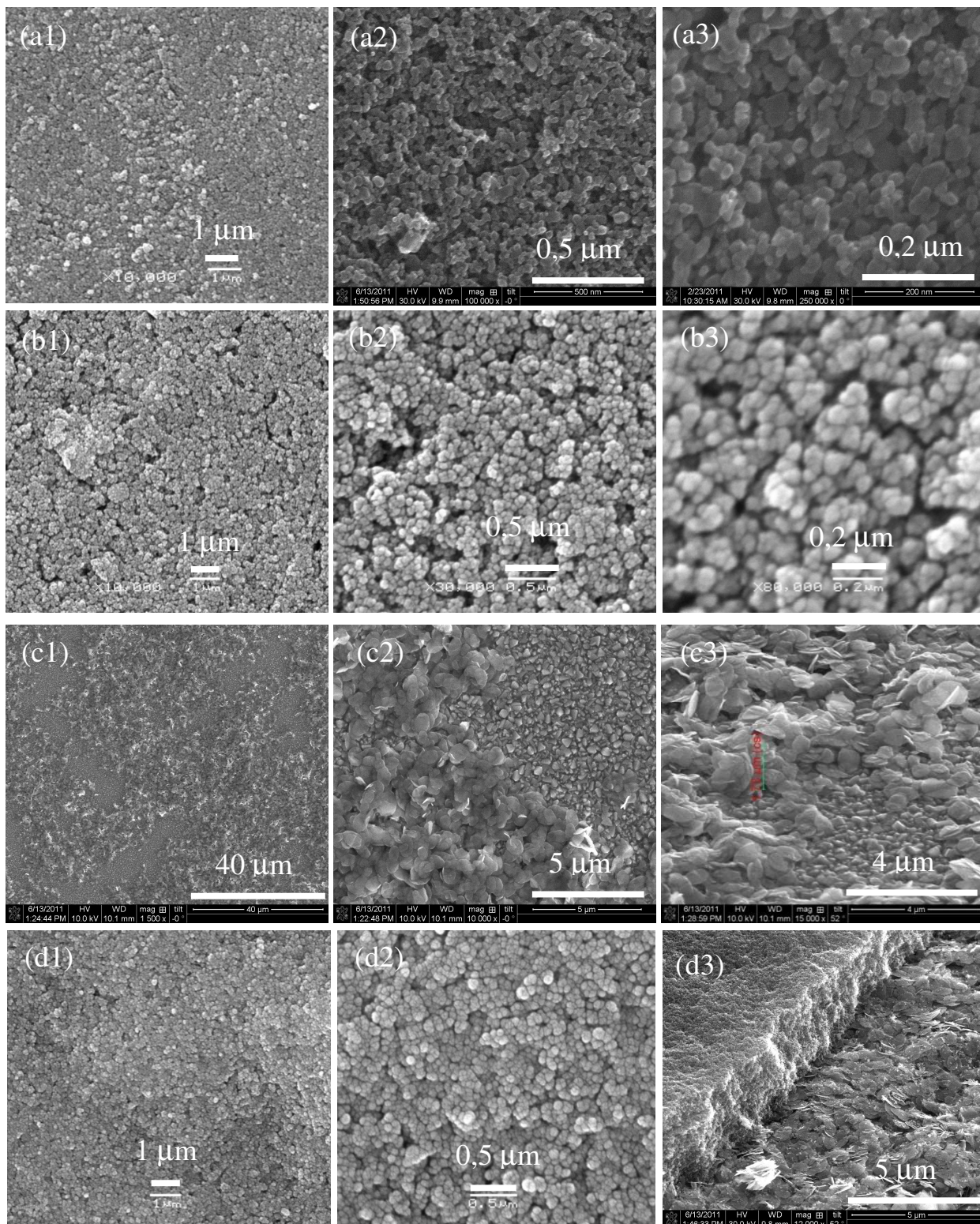


Fig. 4.6. Imagens da superfície obtidas em análises de MEV para o eletrodo de TiO_2 (a1,a2 e a3), TiO_2/WO_3 (b1,b2 e b3), WO_3 (c1,c2 e c3) e bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (d1,d2 e d3).

Para os eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 realizaram-se análises de mapeamento dos elementos presentes na superfície dos filmes porosos (Fig. 4.7). A Fig. 4.7a1 revelou que o filme de TiO_2 é constituído de titânio, oxigênio e Si (o sinal de Si deve ser proveniente do substrato, vidro-FTO). Os picos observados em 4,51 e 4,93 keV são atribuídos aos sinais $\text{K}\alpha$ e $\text{K}\beta$ do TiO_2 respectivamente. O pico em aproximadamente 0,5 keV pode ser atribuído à superposição dos sinais de titânio ($\text{L}\alpha = 0,451$ keV) e oxigênio ($\text{K}\alpha = 0,523$ keV).²⁹

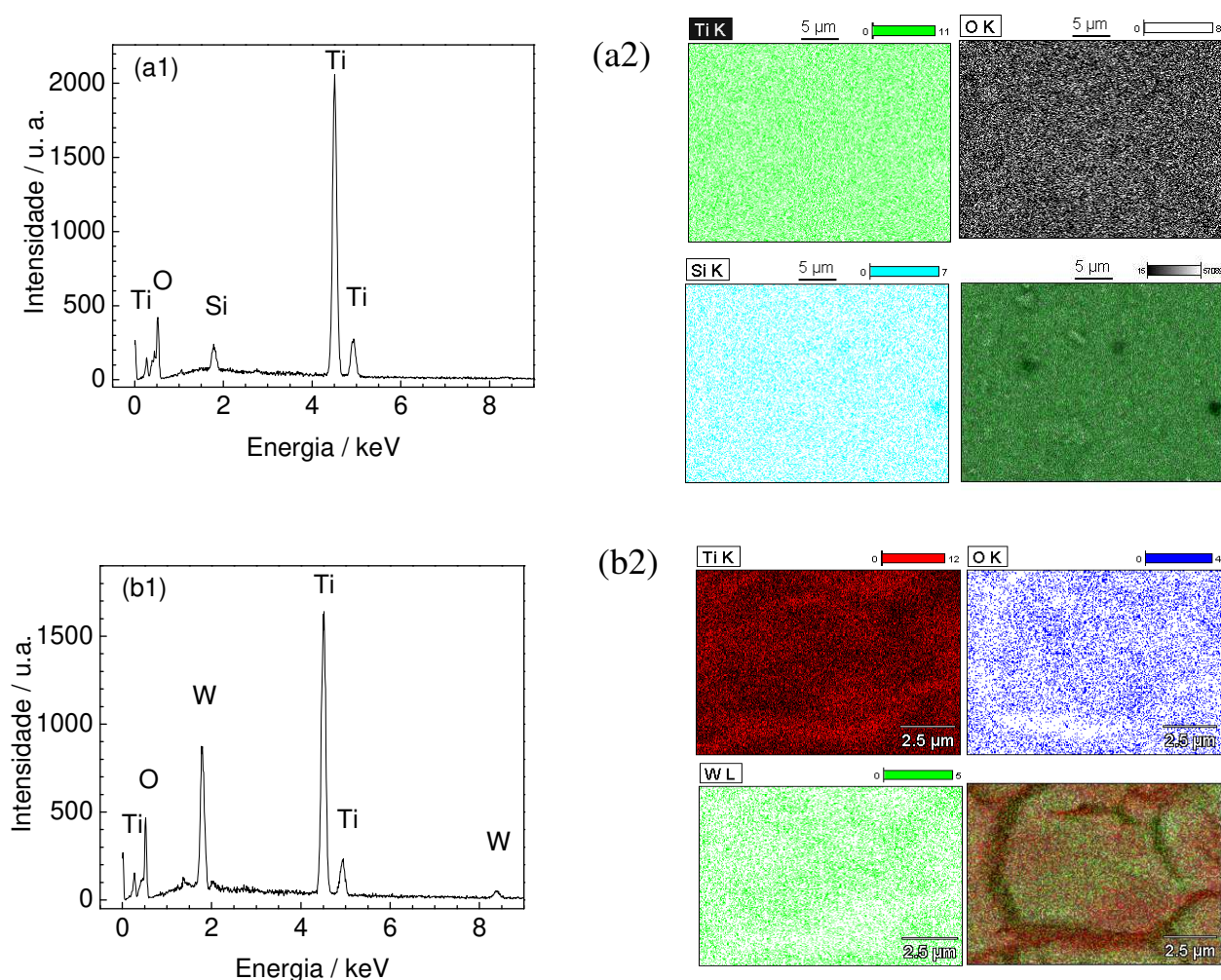


Figura 4.7. Espectro (a1 e b1) e mapeamento dos elementos (a2 e b2) por EDS para os eletrodos de filmes porosos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 , respectivamente, depositados sobre vidro-FTO.

Para os filmes mistos de TiO_2/WO_3 observaram-se picos em cerca de 1,80 e 8,40 keV (Fig. 4.7b1), que podem ser atribuídos aos sinais $\text{M}\alpha$ e L do tungstênio, respectivamente.^{30,31} A superfície do filme apresenta os elementos Ti, W e O uniformemente distribuídos (Fig. 4.7b2).

Os eletrodos também foram caracterizados por espectroscopia Raman. No espectro Raman obtido entre 100 e 1000 cm^{-1} (Fig. 4.8), o eletrodo de TiO_2 apresentou modos de vibração de transições permitidas representadas pelo pico intenso em 144 cm^{-1} (E_g) e bandas de baixa intensidade a 398 (B_{1g}), 513 (A_{1g}) e 639 (E_g). O pico mais intenso é atribuído às contribuições da fase anatase e rutilo (144 cm^{-1} e 143 cm^{-1} , respectivamente) e os outros são característicos de anatase.^{32,33}

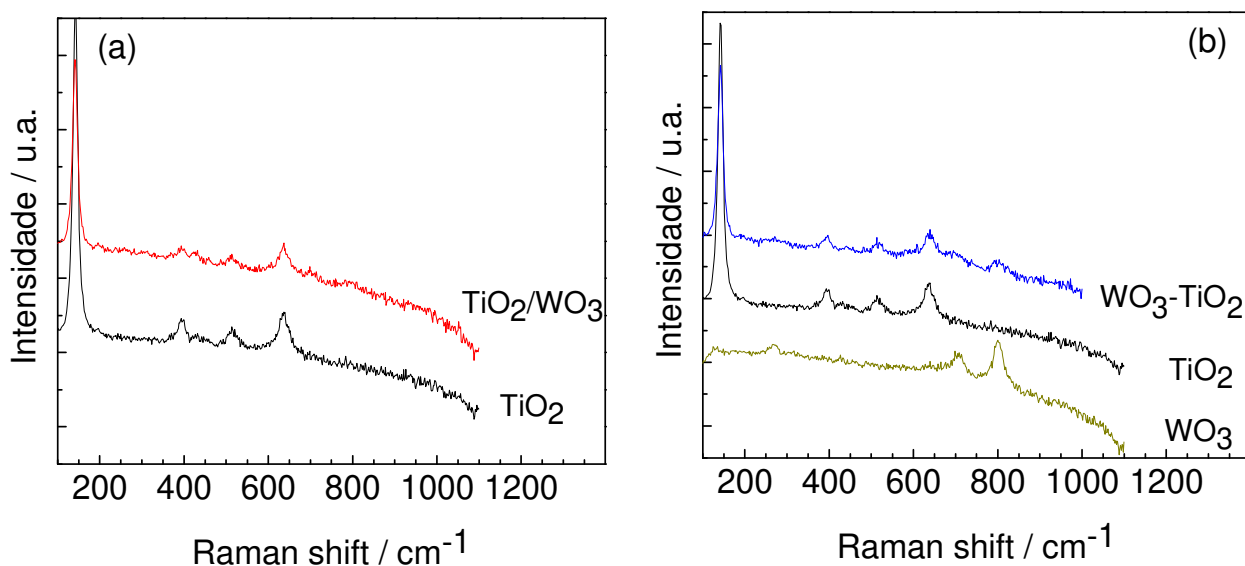


Fig. 4.8. Espectro de Raman para o filme de TiO_2 e TiO_2/WO_3 (a) e WO_3 , TiO_2 e bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (b) depositados sobre vidro-FTO.

De acordo com Ohsaka³⁴, estes picos podem ser identificados como pertencentes ao grupo espacial D_{4h}^{19} ($\text{A}_{1g} + 2\text{B}_{1g} + 3\text{E}_g$). A banda de baixa intensidade próximo a 448 cm^{-1} pode ser associada à fase rutilo no filme de TiO_2 .³⁰

O eletrodo de filme poroso de WO₃ exibiu banda característica em 270 cm⁻¹, que pode ser associada ao modo de estiramento $\delta(\text{O-W}^{6+}\text{-O})$, 706 e 805 cm⁻¹, modo de flexão $\nu(\text{O-W}^{6+}\text{-O})$ ³⁵ para as fases monoclinica e triclinica,³⁶ cujo fraco sinal Raman pode ser atribuído à cobertura não uniforme de WO₃ na superfície do substrato e característica amorfa do filme. De acordo com Salmaoui e col.³⁷ bandas próximo a 702 e 807 cm⁻¹ podem ser atribuídas a bandas assimétricas e simétricas de estiramento $\delta(\text{O-W}^{6+}\text{-O})$. Contudo, um sinal característico da presença de uma fase com deficiência de oxigênio, O-W⁵⁺-O, em aproximadamente 326 cm⁻¹ não foi observado, possivelmente devido à baixa razão sinal/ruído do espectro.³⁰ Estas espécies presentes na superfície podem ser relacionadas à acidez de Lewis apresentada pelo WO₃, característica, que pode contribuir para aumentar a atividade fotocatalítica dos filmes que contém este semicondutor.³⁸

Os eletrodos de filmes porosos de bicamada WO₃-TiO₂ exibem os mesmos picos da amostra de TiO₂ e fraco sinal em 706 e 805 cm⁻¹. Para o filme de TiO₂/WO₃ observaram-se as mesmas características, embora os picos sejam menos intensos.

4.3.3. Caracterização eletroquímica dos eletrodos em eletrólito suporte na ausência e sob irradiação policromática.

A investigação das propriedades eletroquímicas e fotoeletroquímicas dos eletrodos podem contribuir para uma maior compreensão da eficiência da atividade fotocatalítica para degradação de compostos orgânicos em solução aquosa. Nos estudos apresentados a seguir, as propriedades eletroquímicas dos fotoeletrodos foram investigadas em solução contendo Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, na ausência e sob irradiação policromática.

Quando os eletrodos foram irradiados, observaram-se valores mais negativos de potencial de circuito aberto, V_{OC} , o que pode ser relacionado à injeção de elétrons na BC (Tabela 4.2). A tendência de V_{OC} mais negativo para o TiO_2 em relação ao TiO_2/WO_3 também foi verificada em outros experimentos. Valores menos negativos de V_{OC} para óxidos mistos foram encontrados também por Higashimoto et al.³⁹ Os pesquisadores obtiveram -0,12 V para o TiO_2 , 0,35 V para o WO_3 e -0,01 V para o TiO_2/WO_3 (W/Ti = 20 % molar).

Tabela 4.2. Potencial de circuito aberto (V_{OC}) dos eletrodos de filme de TiO_2 , WO_3 , bicamada WO_3/TiO_2 e misto TiO_2/WO_3 em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, preparado com uma solução de cloreto de potássio saturada, na ausência luz (“escuro”) e sob irradiação policromática.

	V_{OC} / V		Fotopotencial / V
	“escuro”	irradiado.	
TiO_2^*	(0,11 ± 0,03)	(-0,25 ± 0,01)	-0,36
$\text{WO}_3^\diamond$	0,11	0,02	-0,09
$\text{WO}_3\text{-TiO}_2^\diamond$	(0,12 ± 0,03)	(-0,34 ± 0,05)	-0,40
$\text{TiO}_2/\text{WO}_3^*$	(0,19 ± 0,03)	(-0,10 ± 0,03)	-0,30

*IQ-Unicamp $^\diamond$ UCSC

No modelo que representa a interface semicondutor/eletrólito, a magnitude da fotopotencial indica um acúmulo de elétrons na BC promovendo a mudança do nível de Fermi para valores mais negativos de potencial em relação ao potencial do par redox em solução.⁴⁰ Considerando isto, o eletrodo de bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ apresentou o maior acúmulo de elétrons na BC. Possivelmente, o fotopotencial obtido para este eletrodo apresente a contribuição de ambos os semicondutores. Assim, os fotocatalisadores exibiram um comportamento típico de semicondutores tipo-n; elétrons são coletados no “*back contact*” e lacunas fotogeradas são dirigidas

para a interface semicondutor|eletrólito, onde podem promover reações de oxidação, gerando uma fotocorrente anódica.^{41,42}

Na ausência de irradiação, todos os filmes apresentaram perfil potenciodinâmico semelhante em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. No escuro, as voltametrias cíclicas revelam uma pequena corrente capacitiva em uma ampla faixa de potencial, limitada pelas reações de desprendimento de H_2 e O_2 (Fig. 4.9a e Fig. 4.9b).

Sob irradiação policromática, foram observadas fotocorrentes positivas. O eletrodo de TiO_2 apresentou uma corrente de aproximadamente $17 \mu\text{A cm}^{-2}$ na região capacitiva do voltamograma sob irradiação de 100 mW cm^{-2} (Fig. 4.9a). O eletrodo de WO_3 apresentou baixa fotocorrente, cerca de $5 \mu\text{A cm}^{-2}$, possivelmente devido à baixa cobertura do filme sobre o substrato de vidro-FTO.

O eletrodo de bicamada apresentou um comportamento distinto; em baixas potências, o eletrodo apresentou uma corrente de $15 \mu\text{A cm}^{-2}$ que aumentou a partir de $0,5 \text{ V}$ alcançando um valor de $37 \mu\text{A cm}^{-2}$ em $1,0 \text{ V}$. O eletrodo de TiO_2/WO_3 apresentou valor maior de fotocorrente que o eletrodo de TiO_2 (sob irradiação de 130 mW cm^{-2} (Fig. 4.9b)); na região capacitiva, por exemplo, os valores de corrente correspondem respectivamente a 29 e $35 \mu\text{A cm}^{-2}$, utilizando os eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 . Observou-se ainda um deslocamento do potencial para a reação de desprendimento de oxigênio.

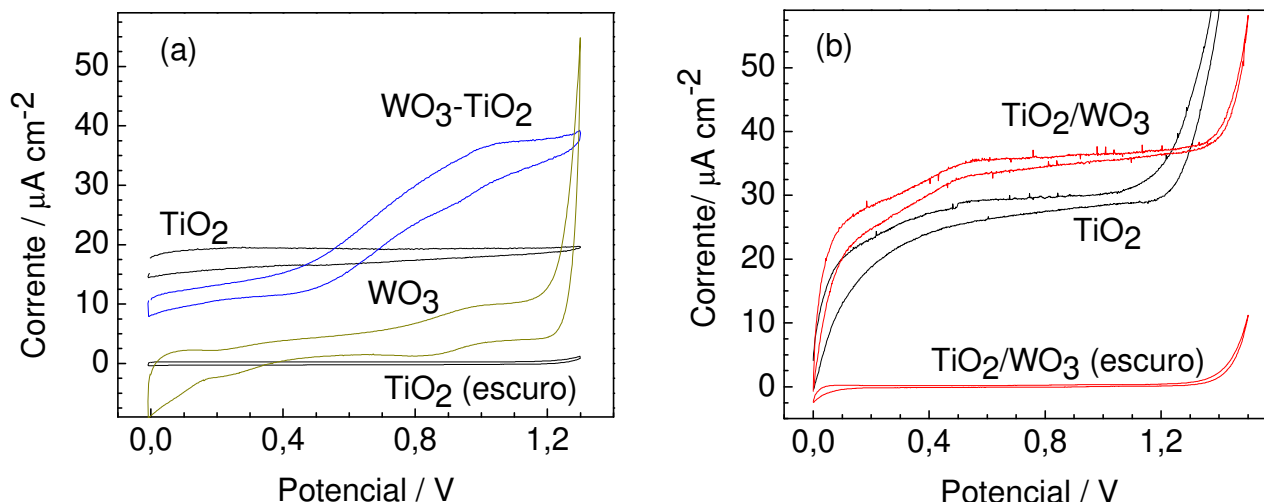


Fig. 4.9. Voltametria cíclica ($v=20 \text{ mVs}^{-1}$) em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e sob irradiação policromática para eletrodos de filmes porosos de (a) TiO_2 , WO_3 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (lâmpada de Xe 1000 W , 100 mW cm^{-2})[♦] e (b) TiO_2 e TiO_2/WO_3 (lâmpada de vapor metálico 400 W , 130 mW cm^{-2}).^{*}

A Figura 4.10 mostra a fotocorrente transiente apresentada pelos eletrodos sob polarização de $0,7 \text{ V}$ e irradiação controlada por um *chopper* manual (intervalos de 100 s on/off de irradiação) a 100 mWcm^{-2} (lâmpada de Xe[♦], 1000 W Oriel), Fig. 4.10a ou 130 mW cm^{-2} (lâmpada de vapor metálico Sylvania^{*}), Fig. 4.10b.

Na Fig. 4.10a, a fotocorrente inesperadamente baixa observada para o eletrodo de WO_3 , $1,5 \mu\text{A cm}^{-2}$, pode ser associada com a baixa cobertura de WO_3 na superfície do eletrodo, como observado por MEV. Para o eletrodo de TiO_2 , sob irradiação a 100 mW cm^{-2} , observou-se uma corrente constante de $13 \mu\text{Acm}^{-2}$ (Fig. 4.10a) ou uma corrente que decaiu de 17 para $13 \mu\text{A cm}^{-2}$ no decorrer do experimento realizado sob 130 mW cm^{-2} (Fig 4.10b).

[♦] Análises realizadas na UCSC.

^{*} Análises realizadas no IQ-Unicamp.

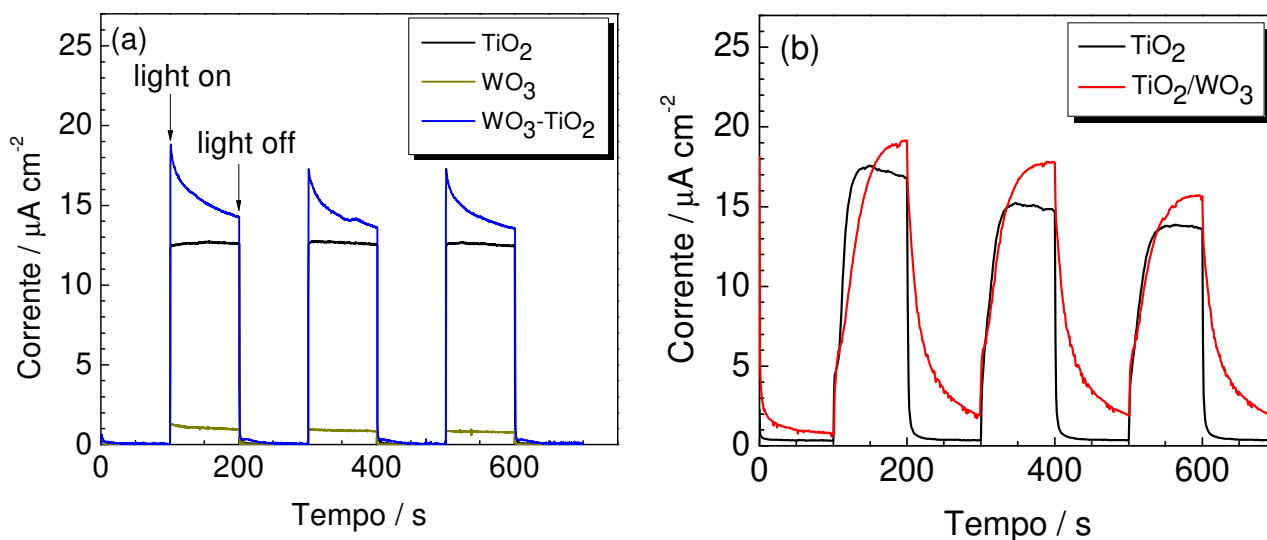


Fig. 4.10. Fotocorrente transiente sob aplicação de 0,7 V vs. Ag/AgCl para os eletrodos de TiO_2 , WO_3 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ bicamada (a) e para o eletrodo de TiO_2/WO_3 sob aplicação de 0,0 V (vs. Ag/AgCl) em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (b).

Para o eletrodo de bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, durante cada intervalo de 100 s de irradiação, a fotocorrente foi reduzida de 19 para 15 $\mu\text{A cm}^{-2}$. A comparação dos dados obtidos para os eletrodos de WO_3 e de TiO_2 revelou que a fotocorrente para o eletrodo bicamada resulta da contribuição de ambos os filmes. Para o eletrodo de TiO_2/WO_3 , Fig. 4.10b, observa-se um comportamento distinto que pode ser associado à morfologia do filme, que apresenta na superfície uma mistura de ambos os óxidos semicondutores, o que deve afetar a distribuição de corrente na superfície do eletrodo. Em geral, a redução da fotocorrente pode ser atribuída a processos de recombinação de carga na superfície do eletrodo.⁴³ Porém, como as análises foram realizadas em solução aquosa contendo apenas Na_2SO_4 , não havendo, portanto, nenhum reagente que pudesse reagir com as lacunas (“hole scavenger”), obteve-se valores relativamente baixos e instáveis de fotocorrente.

♦ Análises realizadas na UCSC.

* Análises realizadas no IQ-Unicamp.

A Fig. 4.11 apresenta os espectros de impedância eletroquímica obtidos para os eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 . As medidas foram realizadas entre 10 mHz e 10 kHz, com uma perturbação de ± 10 mV sobre o potencial de 0,2 V. Devido à alta dispersão dos pontos, o ajuste foi realizado no intervalo de 15 Hz a 1,8 kHz. Os espectros foram ajustados por um circuito equivalente de Randles, apresentado como detalhe inserido na Fig. 4.11, $[R_s(R_1C_1)]$.

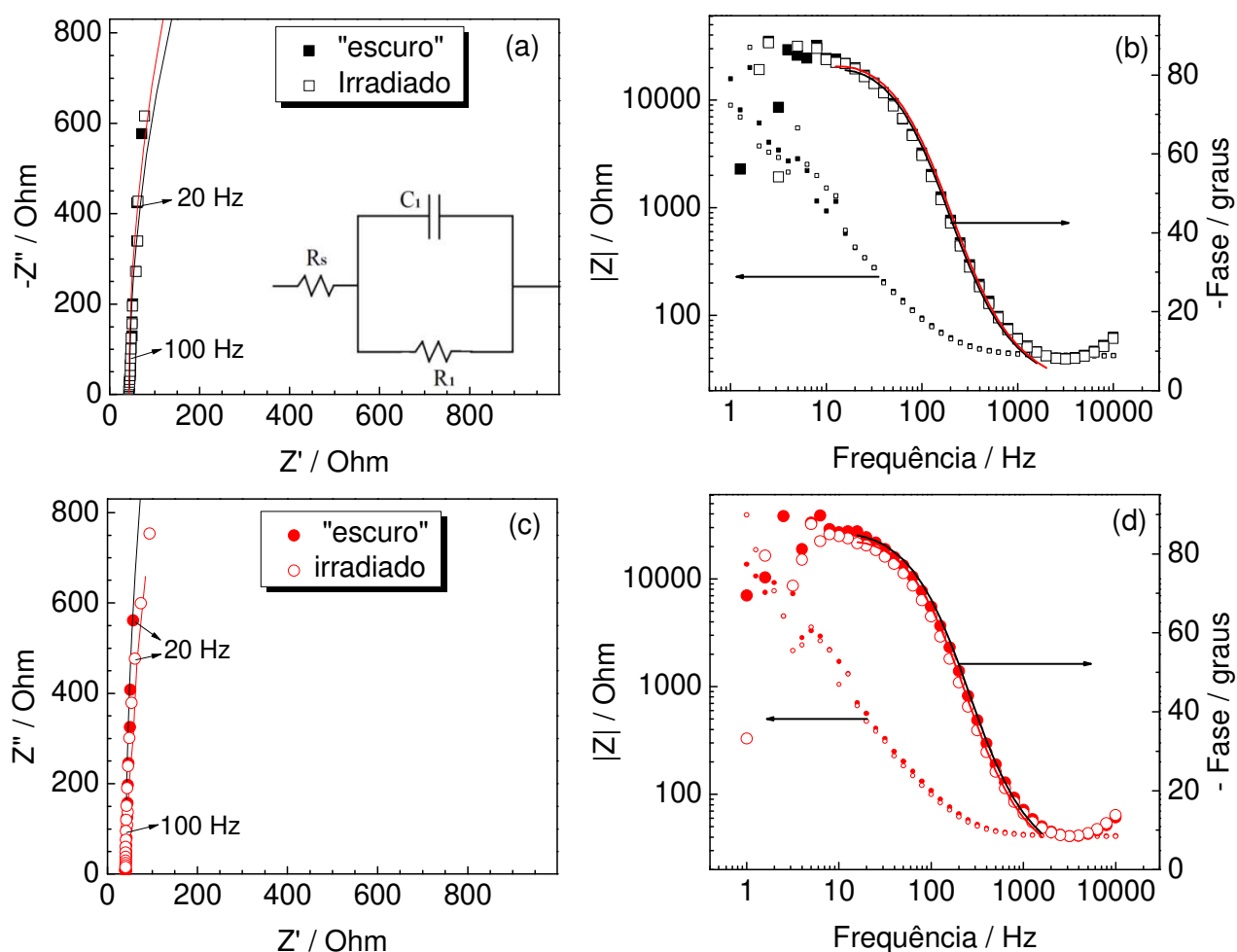


Fig. 4.11. Diagramas de Nyquist (a e c) e Diagrama de Bode (b e d) dos espectros de impedância eletroquímica para os eletrodos de filmes porosos de TiO_2 na ausência de irradiação (■) e sob irradiação policromática (□) e para o TiO_2/WO_3 (●, ○), em meio aquoso de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Os dados obtidos foram representados por pontos e as linhas cheias representam o ajuste obtido com o circuito inserido com detalhe em (a).

Neste circuito, a interface eletrodo|eletrólito pode ser representada por um circuito equivalente constituído por um resistor R_1 em paralelo a um capacitor C_1 , que representam a resistência à polarização (ou à transferência de carga) e a capacitância da dupla camada elétrica da interface e conectados em série a outro resistor R_s (que representa principalmente a resistência do eletrólito).⁴⁴

Os diagramas de Nyquist (Fig. 4.11a e 4.11c) e de Bode (Fig. 4.11b e 4.11d), obtidos na ausência de irradiação e sob irradiação policromática são similares. Estes resultados são diferentes dos relatados na literatura, nos quais se observa um segundo semi-círculo no diagrama de Nyquist sob baixas frequência,^{45,46} condição na qual os fotoeletrodos utilizados neste trabalho apresentaram grande dispersão de pontos. Os parâmetros obtidos pelo ajuste dos espectros com o circuito de Randles estão apresentados na Tabela 4.3, que inclui também os valores de χ^2 , que expressam a diferença entre o ajuste e os dados experimentais.

Tabela 4.3. Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente de Randles $R_s(R_1C_1)$ no ajuste dos espectros de impedância dos eletrodos de filmes porosos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, determinados na ausência de irradiação (“escuro”) e sob irradiação policromática (irradiado).

eletrodo	condição	$\chi^2/10^{-3}$	$R_s /$ ohm	$R_1 /$ 10^3 ohm	$C_1 /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$
TiO_2	“escuro”	1,8	43,5	7,4	16,3
	irradiado.	3,2	43,5	6,9	16,7
TiO_2/WO_3	“escuro”	1,5	42,0	18,0	16,4
	irradiado.	1,8	41,0	7,4	18,1

De modo geral, os parâmetros obtidos na ausência e sob irradiação policromática são muito semelhantes. Os dados obtidos para o eletrodo de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, Fig. 4.12, não puderam ser ajustados com o circuito $R_s(R_1C_1)$. Considerando que este eletrodo é constituído por uma camada de filme de TiO_2 sobreposta a uma de WO_3 atribuiu-se um circuito com dois conjuntos (RC) conectados em série, do tipo $R_s(R_1C_1)(R_2C_2)$, apresentado como detalhe na Fig. 4.12a. Os parâmetros obtidos através do ajuste dos dados estão apresentados na Tabela 4.4.

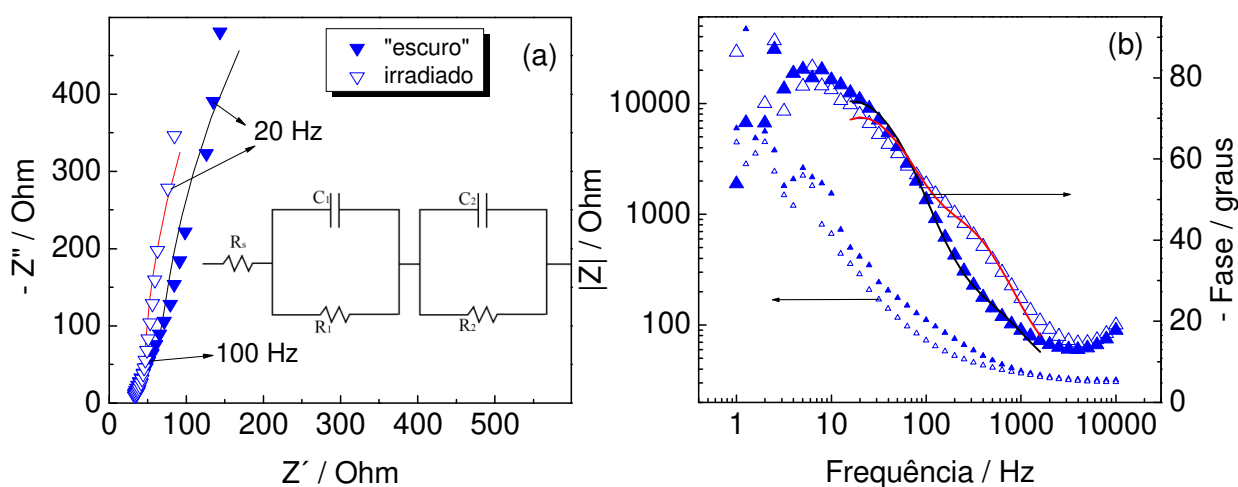


Fig. 4.12. Diagrama de Nyquist (a) e de Bode (b) dos espectros de impedância eletroquímica para o eletrodo de filme poroso de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ na ausência de irradiação ($\blacktriangledown$) e sob irradiação policromática ($\triangle$) em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Detalhe inserido: Na Fig. 4.11 (a1) com um circuito equivalente do tipo $R_s(R_1C_1)(R_2C_2)$.

Tabela 4.4. Parâmetros obtidos utilizando o circuito equivalente $R_s(R_1C_1)(R_2C_2)$ no ajuste dos espectros de impedância do eletrodo de filme poroso de bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Condição	$\chi^2/10^{-3}$	$R_s /$ Ohm	$R_1 /$ 10^3 Ohm	$C_1 /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$R_2 /$ Ohm	$C_2 /$ $\mu\text{F cm}^{-2}$
“escuro”	2,9	32,6	2,1	21,7	35,9	20,0
irradiado	1,6	31,5	2,3	31,2	13,4	23,7

Para o eletrodo de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, observa-se um aumento nos valores de capacitância sob irradiação, indicando maior capacidade de armazenamento de carga. Em princípio, cada um dos filmes semicondutores poderia ser identificado com cada um dos dois circuitos (RC) em série; porém, esta discussão não parece razoável quando se considera a comparação com os valores obtidos para os outros eletrodos (Tabela 4.3), como também, a morfologia deste eletrodo, que apresentou falhas na cobertura de WO_3 .

A Fig. 4.13 apresenta os valores da capacitância da interface em função do potencial aplicado para os eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 , determinados a 300 Hz, no escuro e sob irradiação, utilizando o programa disponível no potenciostato, considerando um circuito do tipo R(RC).*

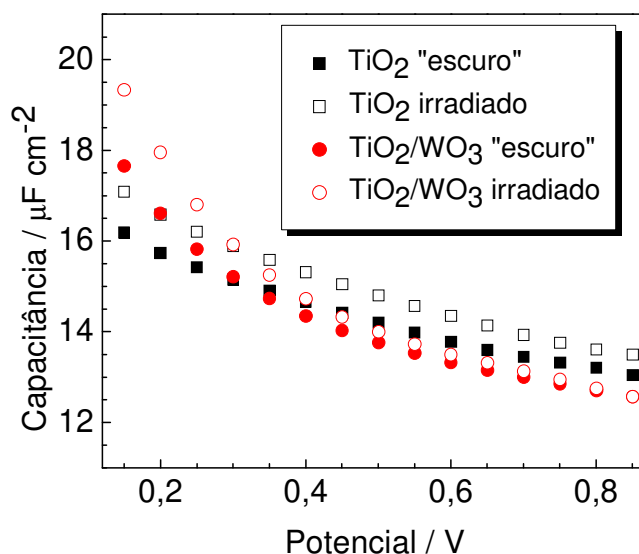


Fig. 4.13. Medidas de capacitância em função do potencial aplicado para os eletrodos de filmes porosos de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 na ausência de luz ("escuro") e sob irradiação policromática (irradiado) em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

* Neste programa, os valores de capacitância também podem ser estimados por um circuito constituído por um resistor e um capacitor em série.

As medidas foram efetuadas no intervalo de 0,1 a 0,8 V, região de corrente capacitiva, na qual não foram observados processos faradaicos (voltametria cíclica, Fig. 4.9). Como verificado anteriormente, um circuito $R_s(R_1C_1)$ representa relativamente bem os dados obtidos na frequência de 300 Hz (Fig. 4.11).

De modo geral, para um mesmo valor de potencial, a capacitância apresentada sob irradiação é maior que a apresentada no escuro.

Por exemplo, para o eletrodo de filme TiO_2 , no potencial de 0,2 V, os valores de capacitância determinados na ausência e sob irradiação correspondem respectivamente a 15,8 e 16,7 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Uma variação de aproximadamente 1,0 $\mu\text{F cm}^{-2}$ também foi observada para o outro eletrodo de TiO_2/WO_3 , neste mesmo potencial. A diferença entre os valores determinados na ausência e sob irradiação são aproximadamente constantes para o eletrodo de TiO_2 ; para o eletrodo de TiO_2/WO_3 , porém, a diferença diminui e se torna praticamente desprezível para potenciais mais positivos que 0,5 V.

Estudos anteriores, utilizando um eletrodo preparado com outra amostra de TiO_2 (HPW Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltda 99% anatase), imobilizado sobre vidro-FTO, revelaram comportamento similar aos obtidos com o eletrodo de TiO_2 Degussa, na ausência e sob irradiação policromática.⁴⁷ Embora o mecanismo não esteja bem esclarecido, o eletrodo de TiO_2 pode apresentar um aumento da capacitância sob irradiação UV, que deve estar relacionado ao aumento da hidrofiliabilidade do filme.^{46, 48} Além disso, o aumento da capacitância sob irradiação sugere que, para um mesmo valor de potencial, uma quantidade maior de cargas pode ser armazenada, fenômeno que pode ser relacionado à densidade de estados superficiais no eletrodo semicondutor. Oskam et al.⁴⁹ investigaram os processos interfaciais na superfície de amostras de silício em solução aquosa contendo

fluoreto no escuro e sob irradiação, entre - 1,0 a 0,5 V (vs. SCE). Os autores observaram que, sob irradiação, o sistema apresentou dois máximos de capacitância intensos em aproximadamente em -0,5 e 0,2 V, e discutiram os resultados considerando os estados superficiais no semicondutor, que podem capturar elétrons e lacunas.

Para o TiO_2 , Fujishima et al.⁵⁰ relatam dois tipos diferentes de carregadores de carga que podem ocorrer na superfície do óxido dependendo da carga capturada, radicais $\text{Ti}^{4+} - \bullet\text{OH}$ (aceitador de elétrons) ou grupos $\text{Ti}^{3+} - \text{OH}$ (aceitador de lacunas). Outros estados superficiais podem ser gerados pela presença de defeitos na superfície do fotocatalisador; para WO_3 , especificamente, é provável a formação de vacâncias de átomos de oxigênio no retículo cristalino.

Embora os estados superficiais possam ser responsáveis pela oxidação de substâncias adsorvidas na superfície do catalisador, eles também podem atuar como centros de recombinação. Wang e col.⁵¹ propuseram que radiação UV gera vacâncias de oxigênio no fotocatalisador TiO_2 , que atuam como sítios ativos na dissociação da água. Cálculos de teoria de densidade funcional indicam que sítios ativos de $\text{Ti}^{4+} - \bullet\text{OH}$ não são removidos pela dissociação da água, mas sim pela captura de excesso de elétrons na superfície, reduzindo Ti^{4+} a Ti^{3+} . Este estado reduzido então pode atrair e neutralizar uma lacuna, tornando-se um centro de recombinação.⁵²

A geração de fotocorrente pelos eletrodos de filmes porosos sob irradiação monocromática, em comprimentos de onda de 300 a 700 nm, e aplicação de 0,5 V (região de corrente capacitiva) foi avaliada em eletrólito inerte obtendo-se as curvas de IPCE, (Fig. 4.14a).

Na região do visível as curvas de IPCE para os eletrodos de WO_3 , TiO_2 , $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ e TiO_2/WO_3 apresentam menor eficiência de conversão de fótons em corrente; entretanto, a presença de WO_3 poderia possibilitar maior aproveitamento da radiação solar. Observa-se próximo à região visível do espectro uma pequena contribuição para a conversão de radiação em fotocorrente nos eletrodos contendo WO_3 , na ordem $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, TiO_2/WO_3 , e por último o TiO_2 .

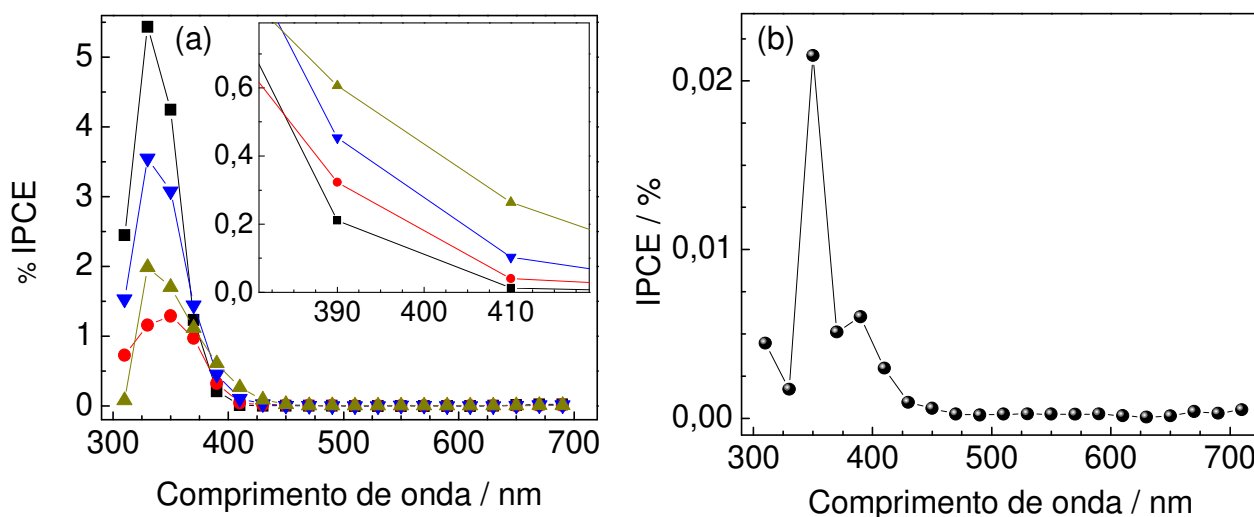


Fig. 4.14. Curvas da eficiência de conversão de fótons em fotocorrente, *IPCE*, determinadas a 0,5 V vs Ag/AgCl em Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} de (a) para os eletrodos de WO_3 (▲), TiO_2 (■), bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (▼) e TiO_2/WO_3 (●) e (b) para o eletrodo transparente de vidro-FTO. Um aumento da região do gráfico de IPCE próximo a 400 nm esta inserida na Fig. 4.14a.

Para os quatro eletrodos, a eficiência máxima foi observada em cerca de 340 nm, resultado incoerente considerando os valores de E_{bg} para tais semicondutores. As curvas de IPCE também foram baixas para o filme bicamada na região de comprimento de onda do visível, provavelmente devido a contribuição do óxido de TiO_2 na superfície.

Smith et al.⁵³ observaram que a eficiência de geração de fotocorrente sob radiação monocromática é diferente para óxidos de $\text{WO}_3(\text{core})/\text{TiO}_2(\text{shell})$ e

$\text{TiO}_2(\text{core})/\text{WO}_3(\text{shell})$ depositados sobre substrato condutor. Os autores obtiveram baixo IPCE utilizando óxidos de $\text{TiO}_2(\text{core})/\text{WO}_3(\text{shell})$, cerca de 0,5 %, enquanto os óxidos de $\text{WO}_3(\text{core})/\text{TiO}_2(\text{shell})$ apresentaram valor ao redor de 2,5 % próximo a 400 nm. Nos filmes de $\text{TiO}_2(\text{core})/\text{WO}_3(\text{shell})$, o WO_3 absorve radiação próximo ao visível mas não consegue promover o escoamento dos elétrons fotogerados para a camada de TiO_2 eficientemente. Por outro lado, nos filmes de $\text{WO}_3(\text{core})/\text{TiO}_2(\text{shell})$, o posicionamento das BV e BC de ambos os semicondutores promove o escoamento de elétrons, observando-se um maior IPCE.

Nos nossos experimentos, como a construção do filme de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ apresenta-se favorável ao escoamento de elétrons, a baixa eficiência dos filmes de bicamada pode estar relacionada ao comprometimento do contato elétrico devido aos diferentes tamanhos de partículas de WO_3 e TiO_2 como observado nas imagens de MEV (Fig. 4.6), bem como as falhas observadas do filme de WO_3 sobre o eletrodo transparente de vidro-FTO. Para o eletrodo de TiO_2/WO_3 , o baixo IPCE pode estar relacionado à distribuição aleatória das partículas de WO_3 e TiO_2 no filme. Conclui-se que, embora, os eletrodos de filmes porosos contendo WO_3 apresentem maior absorção de radiação visível, confirmada pela análise de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis (Fig. 4.5) para a amostra em pó deste óxido, a eficiência de conversão desta energia em fotocorrente é baixa, como observado nos gráficos de IPCE (Fig. 4.14).

O escoamento de elétrons fotogerados, i.e. fluxo de fotocorrente, i_{ph} , resultante da separação elétron/lacuna em eletrólito suporte, será observado desde que o potencial do eletrodo seja mais positivo que o V_{fb} . Esta condição é o princípio da técnica que utiliza o modelo de Butler-Gärtner para determinação do V_{fb} de semicondutores.⁵⁴ O V_{fb} foi determinado em eletrólito suporte, através de voltametria linear registrada em 1 mV s^{-1} no sentido de varredura catódico, usando

um *chopper* manual de 30 segundos de intervalo de irradiação. As curvas da variação do quadrado da fotocorrente, $(I_{\text{ph}})^2$, em função do potencial aplicado (Fig. 4.15) obtidas desta forma permitem estimar o V_{fb} para cada eletrodo semiconductor. Considera-se a relação de Butler-Gartner⁵⁵

$$I_{\text{ph}} = \alpha W_0 e \varphi_0 \sqrt{V - V_{\text{fb}}} \quad (4.6)$$

que inclui a intensidade da irradiação (φ_0), o coeficiente de absorção (α), a carga do elétron (e) e a largura da camada de depleção (W_0).

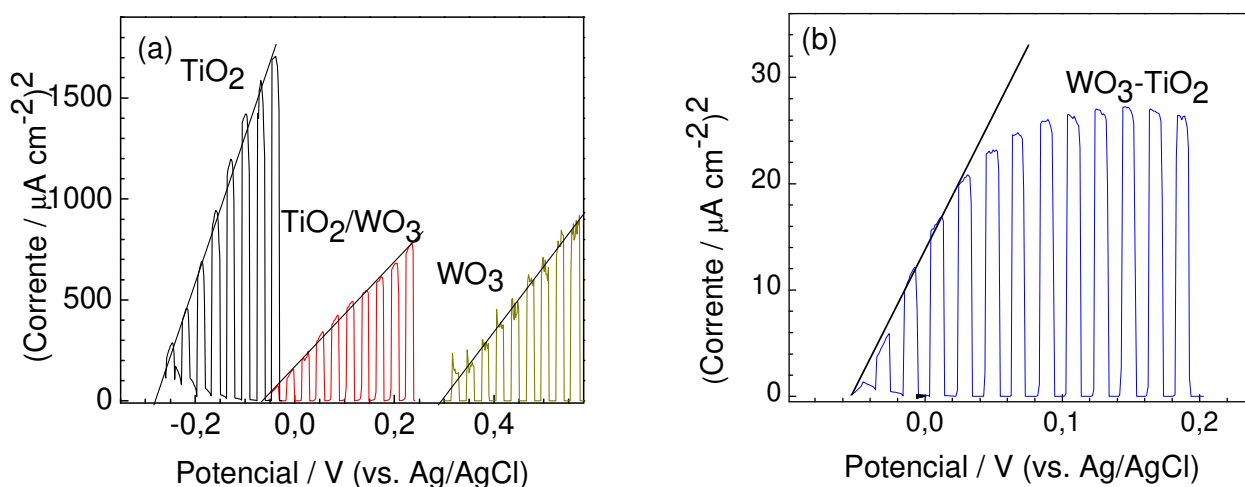


Fig. 4.15. Variação da densidade de fotocorrente elevada ao quadrado em função do potencial aplicado, com irradiação interrompida em intervalos de 30 s para os eletrodos de TiO_2 , WO_3 e TiO_2/WO_3 (1 cm^2) sob irradiação de 130 mW cm^{-2} com lâmpada de vapor metálico (a)*, e para o eletrodo de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ com ($0,5 \text{ cm}^2$) sob irradiação de 100 mW cm^{-2} com lâmpada de Hg (b) em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.♦

* Análises realizadas no IQ-Unicamp.

♦ Análises realizadas na UCSC.

Em geral, a Eq. 4.6 é utilizada para eletrodos semicondutores irradiados com radiação monocromática, onde o coeficiente de absorção não varia com o comprimento de onda próximo ao *gap* de excitação. Contudo, não foi possível utilizar um monocromador com o simulador solar disponível no laboratório. Embora não seja possível determinar alguns parâmetros eletroquímicos como número de transportadores de carga (N_D) e a largura da camada de depleção (W_0), utilizou-se esta relação para estimar o V_{fb} dos eletrodos.

Por extrapolação, os valores de V_{fb} para os eletrodos de WO_3^* , TiO_2 e WO_3/TiO_2 foram estimados respectivamente em ca. 0,30, -0,30 e -0,07 V (vs. Ag/AgCl) (Fig. 4.15). O V_{fb} estimado para o eletrodo de bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ foi de -0,05 V (vs. Ag/AgCl).[♦] O valor mais baixo de fotocorrente para o eletrodo de bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ pode estar relacionado, além das condições de análise (tipo e intensidade de irradiação), ao fato que o mesmo apresenta baixas fotocorrentes conforme os potenciais se tornam mais negativos (Fig. 4.9a).

A presença do WO_3 nos eletrodos de filmes porosos de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ e TiO_2/WO_3 deslocou o V_{fb} para valores mais positivos de potencial, o que pode ter ampliado sua eficiência para oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos. Além disso, pode ter contribuído para o aumento da acidez, facilitando a adsorção de moléculas na superfície do eletrodo.⁵⁶

Resultados semelhantes foram observados por Higashimoto et al.⁵⁷ Estes autores relataram que o V_{fb} para WO_3/TiO_2 aumenta linearmente de -0,22 para 0,32 V com o aumento da concentração relativa de WO_3 .

* Preparado no IQ-Unicamp a partir de uma solução de H_2WO_4 em H_2O_2 .

♦ Análise realizada na UCSC.

A literatura apresenta resultados discrepantes entre valores obtidos de V_{fb} para o TiO_2 . Por exemplo, Brugnera et al.⁵⁸ observaram um V_{fb} (vs. *SCE, Standard Calomel Electrode*) para nanotubos de TiO_2 , em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, igual a $0,168 \text{ V}$ utilizando o modelo de Butler Gartner. Por outro lado, Chettah et al.⁵⁹ obtiveram através de curvas de Mott-Shottky, $-0,6 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) em pH 6,5. De forma geral, os valores de V_{fb} encontrados na literatura dependem do pH, dopagem do semicondutor, cristalinidade e/ou policristalinidade do filme bem como da sua morfologia e espessura;⁶⁰ em geral, os valores mais frequentes estão entre $-0,1$ e $-0,5 \text{ V}$, dependendo do eletrodo padrão utilizado.

O potencial de banda plana, V_{fb} , é um importante parâmetro para entendimento das propriedades fotoeletroquímicas dos eletrodos semicondutores, uma vez que o potencial pode ser associado à posição relativa da borda da BC.^{61,62}

Como discutido no Capítulo 3, o V_{fb} é equivalente ao potencial que deve ser aplicado ao eletrodo semicondutor para que a largura da região de carga espacial (camada de depleção) seja nula.⁶³ Na verdade, a distância entre a posição do E_F e das bordas da bandas refletem a concentração local dos transportadores de carga. Assim, para um determinado V_{fb} , a localização da BC depende da densidade de estados doadores e aceptores de elétrons de acordo com a seguinte equação:

$$E_{BC} = V_{fb} - \frac{kT}{e} \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (4.7)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura (*Kelvin*), e a carga do elétron, N_C a densidade efetiva de estados na borda da banda de condução e N_D e densidade de estados na banda de condução. Considerando que o segundo termo da equação seja relativamente pequeno devido ao grande valor de N_D , $E_{BC} \sim V_{fb}$.⁶¹

Então, os valores de V_{fb} para os eletrodos de TiO_2 e WO_3 podem ser estimados respectivamente em -4,4 e -5,0 eV, considerando que $[E(\text{eV}) = -4,5 \text{ eV} - eE_{\text{SHE}}(\text{V})]$, onde e é a carga do elétron e E_{SHE} é o potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Se os valores V_{fb} forem identificados como os potenciais das bordas da BC para esses óxidos, admitindo que o E_{bg} corresponde a 3,1 eV de TiO_2 e 2,6 eV para WO_3 , as bordas da BV podem ser estimadas, respectivamente, em -7,5 e -7,6 eV. Desta forma, construiu-se um diagrama de energia dos semicondutores de TiO_2 e WO_3 (Fig. 4.16).

Os valores da borda da BV e BC são próximos aos relatados na literatura. Como comentado anteriormente, a posição exata das bordas da BV e BC (que está diretamente relacionada ao V_{fb}) depende das características específicas do eletrodo semicondutor e da solução.⁵⁹

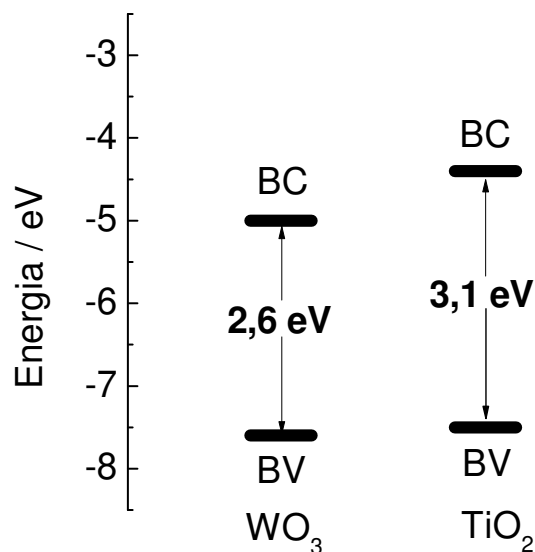


Fig. 4.16. Diagrama de energia das bordas da BV e BC dos semicondutores WO_3 e TiO_2 .

4.4. CONCLUSÃO

De modo geral, os fotocatalisadores de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ e TiO_2/WO_3 apresentam características promissoras para aplicação em fotocatalise heterogênea.

Para as amostras em pó, as análises de difração de raios X demonstraram que o TiO_2 é constituído pelas fases anatase e rutilo; para o TiO_2/WO_3 , identificaram-se ainda as fases hexagonal e triclinica do WO_3 (propriedades observadas por Raman para filmes depositados em vidro-FTO). As amostras em pó de TiO_2 e TiO_2/WO_3 mesoporosas apresentaram área superficial de 50 e 42 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Possivelmente, após o tratamento térmico, as partículas de WO_3 foram depositadas nos poros, interstícios e na superfície das partículas de TiO_2 , resultando em menor área de superfície. As medidas de reflectância difusa revelaram que as amostras contendo WO_3 (E_{bg} de 2,6 eV) apresentam a vantagem de absorver radiação na faixa visível do espectro, quando comparado ao TiO_2 .

Os eletrodos de filmes porosos de TiO_2/WO_3 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, depositados sobre eletrodos de vidro-FTO, apresentaram valores de fotocorrente maiores que o de TiO_2 em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Contudo, as medidas de IPCE revelaram baixa eficiência na conversão de fótons em fotocorrente. O diagrama de energia da interface eletrodo|solução revelou que a posição relativa das bordas da BC e BV de ambos os óxidos semicondutores é favorável para a separação de cargas fotogeradas. Provavelmente, os elétrons fotogerados são transferidos para a BC do WO_3 (que se encontra em um nível de energia inferior à do TiO_2), enquanto que os buracos são transferidos para a BV do TiO_2 . Portanto, devido ao maior aproveitamento da radiação visível e inibição da recombinação de cargas, os eletrodos bicamada e o misto devem apresentar maior eficiência em dispositivos

para conversão de energia solar e remoção de poluentes orgânicos em solução aquosa.

4.5. Referências bibliográficas

-
- ¹ Hoffmann, M. R; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.; “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”. *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69-96.
- ² Zainal, Z.; Lee, C. Y.; Hussein, M. Z.; Kassim, A.; Yusof, N. A.; “Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO₂ thin films: investigation on the effect of operational parameters”. *J. Hazard. Mater. B*, 118 (2005) 197-203.
- ³ Wang, C.; Thompson, R. L.; Baltrus, J.; Matranga, C. J.; “Visible light photoreduction of CO₂ using CdSe/Pt/ heterostructured catalysts”. *Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010), 48-53.
- ⁴ Mital, G. S.; Manoj, T.; “A review of TiO₂ nanoparticles”. *Chinese Sci. Bull.*, 56 (2011) 1639-1657.
- ⁵ Suttiponpamit, K.; Jiang, J.; Sahu, M.; Suvachittanont, S.; Charinpanitkul, T.; Biswas, P.; “Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties”. *Nanoscale Res. Lett.*, 6 (2011) 1-8.
- ⁶ Wang, X. H.; Li, J. G.; Kamiyama, H.; Moriyoshi, Y.; Ishigaki, T.; “Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron (III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation”. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 6804-6809.
- ⁷ Wolcott, A., Kuykendall, T. R.; Chen, W.; Chen, S.; Zhang, J. Z.; “Synthesis and characterization of ultrathin WO₃ nanodisks utilizing long-chain poly(ethylene glycol)”. *J. Phys. Chem.*, 110 (2006) 25288-25296.
- ⁸ Murphy A.B.; “Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91 (2007) 1326-1337.
- ⁹ Sirita, J.; Phanichphant, S.; Meunier, F.C.; “Quantitative analysis of adsorbate concentrations by diffuse reflectance FT-IR”. *Anal. Chem.*, 79 (2007) 3912-3918.
- ¹⁰ Barton, D. G.; Shtein, M.; Wilson, R. D.; Soled, S. L.; Iglesia, E.; “Structure and Electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures”. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 630-640.
- ¹¹ Reginaldo da Silva Santos, TiO₂ e TiO₂ dopado com ferro: efeitos da inserção do dopante e da segregação de hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar”. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Unicamp, 2011.
- ¹² Oliveira, H. G. “Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletroassistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2008.
- ¹³ Cassaignon, S.; Koelsch, M.; Jolivet, J.; “Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid”. *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 6689-6695.

- ¹⁴ Chuan, X. Y.; Lu, A. H.; Chen, J.; Li, N.; Guo, Y. J.; “Microstructure and photocatalytic activity of natural rutile from China for oxidation of methylene blue in water”. *Mineral. Petrol.*, 93 (2008) 143-152.
- ¹⁵ Yang, H.; Shi, R.; Zhang, K.; Hu, K.; Tang, A.; Li, X.; “Synthesis of WO₃/TiO₂ nanocomposites via sol-gel method”. *J. Alloys Compd.*, 398 (2005) 200-202.
- ¹⁶ Zhang, H.; Banfield, J.; “Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂”. *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 3841-3847.
- ¹⁷ Brescacin, E.; Basato, M.; Tondello, E.; “Amorphous WO₃ films via chemical vapor deposition from metallorganic precursors containing phosphorus dopant”. *Chem. Mater.*, 11 (1999) 314-323.
- ¹⁸ Huang, K.; Pan, Q.; Yang, F.; Ni, S.; Wei, X.; He, D.; “Controllable synthesis of hexagonal WO₃ nanostructures and their application in lithium batteries”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008) 155417-155422.
- ¹⁹ Lin, C.; Wu, C.; Onn, Z.; “Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ e TiO₂/SnO₂ systems”. *J. Hazard. Mater.*, 154 (2008) 1033-1039.
- ²⁰ Ke, D.; Liu, H.; Peng, T.; Liu, T.; Dai, K.; “Preparation and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposite particles”. *Mater. Lett.*, 62 (2008) 447-450.
- ²¹ Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S.; “Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno”. *Quim. Nova*, 24 (2001) 808-818.
- ²² Myers, D.; “Surface, Interfaces and Colloids; Principles and Application”. Second Edition, John Wiley & Sons, Canada, 1999.
- ²³ Sajjad, A. K. L.; Shamaila, S.; Tian, B.; Chen, F.; Zhang, J.; “One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity”. *Appl. Catal., B*, 91 (2009) 397-405.
- ²⁴ Higashimoto, S.; Ushiroda, Y.; Azuma, M.; “Electrochemically assisted photocatalysis of hybrid WO₃/TiO₂ films: effect of the WO₃ structures on charge separation behavior”. *Top. Catal.*, 47 (2008) 148-154.
- ²⁵ Reyes-Coronado, D.; Rodríguez-Gattorno, G.; Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C.; Coss, R.; Oskam, G.; “Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile”. *J. Nanotechnol. Eng. Med*, 19 (2008) 145605-145615.
- ²⁶ Yagi, M.; Maruyama, S.; Sone, K.; Nagai, K.; Norimatsu, T.; “Preparation and photoelectrocatalytic activity of nano-structured WO₃ platelet film”. *J. Solid State Chem.*, 181 (2008) 175-182.
- ²⁷ Lin, C. F.; Wu, C. H.; Onn, Z. N.; “Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems”. *J. Hazard. Mater.*, 154 (2008) 1033-1039.
- ²⁸ Ke, D.; Liu, H.; Peng, T.; Liu, X.; Dai, Ke; “Preparation and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposite particles”. *Mater. Lett.*, 62 (2008) 447-450.
- ²⁹ Yang, S.; Liu, Y.; Sun, C.; “Preparation of anatase TiO₂/Ti nanotube-like electrodes and their high photoelectrocatalytic activity for the degradation of PCP in aqueous solution”. *Appl. Catal., A*, 301 (2006) 284-291.
- ³⁰ Valova, E.; Georgiva, J.; Armyanov, S.; Sotiropoulos, S.; Hubin, A.; Baert, K.; Raes, M.; “Morphology, structure and photoelectrocatalytic activity of TiO₂/WO₃ coatings obtained by pulsed electrodeposition onto stainless steel”. *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) D309-D315.
- ³¹ Wang, J.; Han, Y.; Feng, M.; Chen, J.; Li, X.; Zhang, S.; “Preparation and photoelectrochemical characterization of WO₃-TiO₂ nanotube array electrode”. *J. Mater. Sci.*, 46 (2011) 416-421.

-
- ³² Gotic, M.; Ivanda, M.; Popovic, S.; Music, S.; Sekulic, A.; Turkovic, A.; Furic, K.; "Raman investigation of nanosized TiO₂". *J. Raman Spectrosc.*, 28 (1997) 555-558.
- ³³ Guo, C.; Jin, C.; Srinivasakannan, C.; Peng, J.; "Application of response surface methodology for optimization of the synthesis of synthetic rutile from titania slag". *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 3068-3073
- ³⁴ Ohsaka, T.; "Temperature dependence of the Raman spectrum in anatase TiO₂". *J. Phys. Soc. Jpn.*, 48 (1980) 1661-1668.
- ³⁵ Chunhong, S.; Jian, G.; Cheng Tiexin, C.; Zhou, G.; Dong, S.; "Fabrication of tungsten oxide microfibers with photocatalytic activity by electrospinning from PVA/H₃PW₁₂O₄₀ gel". *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 8600-8604.
- ³⁶ Lethy, K. J.; Beena, D.; Kumar, R. V.; Pillai, V. P. M.; Ganesan, V.; Sathe, V.; "Structural, optical and morphological studies on laser ablated nanostructured WO₃ thin films". *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 2369-2376.
- ³⁷ Salmaoui, S.; Sediri, F.; Gharbi, N.; "Characterization of h-WO₃ nanorods synthesized by hydrothermal process". *Polyhedron*, 29 (2010) 1171-1175.
- ³⁸ Pae, Y. I.; Bae, M. H.; Park, W. C.; Sohn, J. R.; "Characterization of NiO-TiO₂ modified with WO₃ and catalytic activity for acid catalysis". *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25 (2004) 1881-1888.
- ³⁹ Higashimoto, S.; Kitahata, N.; Mori, K.; Azuma, M.; "Photo-electrochemical properties of amorphous WO₃ supported on TiO₂ hybrid catalysts". *Catal. Lett.*, 101 (2005) 49-51.
- ⁴⁰ Straka, L.; Yagodzinsky, Y.; Kawakami, H.; Romu, J.; Ilola, R.; Hanninen, H.; "Open-circuit potential as an indicator of damage of atomic layer deposited TiO₂ on AISI 304 stainless steel". *Thin Solid Films*, 517 (2008) 641-647.
- ⁴¹ Taconi, N. R.; Chenthamarakshan, C. R.; Tacconi, E. J.; Rajeshwar, K.; "Selenium-modified titanium dioxide photochemical diode/electrolyte junctions: photocatalytic and electrochemical preparation, characterization, and model simulations". *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 11953-11960.
- ⁴² Hebda, M.; Stochell, G.; Szacilowski, K.; Macyk, W.; "Optoelectronic switches based on wide band gap semiconductors". *J. Phys. Chem. B.*, 110 (2006) 15275-15283.
- ⁴³ Yoon, K. H.; Lee, J. W.; Cho, Y. S.; "Photoeffects in WO₃/GaAs electrode". *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 6813-6818.
- ⁴⁴ Cachet, H.; Vivier, V.; Toupance T.; "Photoelectrochemical behavior of dye-grafted SnO₂ powder". *J. Electroanal. Chem.*, 572 (2004) 249-255.
- ⁴⁵ Leng, W. H.; Zhang, Z.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N.; "Investigation of the kinetics of a TiO₂ photoelectrolytic reaction involving charge transfer and recombination through surface states by electrochemical impedance spectroscopy". *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 15008-15023.
- ⁴⁶ Zhao, X.; Zhu, Y.; "Synergetic degradation of rhodamine B at a porous ZnWO₄ film electrode by combined electro-oxidation and photocatalysis". *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006) 3367-3372.
- ⁴⁷ Oliveira, H. G.; Nery, D. C.; Longo, C.; "Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes". *Appl. Catal. B*, 93 (2010) 206-211.
- ⁴⁸ Katsumata, K.; Nakajima, A.; Shiota, T.; Yoshida, N.; Watanabe, T.; Kameshima, Y.; Okada, K.; "Photoinduced surface roughness variation in polycrystalline TiO₂ thin films". *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 180 (2006) 75-79.

-
- ⁴⁹ Oskam, G.; Hoffmann, P. M.; Searson, P. C.; "In situ measurements of interface states at silicon surfaces in fluoride solutions". *Phys. Rev. Lett.*, 76 (1996) 1521-1524.
- ⁵⁰ Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A.; "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena". *Surf. Sci. Rep.*, 63 (2008) 515-582.
- ⁵¹ Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watabe, T.; "Light-induced amphiphilic surfaces". *Nature*, 388 (1997) 431-432.
- ⁵² Michael A. Henderson, J. Michael White, Hiroshi Uetsuka, and Hiroshi Onishi; "Photochemical Charge Transfer and Trapping at the Interface between an Organic Adlayer and an Oxide Semiconductor". *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 14974-14975.
- ⁵³ Smith, W.; Wolcott, A.; Fitzmorris, R. C.; Zhang, J. Z.; Zhao, Y.; "Quasi-core-shell TiO₂/WO₃ and WO₃/TiO₂ nanorod arrays fabricated by glancing angle deposition for solar water splitting". *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 10792-10800.
- ⁵⁴ Sprünken, H. R.; Schumacher, R.; Schindler, R. N.; "Evaluation of the flat-band potential by measurements of anodic/cathodic photocurrent transitions". *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1980, 70, 55-66.
- ⁵⁵ Hepel, M.; Hazelton, S.; "Photoelectrocatalytic degradation of diazo dyes on nanostructured WO₃ electrodes". *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5278-5291.
- ⁵⁶ Sakai, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T.; "Electronic structure of titania semiconductor nanosheets revealed by electrochemical and photoelectrochemical studies", *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5851-5858, 2004.
- ⁵⁷ Higashimoto, S.; Sakiyama, M.; Azuma, M.; "Photoelectrochemical properties of hybrid WO₃/TiO₂ electrode. Effect of structures of WO₃ on charge separation behavior". *Thin Solid Films*, 503 (2006) 201-206.
- ⁵⁸ Brugnera, M.; Rajeshwar, K.; Cardoso, J. C.; Zanoni, M. V. B.; "Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes". *Chemosphere*, 78 (2010) 569-575.
- ⁵⁹ Chettah, H.; Abdi, D.; Amardja, H.; Haffar, H.; "Electrosynthesis of TiO₂ oxide film on ITO substrate and electrochemical comparative study of the oxide with its hydrated gel". *Ionics*, 15 (2009) 169-176.
- ⁶⁰ Radecka, M.; Rekas, M.; Trenczek-Zajac, A.; Zakrzewska, K.; "Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis". *J. Power Sources*, 181 (2008) 46-55.
- ⁶¹ Alpucho-Aviles M. A.; Wu, Y.; "Photoelectrochemical study of the band structure of Zn₂SnO₄ prepared by the hydrothermal method". *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3216-3224.
- ⁶² Paulauskas, I. E.; Katz, J. E.; Jellison Jr., G. E.; Lewis, N. S.; Boatner, L. A.; Brown, G. M.; "Growth, characterization, and electrochemical doped n-type KTaO₃ photoanodes". *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) B580-B587.
- ⁶³ Bard, A. J.; Stratmann, M.; Licht, S.; *Encyclopedia of Photoelectrochemistry, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*, Vol. 6, Editora John Wiley & Sons, Inc., 2002.

CAPÍTULO 5

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS
ELETRODOS PARA REMEDIAÇÃO DE
SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO O
CORANTE RODAMINA 6G**

5.1. INTRODUÇÃO

Uma ampla variedade de corantes tem sido empregada em indústrias têxteis, de couro, produção de papel, alimentícia, cosméticos, tinturas para cabelo e em células fotoeletroquímicas. Contudo, os resíduos contendo corantes descartados por indústrias causam uma grande preocupação à sociedade. Aproximadamente 20 % dos corantes produzidos em indústrias têxteis não apresentam fixação completa nas fibras e assim uma grande quantidade de composto é liberada no processo de tingimento.¹ Estimativas indicam que mais de 50 mil toneladas de corantes são descartados em efluentes por ano.² Não se trata de um problema apenas estético, considerando que alguns corantes podem ser altamente carcinogênicos como os azocorantes e corantes fluorados. Além disso, os corantes presentes nos corpos de água em concentrações em torno de 1 mg L podem contribuir para diminuição da penetração da radiação solar e comprometer a fotossíntese de muitos organismos aquáticos presentes nos leitos dos rios e em lagoas, provocando alterações na biota aquática, principalmente nas imediações da descarga.³

Em geral os corantes apresentam estabilidade sob irradiação solar, resistência ao tratamento biológico e ao tratamento convencional em estações de tratamento.⁴ Vários processos envolvendo lodo ativado, misturas de culturas que promovem a oxidação aeróbica ou anaeróbica, bem como culturas de fungos e bactérias têm sido utilizados para a degradação de corantes. Contudo, os compostos organoclorados, principalmente fenólicos, tendem a ser resistentes à degradação biológica. Paralelamente, a coloração de efluentes aquosos é outra forte limitação para os tratamentos biológicos. Os tratamentos tradicionais como utilização de carbono ativado, coagulação com sulfato de alumínio, filtração e troca iônica apresentam descoloração efetiva, mas, por outro lado, gera-se um lodo que necessita de um descarte apropriado. O tratamento químico utilizando íons hipoclorito, ozônio e

peróxido de hidrogênio levam a uma rápida descoloração, no entanto, apresentam um custo relativamente elevado.⁴

Um dos corantes amplamente descartados no meio ambiente é a Rodamina 6G (R6G, Fig. 5.1), corante que pertence à classe dos “xantenos” e é utilizada em lasers, tintas, células biológicas e como corante têxtil para algodão.⁵

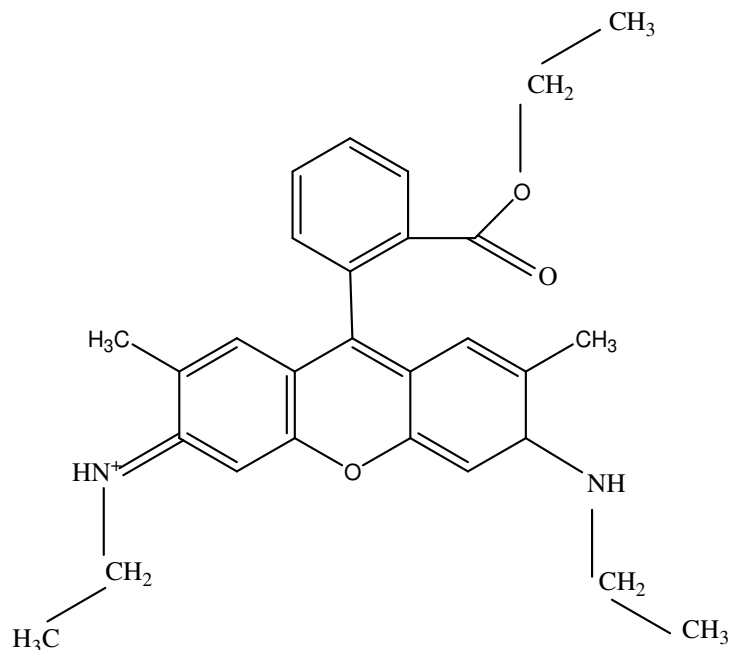


Fig. 5.1. Estrutura molecular do corante Rodamina 6G (R6G).

Este corante, muito utilizado para tingir fibras de algodão, seda e papéis, é um composto tóxico que, mesmo em baixa quantidade, pode causar sérios danos ao ambiente aquático, tais como aumento da turbidez, alteração do pH e redução do oxigênio dissolvido na água.⁶

Relatos da literatura indicam que o corante Rodamina 6G pode ser degradado utilizando semicondutores por oxidação direta através das lacunas ou por radicais hidroxila.⁷ Na oxidação direta, uma transferência de carga pode ocorrer entre moléculas de corante adsorvida na superfície do semicondutor e as lacunas fotogeradas. Por exemplo, uma molécula de Rodamina B irá adsorver nos sítios

superficiais no TiO_2 através de ligações éster entre grupos carboxílicos e grupos hidroxila, como representado na Fig. 5.2.⁸

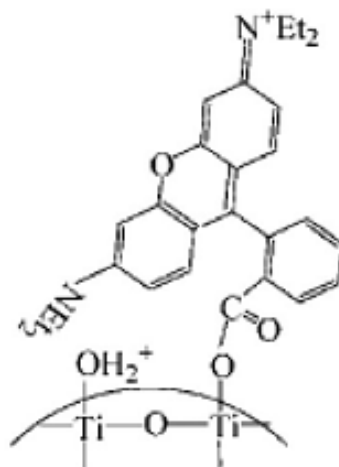


Fig. 5.2. Adsorção da molécula de Rodamina B na superfície de TiO_2 em pH menor que o PCZ (ponto de carga zero) do fotocatalisador.⁸

Na molécula de Rodamina 6G, o grupo carboxílico é substituído por um grupo éster, que resulta em uma menor adsorção que a Rodamina B sobre o TiO_2 .⁹ Após a adsorção, a oxidação através de uma lacuna fotogerada irá ocorrer somente se a posição relativa do orbital ocupado de mais alta energia (*Highest occupied molecular orbital*, HOMO) estiver em uma posição de energia mais favorável para ceder os elétrons, ou seja, mais elevada que as BV dos semicondutores TiO_2 e WO_3 (Fig. 4.8). Além disso, para que este mecanismo seja predominante, o pH da solução deve ser menor que o ponto de carga zero (PCZ) do fotocatalisador, resultando em uma superfície carregada positivamente. Para o semicondutor TiO_2 , o PCZ varia entre 6,5 e 7,0. No caso do semicondutor WO_3 , o PCZ está ao redor de 2,5.¹⁰ Se forem utilizados estes dois óxidos as condições mais favoráveis incluem soluções com pH intermediário, entre 5,0 e 6,5.¹¹

Caso a adsorção seja irrelevante, a oxidação pode ocorrer através da geração de espécies oxidantes como $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$ e H_2O_2 fotogerados na superfície do

fotocatalisador que, através de um ataque eletrofílico à região de alta densidade eletrônica na molécula, enfraquecem e rompem as ligações do corante.¹² Os radicais hidroxila podem atacar o grupo metil ou etil ligados ao nitrogênio do grupo amino, rompendo as ligações do carbono com o nitrogênio, via processo de N-de-etilação, gerando aldeídos como subprodutos. Após a N-de-etilação e ruptura do cromóforo ocorre a abertura do anel seguida, pela mineralização do composto.¹²

Finalmente, a radiação visível também pode excitar elétrons do HOMO para o orbital desocupado de mais baixa energia (*Lowest unoccupied molecular orbital* LUMO) e se a BC do(s) semicondutor(es) estiver em um nível de energia mais baixo que o LUMO, ocorrerá um escoamento dos elétrons para o semicondutor.

Considerando a ampla utilização deste corante e os problemas que acarreta ao meio ambiente, decidiu-se investigar a degradação da Rodamina 6G nas configurações de FH e FHE utilizando eletrodos de TiO₂, de WO₃ e de bicamada WO₃-TiO₂.

5.2. EXPERIMENTAL

5.2.1. Preparação e caracterização da solução aquosa contendo o corante Rodamina 6G

Prepararam-se soluções aquosas contendo 10^{*♦} ou 100 μmol L^{-1*} do corante Rodamina 6G em eletrólito suporte, i.e. Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. A solução mais concentrada foi utilizada para avaliar a possível oxidação fotocatalítica do corante utilizando estes semicondutores. A cinética de degradação e as propriedades eletroquímicas foram avaliadas com a solução mais diluída.

* Análises realizadas no IQ-Unicamp com o corante Rodamina 6G (Sigma-Aldrich).

♦ Análises realizadas na UCSC com corante Rodamina 6G (Acros).

A concentração do corante foi determinada a partir de espectros de absorção, obtidos utilizando espectrofotômetros HP, modelo 8452 UV-Vis *Diode Array Spectrophotometer*[♦] ou Varian, modelo Cary 50 *probe UV-Vis Spectrophotometer*.^{*} Determinou-se uma curva de calibração considerando a relação linear entre a concentração e a intensidade do pico em 526 nm para soluções entre 0,1 e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 5.3b).

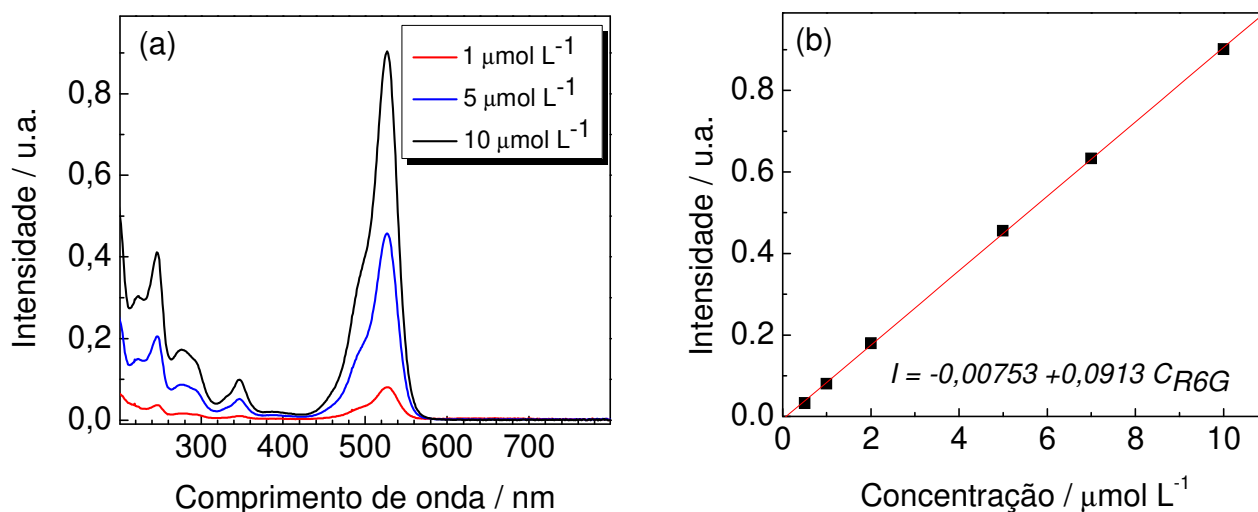


Fig. 5.3. Espectro de absorção molecular (a) e variação da intensidade do pico de absorção máximo em 526 nm com diferentes valores de concentração, com a respectiva equação obtida por regressão linear (b) do corante Rodamina 6G ($C_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}).^{*}

As propriedades eletroquímicas foram caracterizadas por voltametria cíclica em uma célula com capacidade para 8,0 mL, eletrodos de filmes dos óxidos (área ativa = 1 cm^2), referência de Ag/AgCl, preparado com uma solução de cloreto de potássio saturada, colocado em capilar de Luggin e fio de platina (Pt) como contra-eletrodo (CE). Utilizou-se um potenciostato/galvanostato Solartron Instruments SI 1280B, na ausência de irradiação e sob irradiação policromática.[♦]

^{*}Análises realizadas no IQ-Unicamp.

5.2.2. Avaliação da eficiência da degradação de Rodamina 6G em solução aquosa utilizando eletrodos de TiO_2 , WO_3 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$

Para avaliar a possível oxidação do corante a CO_2 e H_2O utilizou-se uma solução de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Concentração de Carbono Orgânico Total inicial, $\text{COT}_0 = 37,2 \mu\text{mol L}^{-1}$)*, que foi tratada utilizando o eletrodo de TiO_2 , irradiado em configuração de FH e FHE por 4 h a $(29 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Após este período, o grau de mineralização da amostra foi determinado por medidas de COT utilizando um equipamento TOC Analytic Jena. Uma alíquota da solução com concentração inicial e das amostras tratadas foi diluída na razão 1:10 para posterior análise de espectroscopia UV-Vis, evitando o fenômeno de dimerização e, consequentemente, desvio da Lei de Beer em altas concentrações do composto.

Nos experimentos de cinética, filmes de TiO_2 , WO_3 e bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, com área geométrica de $0,5 \text{ cm}^2$, foram utilizados como fotocatalisadores em uma célula de quartzo contendo 3,0 mL de solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e inicialmente $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ do corante Rodamina 6G. O sistema foi mantido sob irradiação policromática (lâmpada de Xe de 1000 W com intensidade de irradiação de 100 mW cm^{-2}) a $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e, em intervalos de tempo regulares entre 15 min e 6 h, determinou-se a concentração remanescente do corante por medidas de espectroscopia de absorção UV-Vis.♦

♦ Análises realizadas na UCSC.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Caracterização da solução aquosa contendo o corante

A Fig. 5.4 apresenta as voltametrias cíclicas obtidas para a solução aquosa contendo $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Rodamina em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em eletrólito suporte na ausência de irradiação, os eletrodos apresentaram baixa corrente capacitiva no escuro (Fig. 5.4a); na presença da Rodamina 6G observa-se um pico anódico de $2,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ em $0,92 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) que pode ser atribuído à oxidação direta do corante.¹³ Resultados semelhantes foram obtidos para os eletrodos de WO_3 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$; porém observou-se uma menor corrente para o eletrodo de WO_3 , cerca de $1,6 \mu\text{A cm}^{-2}$.

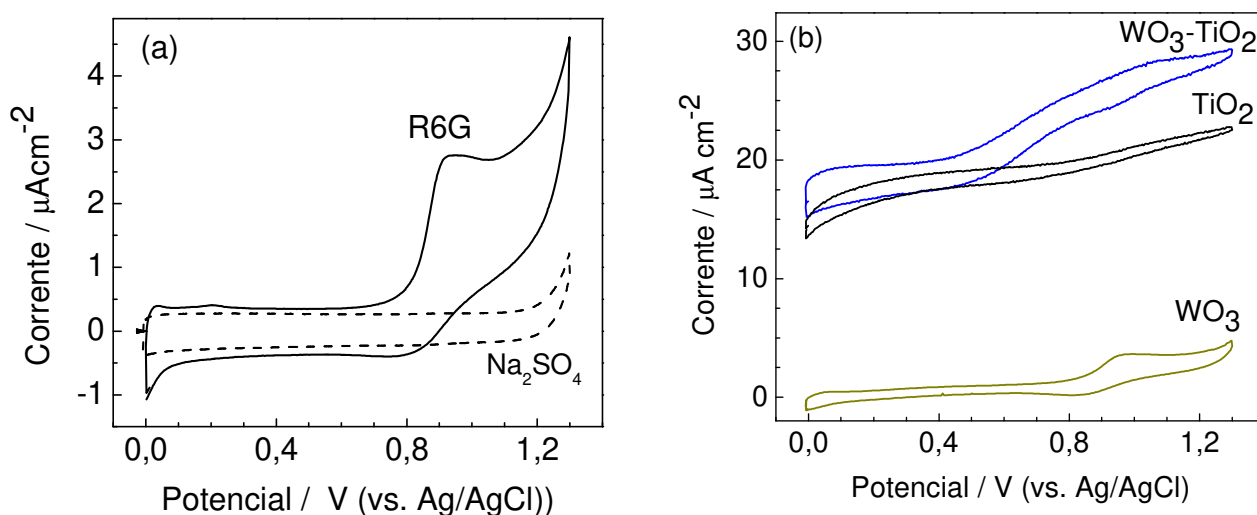


Fig. 5.4. Voltametria cíclica ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) na ausência de irradiação (eletrodo de TiO_2) (a) e sob irradiação (b) para os eletrodos de TiO_2 , WO_3 e bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Rodamina 6G (concentração inicial $C_0 = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$)

A Fig. 5.4.b mostra os voltamogramas cíclicos (20 mV s^{-1}) registrados sob irradiação policromática para os eletrodos em solução contendo o corante. Comparados com os voltamogramas registrados no escuro (Fig. 5.4a), maiores

correntes anódicas foram observadas para eletrodos irradiados e o pico de oxidação de corante não pode ser identificado; em 0,92 V, os eletrodos de TiO_2 , WO_3 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ apresentaram densidade de corrente de, respectivamente, 20,0, 3,0, 27 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Considerando o V_{fb} desses semicondutores, os elétrons se movem para o circuito externo e as lacunas são transportadas para a superfície e oxidam as espécies em solução, o que resulta na corrente anódica observada.

O nível de energia correspondente ao HOMO da molécula pode ser obtido através de medidas de voltametria cíclica e de espectroscopia de emissão ultravioleta (UPS).^{14,†} O potencial de oxidação da molécula do corante está indiretamente relacionado à energia de ionização, E_i , que resulta na extração de um elétron do HOMO. Portanto, o potencial de oxidação da molécula (0,92 V vs Ag/AgCl) pode ser associado ao nível do HOMO, desconsiderando outras energias envolvidas, como a de solvatação.¹⁵

Considerando que a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO pode ser estimada a partir do pico de absorção principal do corante em 526 nm^{15,16} (Fig. 5.3), construiu-se um diagrama de energia para a interface fotocatalisadores|solução aquosa contendo o corante (Fig. 5.5). Portanto, comparando a posição dos níveis de energia dos semicondutores TiO_2 e WO_3 (estimados a partir dos valores de V_{fb} e E_{bg} , capítulo 4) conclui-se que a Rodamina 6G, em solução aquosa pode ser fotocataliticamente oxidada por estes semicondutores.

Sob irradiação, a lacuna fotogerada na BV pode oxidar diretamente o corante Rodamina 6G na superfície do fotocatalisador, uma vez que o HOMO da molécula do corante, estimado em -5,6 eV, é menos negativo do que a borda da BV de TiO_2 ou WO_3 (-7,5 e -7,6 eV, respectivamente). O corante também pode ser oxidado por diferentes mecanismos, como discutido anteriormente.¹⁷

[†] As medidas de UPS determinam a energia necessária para promover a ejeção de elétrons da molécula, E_i , através da incidência de radiação ultravioleta onde $E_i = E_{\text{HOMO}}$.

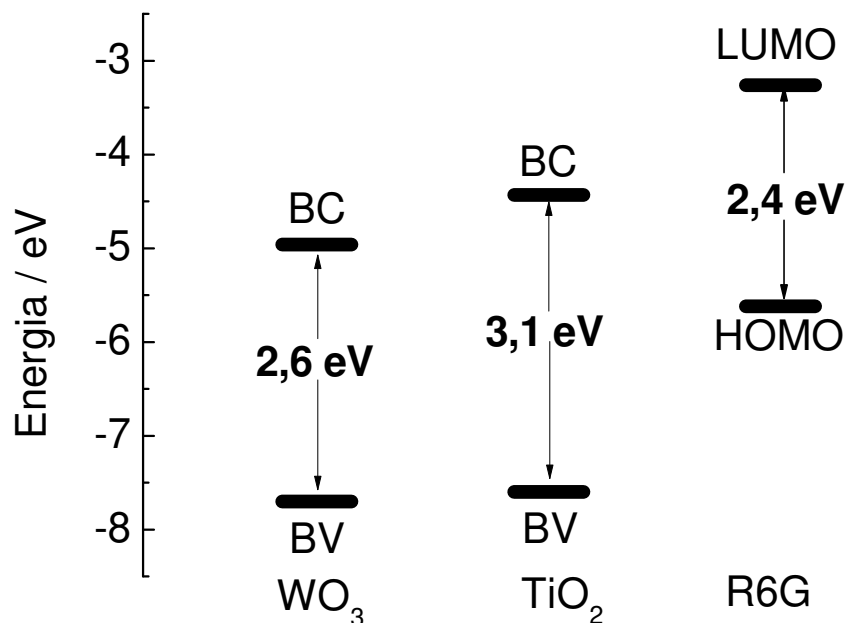


Fig. 5.5. Diagrama de energia considerando o HOMO e LUMO do corante e as bordas da BV e BC dos semicondutores WO_3 e TiO_2 na interface fotocatalisador|solução aquosa de Na_2SO_4 .

5.3.2. Avaliação da atividade fotocatalítica dos eletrodos na degradação do corante Rodamina 6G em solução aquosa

Inicialmente avaliou-se se a descoloração da solução contendo o corante resultava da oxidação ou redução do grupo cromóforo, já que alguns corantes, como, p. ex., o Vermelho ácido 27, Reativo negro 5¹⁸ e Amarelo ácido 9¹⁹, apresentam descoloração por redução na superfície dos eletrodos. No caso da Rodamina 6G, encontra-se na literatura que a descoloração ocorre por meio da oxidação.²⁰⁻²² Para confirmar isto, determinou-se a concentração remanescente de COT após o tratamento de uma solução de Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ contendo 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($\text{COT}_0 = 37,2 \text{ mg L}^{-1}$) de Rodamina 6G com eletrodo de TiO_2 .^{*} Após 4 h sob irradiação policromática, a mineralização promovida pelos sistemas de FH e FHE reduziu o COT respectivamente para 31,8 e 30,6 mg L⁻¹, ou seja, uma

^{*} Análises realizadas no IQ-Unicamp: lâmpada de vapor metálico 130 mW cm⁻² a $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$.

remoção de 15 e 18 %. Após a diluição das soluções, as análises por espectroscopia de absorção revelaram que concentração foi reduzida de $9,94 \mu\text{mol L}^{-1}$ para 6,5 e $5,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, utilizando as configurações de FH e FHE, respectivamente.

A adsorção do corante na superfície dos eletrodos foi avaliada na ausência de irradiação.* Observou-se que, após 10 min em contato com o eletrodo de TiO_2 , a concentração do corante na solução decaiu de 9,94 para $9,28 \mu\text{mol L}^{-1}$, i.e 2,0 nmol de corante foi adsorvido; para o eletrodo bicamada observou-se uma adsorção de 1,3 nmol. Como os valores de PCZ do TiO_2 e WO_3 correspondem a 6,5 e 2,5, respectivamente, então a superfície dos fotocatalisadores deve estar carregada negativamente em meio básico.¹¹ Para o corante, considerando que a Rodamina 6G apresenta um $\text{pK}_a = 7,15^{23}$ e que o pH da solução é 7,2, deve haver uma concentração praticamente equivalente de moléculas protonadas e desprotonadas; portanto, conclui-se que nesta condição a adsorção é pouco favorecida.

A degradação do corante sob irradiação policromática foi realizada utilizando os eletrodos de WO_3 , TiO_2 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ nas configurações de FH e FHE a $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$.♦ A Fig. 5.6 apresenta os espectros das concentrações remanescentes do corante durante intervalos regulares de tempo entre 10 min e 6 h de irradiação utilizando estes eletrodos na configuração de FH incluindo também o espectro para um controle, ou seja, na ausência do fotocatalisador.

* Análises realizadas no IQ-Unicamp.

♦ Análises realizadas na UCSC.

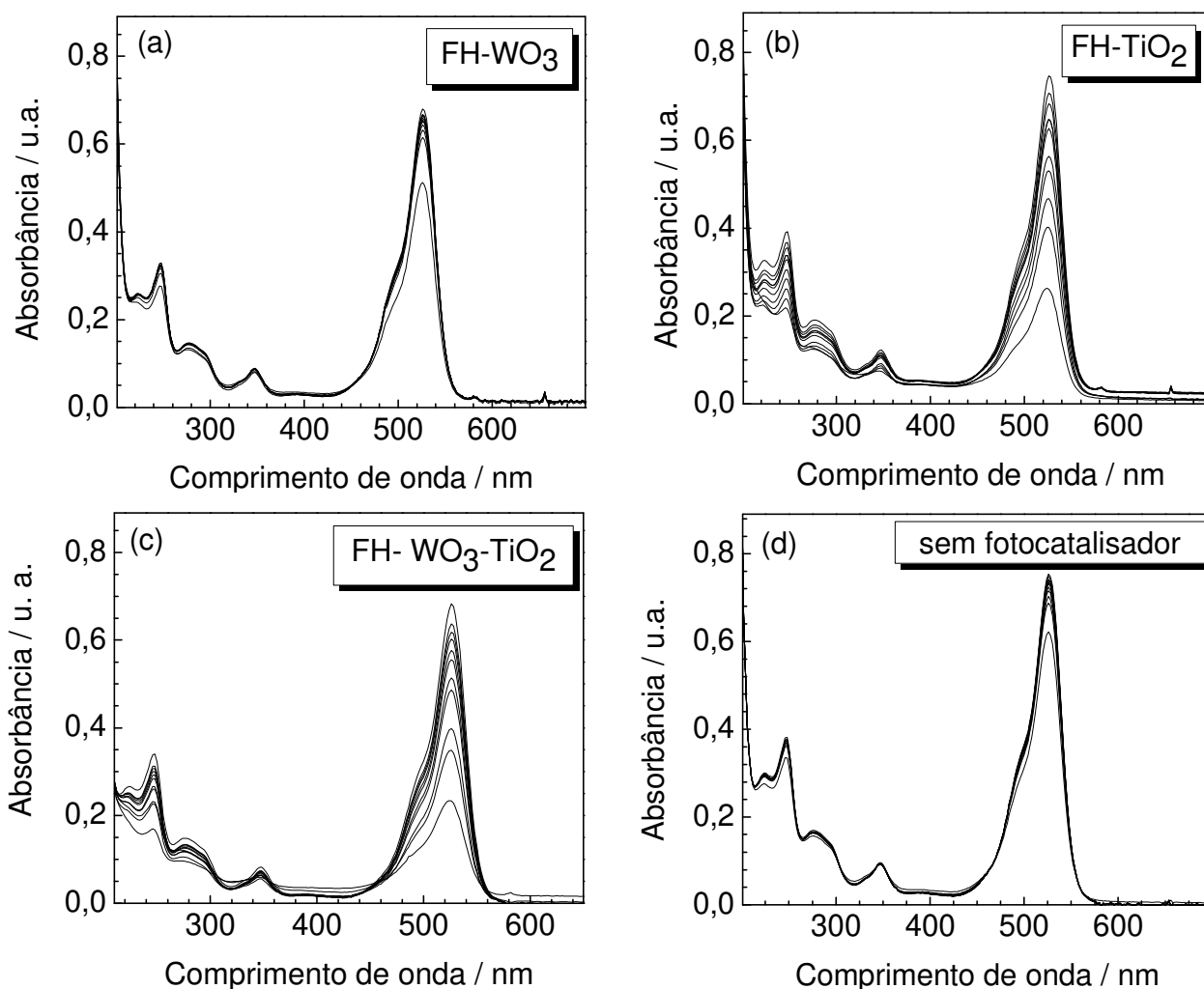


Fig. 5.6. Espectros de absorção da solução de corante no decorrer do tempo de tratamento na configuração FH com os eletrodos de WO₃ (a), TiO₂ (b) e bicamada de WO₃-TiO₂ (c) e na ausência de fotocatalisador (d).

A partir do máximo de absorção dos espectros, 526 nm, foi construída a curva do decaimento relativo da concentração de corante com o tempo de irradiação, Fig. 5.7a. O experimento revelou que o corante Rodamina 6G em solução aquosa não pode ser oxidado por fotólise, já que a cor da solução permaneceu quase inalterada para o experimento controle.

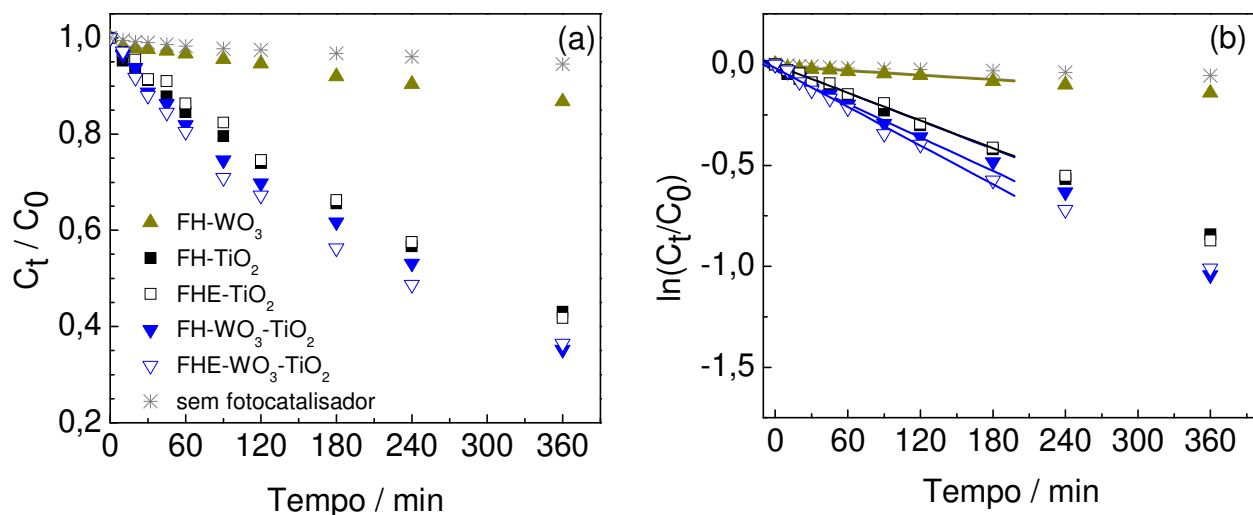


Fig. 5.7. Variação da concentração relativa do corante no decorrer do tempo, C_t/C_0 (a) e $\ln(C_t/C_0)$ (b) utilizando eletrodos de TiO_2 (■), WO_3 (▲) e bicamada de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (▼) e na ausência de fotocatalisador (*) em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com Rodamina 6G (concentração inicial $C_0 = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) sob irradiação policromática, a $(22 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Na configuração de FH, o filme bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ exibiu o melhor desempenho como fotocatalisador para oxidação de Rodamina 6G. Após 3 h sob irradiação observou-se que a solução apresentou 92, 66 e 62 % da coloração inicial utilizando os eletrodos de WO_3 , TiO_2 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, respectivamente, indicando que a remediação por FH resultou na oxidação de 2,4, 10,2 e 11,4 nmol do grupo cromóforo da molécula de Rodamina 6G. A configuração de FHE promoveu maior descoloração da solução para o eletrodo bicamada e, depois de 3 h sob irradiação, a cor remanescente correspondeu a 56 %, o que pode estar relacionado à oxidação de 13,2 nmol do grupo cromóforo do corante. A polarização dos eletrodos de WO_3 e TiO_2 quase não alterou sua atividade fotocatalítica para remoção da cor da solução.

Um tempo maior de irradiação resultou em maior descoloração das soluções de corante. Após 6 h sob irradiação em condição de FH, a remediação com os eletrodos de WO_3 , TiO_2 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ resultou em soluções com 87, 43 e 35 % da cor inicial, respectivamente; valores semelhantes foram obtidos em condição de

FHE. Como controle, na ausência de fotocatalisador, a concentração do corante correspondeu a 94 % do valor inicial.

O decaimento da concentração relativa do corante com o tempo de irradiação (Fig. 5.7a) apresenta uma relação quase linear nas primeiras 3 h, o que poderia indicar um mecanismo de cinética de ordem zero ou representado pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood (Eq. 3.2).

Contudo, a degradação também poderia ser atribuída à elevada e quase constante concentração de radicais $\bullet\text{OH}$ na solução, fenômeno comum em processos de FH, resultando em uma cinética de pseudo-primeira ordem.²⁴ O ajuste dos dados obtidos nas 3 h iniciais (Fig. 5.7b), considerando cinética de primeira ordem ($\ln C/C_0 = -k_{ap} t$), resulta nos valores de constantes de velocidade aparente (k_{ap}) apresentados na Tabela 5.1 (média de experimentos realizados em duplicata).

Tabela 5.1. Constantes de velocidade aparente (k_{ap}) para a remoção da cor de soluções aquosas de Rodamina 6G usando os eletrodos de filmes porosos em configuração de FH e FHE (0,7 V) em 3 h de tratamento.

Fotocatalisador	$k_{ap} \times 10^{-3} / \text{min}^{-1}$
FH-WO ₃	0,37 ± 0,01
FH-TiO ₂	2,3 ± 0,2
FH-WO ₃ -TiO ₂	2,8 ± 0,2
FHE-TiO ₂	2,3 ± 0,2
FHE-WO ₃ -TiO ₂	3,2 ± 0,2

A comparação dos valores de k_{ap} para a remoção de cor da solução de Rodamina 6G revelou um baixo desempenho para o eletrodo de WO₃, um resultado coerente, considerando a baixa cobertura na superfície do substrato observado para este filme fotocatalisador. Para o eletrodo de bicamada, observou-se eficiência

cerca de 20 % maior que o eletrodo de TiO_2 , que pode ser atribuída à presença de WO_3 , que contribui para a absorção de radiação visível e separação de cargas, devido às posições adequadas das bordas das BC e BV para ambos os semicondutores, como já discutido. A polarização do fotoanodo (0,7 V) não aumentou significativamente a atividade para a oxidação do grupo cromóforo da molécula do corante Rodamina 6G, principalmente nas últimas 3 horas de tratamento.

A Figura 5.8 apresenta as curvas de cronoamperometria obtidas no decorrer das primeiras 4 h sob irradiação com simultânea aplicação de 0,7 V. O eletrodo de TiO_2 apresentou inicialmente uma corrente de $15 \mu\text{A cm}^{-2}$ que decaiu no decorrer do tempo para $10 \mu\text{A cm}^{-2}$, resultando em carga de aproximadamente 150 mC cm^{-2} . Para o eletrodo de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, observou-se maior corrente no início do experimento (20 mA cm^{-2}), que decaiu para $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ após 4 h; portanto, a carga resultante corresponde a 146 mC cm^{-2} .

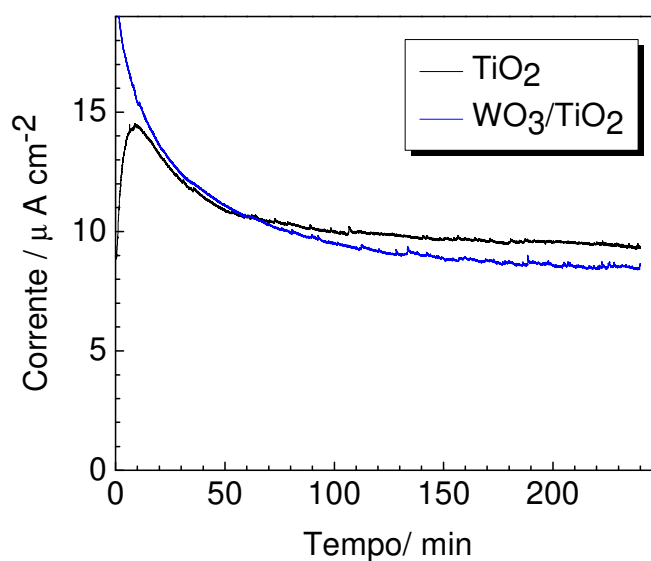


Fig. 5.8. Variação da corrente com o tempo para os eletrodos de TiO_2 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ em solução aquosa contendo $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de corante em configuração de FHE (polarização a 0,7 V).

Estas correntes e cargas são relativamente baixas quando comparadas às obtidas em estudos anteriores para um eletrodo de TiO_2 polarizado a 0,7 V em um sistema de FHE contendo fenol em solução aquosa (50 mg L^{-1} , i.e., $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ em COT). Naquele estudo,²⁵ o eletrodo de TiO_2 foi preparado com nanopartículas cristalinas de anatase (HPW Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd.); observou-se corrente média de $50 \mu\text{A cm}^{-2}$, que, em 4 h, equivale à carga de 720 mC cm^{-2} . A aplicação de 0,7 V resultou em diferenças consideráveis para o desempenho do eletrodo na degradação de fenol; em FH e FHE, respectivamente, o decaimento de COT apresentou k_{ap} de $3,5 \times 10^{-3}$ e $7,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e remoção de COT de 70 e 94 %.²⁶

As diferenças entre os resultados obtidos nos dois estudos podem ser associadas às diferenças dos eletrodos e do tipo e concentração do poluente orgânico. É provável que, para o eletrodo de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, as diferenças na morfologia e estrutura cristalina das partículas de ambos os semicondutores dificulte o contato entre as camadas e afete a distribuição de corrente neste eletrodo; portanto, a aplicação de potencial não promove o efeito esperado.

A eficiência obtida nos sistemas FH e FHE também pode ser comprometida pela concentração do poluente na solução remediada. Os experimentos com a Rodamina 6G foram realizados com soluções muito mais diluídas que aquelas de fenol, já que a concentração inicial do corante, $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, equivale a $0,28 \text{ mmol L}^{-1}$ de COT, além de ser uma molécula muito mais complexa que o fenol. Como a concentração inicial era muito menor e diminuiu ainda mais ao longo do processo de remediação, a concentração remanescente de corante tornou-se muito baixa. Considerando que a adsorção do corante não é favorecida no experimento, e que os radicais $\bullet\text{OH}$ (provavelmente gerados na superfície dos fotocatalisadores) apresentam tempo de vida curto, estas condições não permitem

avaliar adequadamente a eficiência dos fotocatalisadores nas condições FH e FHE para a oxidação do corante Rodamina 6G dissolvido em solução aquosa.

De modo geral, portanto, para uma mesma configuração (FH ou FHE), o eletrodo de bicamada apresentou maior eficiência fotocatalítica para a degradação do corante. Este resultado deve estar associado à presença do WO_3 , que proporciona melhor aproveitamento da irradiação policromática, menor recombinação das cargas fotogeradas, além de contribuir nas características da superfície do eletrodo para produção de radicais hidroxila.^{27- 29}

A literatura apresenta alguns estudos relatando a remoção de cor de Rodamina 6G em soluções aquosas, geralmente empregando o fotocatalisador como partículas em suspensão (TiO_2 ou Pt/WO_3) irradiadas por diferentes fontes de radiação; assim, a comparação da eficiência observada para os estudos relatados com eletrodos semelhantes aos utilizados neste trabalho não é simples devido às diferentes condições experimentais utilizadas.^{22,30}

Zainal et al.³¹, por exemplo, investigaram a atividade fotocatalítica de um eletrodo de TiO_2 depositado sobre titânio (área geométrica de 3 cm^2) polarizado a 1 V sob irradiação com lâmpada de halogênio-tungstênio no tratamento de uma mistura de corantes (160 mL) que incluía a Rodamina 6G, 10 mg L^{-1} em solução aquosa de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os autores observaram cinética de primeira ordem para os processos de descoloração de solução e para o decaimento de COT. Após 30 min observaram uma solução com metade da intensidade de cor inicial e aproximadamente 15 % de mineralização; após este período, a absorbância diminuiu mais lentamente e resultou em 20 % da coloração inicial após 150 min ($k_{ap} = 10,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) e mineralização de 40 % ($k_{ap} = 4,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Os autores mencionaram também que em baixas concentrações de poluente há uma menor

possibilidade das moléculas de corante serem atacadas por agentes oxidantes ou adsorvidas na superfície.

Em um processo utilizando eletrodo de carbono, Chen et al.³² remediaram sob irradiação UV 50 mL de solução de Rodamina 6G 125 mmol L^{-1} dissolvido em tampão fosfato em pH 4, sob constante agitação e borbulhamento de O_2 a 40°C . Na presença de TiO_2 em suspensão e sob polarização potencioestática de $-0,75 \text{ V}$ (vs. SCE, *Saturated Calomel Electrode*), obteve-se uma remoção de cor de 89 % após 30 min. Contudo, resultados menos expressivos foram obtidos para as configurações de eletrólise, eletrólise + UV, TiO_2 + UV, com remoção de cor de 2, 12, 32 % no mesmo período. A utilização apenas de TiO_2 , na ausência de radiação, não resultou em uma redução apreciável da absorbância. Durante a degradação por fotoeletrocatalise, nenhum novo pico de absorção foi observado, o que foi atribuído à degradação gradual do corante sem a conversão em outros compostos orgânicos que apresentassem absorção na região do espectro UV-Vis.

Em um artigo de 2010, Qamar et al.²² realizaram um estudo da eficiência fotocatalítica de uma suspensão contendo WO_3 modificado com diferentes concentrações de Pt na oxidação de Rodamina 6G em 140 mL de solução aquosa, porem os autores não revelou a concentração de corante utilizada no tratamento. Neste estudo, a descoloração do corante apresentou cinética de ordem zero e o melhor resultado foi obtido utilizando 1 % de Pt e irradiação com laser Nd:YAG de 355 nm que resultou em uma velocidade de degradação do grupo cromóforo igual a $0,120 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ nos primeiros 60 min de tratamento. Nesta mesma concentração de Pt, porém, utilizando uma lâmpada de halogênio-tungstênio de 230 W (OSRAM) em 532 nm, obteve-se menor velocidade de degradação do corante, $0,0034 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A decomposição foi mais elevada utilizando o laser, possivelmente devido ao comprimento de onda utilizado, que foi suficiente

para excitar os elétrons da BV para a BC do semicondutor. O aumento da degradação do corante utilizando Pt/WO₃ foi atribuído à formação de uma barreira Schottky entre o metal e o semicondutor, o que promove o transporte de elétrons para a superfície da Pt evita a recombinação do par e⁻/h⁺.

Por outro lado, He et al.³³ obtiveram resultados pouco expressivos na remediação de 10 mL de corante Rodamina 21 µmol L⁻¹ utilizando filmes de TiO₂/WO₃ (WO₃ depositado eletroquimicamente sobre uma lâmina de Ti de 2 x 2 x 0,2 cm³); obteve-se 85 % de degradação somente após 10 h sob irradiação UV com lâmpada germicida de 40 W e 365 nm. Ghazzal e col.³⁴ também obtiveram baixa eficiência de degradação utilizando filmes de TiO₂ depositados em vidro-ITO. Sob irradiação UV, a descoloração da solução apresentou cinética de primeira ordem com $k_{ap} = 0,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Portanto, estes relatos sobre a degradação de Rodamina 6G publicados na literatura revelam que existem resultados bastante expressivos, como o obtido por Qamar et al.²², e outros nem tanto, como o relatado por He et al.³³ e Ghazzal et al.³⁴. Porém, é necessário considerar que não se pode comparar diretamente o desempenho dos fotocatalisadores porque as condições experimentais são muito distintas em tais estudos e a eficiência de degradação depende de parâmetros tais como relação área do fotocatalisador e volume de solução contendo o poluente, bem como sua concentração inicial.

5.4. CONCLUSÃO

Filmes porosos de WO₃, TiO₂ e bicamada WO₃-TiO₂ foram utilizados no tratamento de solução aquosa contendo o corante Rodamina 6G. A posição relativa dos níveis de energia das bandas de valência e condução dos semicondutores e do corante sugere que este corante pode ser diretamente oxidado por cada um destes

semicondutores sob irradiação policromática e que uma mistura dos óxidos deve favorecer este processo.

Nos estudos realizados, a diminuição da concentração de Carbono Orgânico Total permitiu comprovar que o corante Rodamina 6G é oxidado na superfície dos fotocatalisadores sob irradiação policromática. Após 6 h sob irradiação em condição de FH, as soluções remediadas com os eletrodos de WO_3 , TiO_2 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ apresentaram 87, 43 e 35 % da coloração inicial (94 % na ausência de fotocatalisadores). Nas 3 h iniciais, os dados podem ser ajustados considerando cinética de pseudo-primeira ordem; na condição FH, os valores de k_{ap} foram estimadas em $0,37 \times 10^{-3}$, $2,3 \times 10^{-3}$ e $2,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para os eletrodos de WO_3 , TiO_2 e $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, respectivamente. A aplicação de 0,7 V (na condição FHE) afetou apenas a eficiência apresentada pelo eletrodo de bicamada, resultando em k_{ap} de $3,2 \times 10^{-3}$; porém, este aumento de eficiência pode ser considerado pouco pronunciado, considerando estudos anteriores realizados no grupo.

Provavelmente, os experimentos foram realizados com soluções muito diluídas e, como a concentração diminuiu ainda mais ao longo do processo de remediação, a concentração remanescente de corante tornou-se muito baixa. Considerando que a adsorção do corante não é favorecida no experimento, e que os radicais $\bullet\text{OH}$ apresentam tempo de vida curto, estas condições não permitem avaliar adequadamente a eficiência dos fotocatalisadores nas condições FH e FHE para a oxidação do corante Rodamina 6G dissolvido em solução aquosa.

De modo geral, portanto, para uma mesma configuração (FH ou FHE), o eletrodo de bicamada apresentou maior eficiência fotocatalítica para a degradação do corante. A presença do WO_3 sob o filme de TiO_2 favorece a separação das cargas fotogeradas (o que minimiza sua recombinação), pode promover uma maior absorção de radiação visível e, contribui para aumentar a acidez da superfície (o

que favorece a produção de radicais hidroxila); combinados, todos estes fatores devem ter contribuído para aumentar sua atividade fotocatalítica.

5.5. Referências bibliográficas

-
- ¹ Barreto, W. J.; Bernardino, N. D.; Afonso, R.; Doi, S. M. O.; “Biodegradação de uma mistura de corantes usando o fungo *Ganoderma* SP: um estudo cinético”. *Quim. Nova*, 34 (2011) 568-572.
- ² Shinde, P. S.; Patil, P. S.; Bhosale, P. N.; Bruger, A.; Nauer, G.; Neumann-Spallart, M.; Bhosale, C. H.; “UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic degradation of AO7 dye in water using a spray deposited TiO₂ thin films”. *Appl. Catal. B*, 89 (2009) 288-294.
- ³ Li, W.; Li, D.; Meng, S.; Chen, W.; Fu, X. Shao, Y.; “Novel approach to enhance photosensitized degradation of rhodamine B under visible light irradiation by the Zn_xCd_{1-x}S/TiO₂ nanocomposites”. *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 2987-2993.
- ⁴ Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E.; “Descontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review”. *Appl. Catal., B*, 87 (2009) 105-145.
- ⁵ McCullagh, J. V.; Dagget, K. A.; “Synthesis of triarylmethane and xanthene dyes using electrophilic aromatic substitution reactions”. *J. Chem. Educ.*, 84 (2007) 1799-1802.
- ⁶ Qamar, M., Saquib, M., Munner, M., “Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of TiO₂”. *Dyes Pigm.*, 65 (2005) 1-9.
- ⁷ Aarthi, T.; Madras, G.; “Photocatalytic degradation of rhodamine dyes with nanot-TiO₂”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 7-14.
- ⁸ Wang, Q.; Chen, C.; Zhao, D.; Ma, W.; Zhao, J.; “Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO₂ and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation”. *Langmuir*, 24 (2008) 7338-7345.
- ⁹ Khataee, A. R.; Kasiri, M. B.; “Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes”. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 328 (2010) 8-26.
- ¹⁰ Li, X. Z.; Li, F. B.; Yang, C. L.; Ge, W. K.; “Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation”. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 141 (2001) 209-217.
- ¹¹ Lin, C.; Wu, C.; Onn, Z.; “Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems”. *J. Haz. Mater.*, 154 (2008) 1033-1039.
- ¹² He, Z.; Sun, C.; Yang, S.; Ding, Y.; He, H.; Wang, Z.; “Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: Mechanism and pathway”. *J. Hazard. Mater.*, 162 (2009) 1477-146.
- ¹³ Bahadur, L. Srivastava, P., “Efficient, photon-to-electron conversion with rhodamine 6G-sensitized nanocrystalline n-ZnO thin film electrodes in acetonitrile solution”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 79 (2003) 235-248.
- ¹⁴ D’Andrade, B. W.; Datta, S.; Forrest, S. R.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E.; “Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors”. *Org. Electron.*, 6 (2005) 11-20.

-
- ¹⁵ West, D. P.; Rahn, M. D.; Im, C.; Bassler, H.; "Hole transport through chromophores in photorefractive polymer composite based on poly (N-vinylcarbazole)". *Chem. Phys. Lett.*, 326 (2000) 407-412.
- ¹⁶ Evans, D. H.; "One-electron and two-electron transfers in electrochemistry and homogeneous solution reactions". *Chem. Rev.*, 108 (2008) 2113-2144.
- ¹⁷ Wang, Q.; Chen, C.; Zhao, D.; Ma, W.; Zhao, J.; "Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO₂ and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation". *Langmuir*, 24 (2008) 7338-7345.
- ¹⁸ Bechtold, T.; Burtscher, E.; Turcanu, A.; "Cathodic reduction of Cl acid red 27 and Cl reactive black 5 – basic investigations of decoloration of textile waste water". *Text. Res. J.*, 71 (2001) 870-877.
- ¹⁹ Sakalis, A.; Vanerkova, D.; Holcapek, M.; Jandera, P.; Voulgaropoulos, A.; "Electrochemical treatment of a simple azodye and analysis of degradation products using high performance liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry". *Chemosphere*, 67 (2007) 1940-1948.
- ²⁰ Kansal, S.K.; Singh, M.; Sud, D.; "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts". *J. Haz. Mater.*, 141 (2007) 581-590.
- ²¹ Elfeky, S. A.; Al-Sherbini, A. A.; "Photo-oxidation of rhodamine 6G via TiO₂ and Au/TiO₂-bound polythene beads". *J. Nanomater.*, 2011 (2011) 1-8.
- ²² Qamar, M.; Gondal, M. A.; Yamani, Z. H.; "Removal of rhodamine 6G by laser and catalyze by nanocomposite". *Catal. Commun.*, 11 (2010) 768-772.
- ²³ Khurana, T. K.; Santiago, J. G.; "Effects of carbon dioxide on peak mode isotachopheresis: Simultaneous preconcentration and separation". *Lab Chip*, 9 (2009) 1377-1384.
- ²⁴ Tada, H.; Akazawa, M.; Kubo, Y.; Ito, S.; "Enhancing effect of SiO_x monolayer coverage of TiO₂ on the photoinduced oxidation of Rhodamine 6G in aqueous media". *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 63060-6366.
- ²⁵ Oliveira, H. G.; Nery, D. C.; Paschoalino, M. P.; Jardim, W. F.; Longo, C.; "Photoelectrochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes". *SPIE Proc.*, 6650 (2007) 66500T-1 - 66500T-9.
- ²⁶ Oliveira, H. G.; Nery, D. C.; Longo, C.; "Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes". *Appl. Catal., B*, 93 (2010) 205-211.
- ²⁷ Sajjad, A. K. L.; Shamaila, S.; Tian, B.; Chen, F.; Zhang, J.; "One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity". *Appl. Catal., B*, 91 (2009) 397-405.
- ²⁸ Akurati, K. K.; Vital, A.; Dellemann, J.; Michalow, K.; Graule, T.; Ferri, D.; Baiker, A.; "Flame -made WO₃/TiO₂ nanoparticles: relation between surface acidity structure and photocatalytic activity". *Appl. Catal., B*, 79 (2008) 53-62.
- ²⁹ Sajjad, A. K. L.; Shamaila, S.; Tian, B.; Chen, F.; Zhang, J.; "One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity". *Appl. Catal., B*, 91 (2009) 397-405.
- ³⁰ M.A. Gondal, X.F. Chang, Z.H. Yamani, "UV-light induced photocatalytic decolorization of Rhodamine 6G molecules over BiOCl from aqueous solution". *Chem. Eng. J.*, 165, 2010, 250-257.
- ³¹ Zainal, Z.; Lee, C. Y.; Hussein, M. Z.; Kassim, A.; Yusof, N. A.; "Electrochemical-assisted photodegradation of mixed dye and textile effluents using TiO₂ thin films". *J. Hazard. Mater.*, 146 (2007) 73-80.
- ³² Chen, J.; Liu, M.; Zhang, J.; Ying, X.; Jin, L.; "Photocatalytic degradation of organic wastes by electrochemically assisted TiO₂ photocatalytic system". *J. Environ. Manage.*, 70 (2004) 43-47.

³³ He, J., Luo, Q.; Cai, Q. Z.; Li, X. W.; Zhang, D. Q.; “Microstructure and photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ composite films by plasma electrolytic oxidation”. Mater. Chem. Phys., 129 (2011) 242-248.

³⁴ Ghazzal, M. N.; Kebaili, H.; Joseph, M.; Debecker, D. P.; Eloy, P.; Coninck, J.; Gaigneaux, E. M.; “Photocatalytic degradation of Rhodamine 6G on mesoporous titania films: Combined effect of texture and dye aggregation form”. Appl. Catal. B, 115-116 (2012) 276-284.

CAPÍTULO 6

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS ELETRODOS PARA REMEDIAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO O HORMÔNIO 17 α -ETINILESTRADIOL

6.1. INTRODUÇÃO

Em meados da década de 70, uma classe de compostos orgânicos, os Desreguladores Endócrinos (*EDCs – Endocrine Disrupting Chemicals*) foram encontrados em ambientes aquáticos. Desde então, diversos estudos têm sido realizados e revelam a presença de *EDCs* em rios e lagos em diversos países. A atenção a estes compostos está relacionada à alteração que eles podem causar no sistema endócrino da fauna aquática e ao potencial risco à saúde humana.¹

Dentre os *EDCs*, destacam-se o hormônio natural 17 β -estradiol (E2) e o sintético 17 α -etinilestradiol (EE2), principal componente de pílulas anticoncepcionais, Fig 5.1. Os hormônios E2, EE2, bem como o estrona (E1) e o estriol (E3) apresentam 18 carbonos distribuídos em um núcleo comum de ciclopentano-(peridro)-fenantreno.

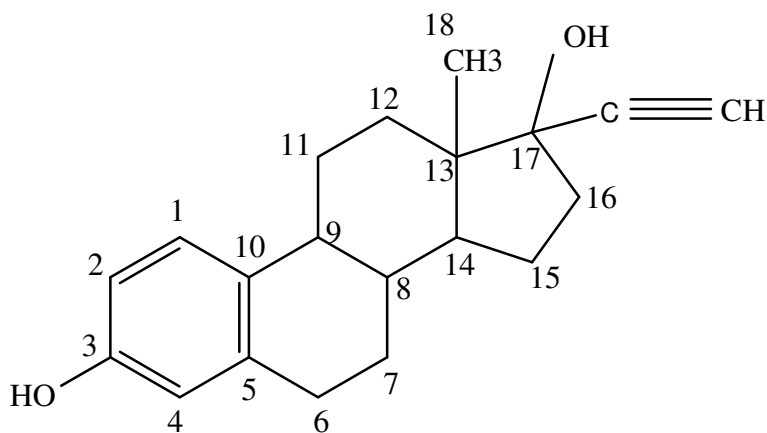


Fig. 6.1. Estrutura molecular do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2).

Os grupos funcionais metila, carbonila e hidroxila ligam-se à estrutura ciclopentano-(peridro)-fenantreno dando origem aos diferentes hormônios esteroidais. O anel aromático na estrutura molecular do hormônio desempenha um papel importante que é a capacidade de ligação a um receptor estrogênico e, desta forma, responde pela atividade estrogênica da molécula.^{2,3} Esta atividade estrogênica pode ser potencializada pelos diferentes grupos funcionais presentes no hormônio; Khetan & Collins.⁴ mencionaram que o hormônio EE2 é cerca de 10 a 30 vezes mais potente que o natural E2.

De forma simplificada, a ação de um determinado hormônio inicia-se através da sua ligação a um receptor específico, os receptores estrogênicos, no interior da célula.⁵ Após a ligação com o receptor específico, reações envolvendo os ácidos ribonucleico e desoxiribonucleico (RNA e DNA) resultam na produção de uma proteína específica denominada vitelogenina, responsável pelas características sexuais femininas secundárias. Estudos recentes indicam que peixes machos expostos à contaminação de rios e lagos com hormônio sintético EE2 estão sujeitos a feminização, i.e., desenvolvimento de características sexuais femininas secundárias.⁶

Após atuarem no organismo, podem ser excretados na forma original ou catabolizados pelo fígado, onde são conjugados com ácido glucorônico pelas substituições dos grupos hidroxila nas posições C3 e C17, formando moléculas polares.⁷ Estas substituições aumentam a solubilidade do hormônio, tornando viável sua eliminação através da urina.² No entanto, esses conjugados são facilmente hidrolisados ou mesmo rompidos pela flora intestinal ou fecal (por exemplo pela *Escherichia Coli* através da enzima β -glucoronidase), disponibilizando substâncias farmacologicamente ativas em esgotos domésticos.^{8,9}

Cerca de 40 a 90 % da dose administrada é excretada sem alteração química, e a taxa de excreção depende do fármaco, da dose e do indivíduo.

Em geral, estes fármacos são lançados no ambiente em baixas concentrações (da ordem de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$) e seu destino depende de suas características estruturais e propriedades físico-químicas, como fotossensibilidade, biodegradabilidade, lipofilicidade.¹⁰ No Brasil, Froehner et al.⁸ investigaram a degradação de hormônios E1, E2 e EE2 em sedimentos do mangue Itacorubi, localizado na área urbana de Florianópolis, Santa Catarina. A mais alta concentração de EE2 encontrada no sedimento em 8 diferentes locais foi de $(130 \pm 4) \text{ ng g}^{-1}$. Segundo os autores, este valor é esperado nas proximidades de áreas cuja população é constituída por mais de 50 % de mulheres com idade inferior a 25 anos. A investigação dos estrogênios presentes em rios também foi realizada no Sudeste do país, nos rios Paraíba do Sul, Guandu e Macaé e no canal de Pavuna (cidade do Rio de Janeiro), utilizando cromatografia líquida com espectrometria de massa *tandem* (LC-MS/MS). Kuster et al.¹¹ observaram que cerca de 50 % das amostras analisadas continham o estrogênio E3, com uma concentração média de $3,68 \text{ ng L}^{-1}$ dentre outros compostos analisados. Porém, o sintético EE2 não apresentou uma quantificação razoável devido à presença de interferentes. Amostras coletadas na Bacia do rio Atibaia, que abastece a região de Campinas, também apresentaram atividade estrogênica tanto na água bruta quanto na água tratada. Segundo Montagner et al.¹², todas as amostras coletadas diretamente do manancial apresentaram atividade estrogênica e nas amostras de água já tratada, 40 % também apresentaram o mesmo resultado. Esses resultados revelam que os processos utilizados pelas estações de tratamento não são suficientes para eliminar essas substâncias da água. Elas aparecem em níveis equivalentes a ng L^{-1} , mas a literatura tem indicado que essa quantidade já tem sido suficiente para provocar efeitos

adversos na biota.¹² De acordo com Clouzot et al.¹³ o grupo etinil no carbono C-17 da molécula de EE2 confere uma maior resistência à biodegradação quando comparado aos hormônios naturais. Além disso, a ação biocida dos microorganismos é dependente do sinergismo que ocorre entre os diferentes poluentes presentes no ambiente aquático, que ora resultam em um aumento da degradação do fármaco, ora aumentam a sua estabilidade e toxicidade frente a estes microorganismos.

Muitos trabalhos relatam que a decomposição de estrógenos é frequentemente incompleta, uma vez que apresentam taxa de remoção variável dependente do processo utilizado. Por exemplo, o hormônio E2, em concentração inicial (C_0) de $34 \mu\text{g L}^{-1}$, apresentou uma remoção máxima de 90 % em 54 dias utilizando processo biológico em uma planta de tratamento de efluentes de esgoto.¹⁴ Por outro lado, o tratamento de uma solução aquosa de EE2 com $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, preparada a partir de uma solução de EE2 100 mg L^{-1} em etanol, apresentou constante de velocidade de degradação igual a $0,0084 \text{ min}^{-1}$, utilizando radiação UV, com 90 % de remoção após 90 minutos.¹⁵ Tanizaki et al.¹⁶ relatam a decomposição de apenas 20 % de E2 e EE2 ao tratar 1 L de solução contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos hormônios com radiação UV. Entretanto, quando utilizaram o fotocatalisador TiO_2 imobilizado, 90 % de degradação foi alcançada após 30 minutos de irradiação, com constantes de velocidade de $0,058$ e $0,050 \text{ min}^{-1}$ para E2 e EE2, respectivamente.

A literatura apresenta propostas de mecanismos de oxidação do hormônio estradiol por meio de processos oxidativos avançados, POA. Zhang et al.¹⁷ sugeriram, através de análise de cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa CG/MS de EE2 $337 \mu\text{mol L}^{-1}$ dissolvidos em uma mistura de acetonitrila/água (40/60, v/v), que a oxidação indireta do estradiol inicia-se através

do ataque de um radical $\bullet\text{OH}$ ao átomo C2 na molécula. Esta interação é favorecida pelo grupo hidroxila ligado ao anel aromático, um orientador orto-para. O grupo hidroxila possui um átomo de oxigênio, contendo pares de elétrons não ligados, que apresenta uma densidade de carga negativa que estabiliza o elétron delocalizado no anel aromático favorecendo o ataque de eletrófilos nas posições para e orto. O radical gerado sofre uma desidratação gerando um radical EE2 semiquinona, não detectado pela técnica de CG/MS, que ao reagir com um radical $\bullet\text{OH}$ nos carbonos C2 e C10 resulta em uma estrutura ressonante de EE2 semiquinona. O ataque contínuo de radicais $\bullet\text{OH}$ ao EE2 semiquinona promove a formação de ácidos carboxílicos que antecedem a mineralização do hormônio.¹⁷

O hormônio também pode ser oxidado diretamente via reação com lacuna após adsorção na superfície do fotocatalisador. Contudo, esse mecanismo só apresenta contribuição para a oxidação se a solução contendo o poluente apresentar pH menor que o potencial de carga zero (PCZ) do TiO_2 (6,8-6,5) e TiO_2/WO_3 (6,5-5,0).^{18,19} Em soluções de pH abaixo do PCZ, a superfície dos eletrodos está carregada positivamente facilitando em parte a adsorção da molécula pouco deprotonada de EE2 (pK_a 10,7).²⁰ Uma contribuição extra à adsorção pode ser alcançada pela presença de grupos superficiais associados ao WO_3 , que se comportam como centros ácidos de Lewis.²¹

Embora os eletrodos porosos sejam ineficazes para o tratamento de soluções contendo baixa concentração do hormônio 17 α -etinilestradiol, como, por exemplo, a encontrada em rios e lagos, nossa proposta inicial consistiu em avaliar uma alternativa para auxiliar outros processos de degradação, como, por exemplo, a incineração. Assim, a fotocátalise heterogênea utilizando eletrodos de filmes porosos pode ser uma alternativa para oxidar fármacos permitindo que o resíduo líquido resultante do processo de degradação fotocatalítica entre no fluxo normal de

descarte da empresa, ou reduza a concentração de poluente a níveis que possam ser tratados por outros processos, complementando os mesmos.

6.2. EXPERIMENTAL

6.2.1. Preparação e caracterização da solução aquosa contendo o hormônio 17 α -etinilestradiol

Preparou-se uma solução contendo 10 mg L^{-1} ($34 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) de EE2 (Organon – Schering Plough), em solução aquosa e em metanol, com eletrólito suporte. A solução de EE2 em metanol (Sync PA) foi utilizada para avaliar os picos de absorção do hormônio determinados com um espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis Varian, modelo Cary 50 Probe. A solução em metanol possibilita melhor identificação dos picos no espectro de absorbância.²² A solução aquosa contendo o hormônio, previamente dissolvido em ultrassom por 2 h devido a sua baixa solubilidade, foi utilizada na caracterização eletroquímica e para a avaliação da atividade fotocatalítica dos eletrodos.

A caracterização eletroquímica foi realizada por medidas de voltametria cíclica utilizando uma célula eletroquímica com capacidade para 8 mL de solução, eletrodo e contra-eletrodo (CE) de platina (Pt) e um potenciostato/galvanostato Ecochemie Autolab PGSTAT 302-N. Os experimentos foram realizados na ausência de irradiação e sob irradiação policromática proveniente de lâmpada de vapor metálico Sylvania 400 W.

A concentração do hormônio foi avaliada por medidas de fluorescência e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*). As análises por HPLC foram realizadas utilizando-se um

equipamento Shimadzu Class-vp, com detector UV, pré-coluna e coluna C-18. Foi utilizada como fase móvel uma mistura acetonitrila/água/ácido acético na proporção 23/24/53 (v/v), com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. A detecção no UV foi realizada em comprimento de onda de 210 e 280 nm, com tempo de retenção de aproximadamente 21 min.^{23, 24} A concentração do EE2 foi estimada através de uma curva de calibração, utilizando 4 soluções aquosas do hormônio em concentrações que variaram de 2 a 10 mg L^{-1} .

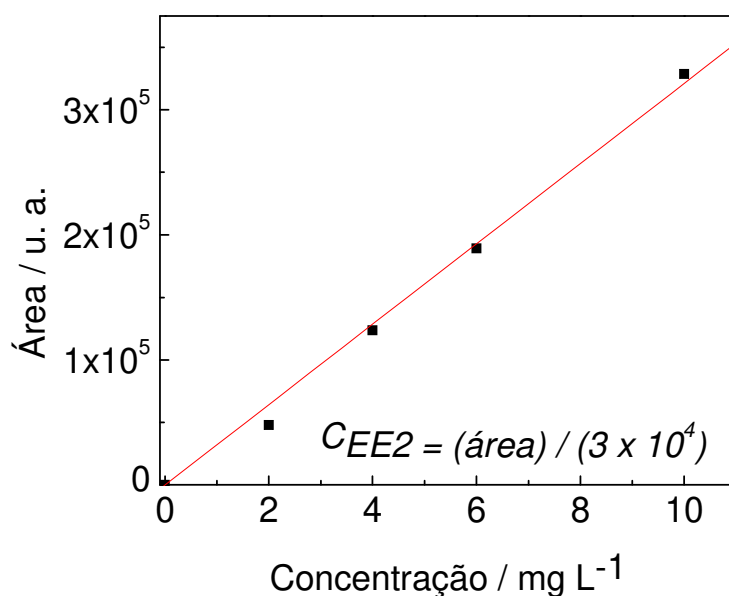


Fig. 6.2. Variação da área do cromatograma nas análises de HPLC para diferentes concentrações de EE2 (em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) incluindo também a equação da relação linear entre área e concentração (curva de calibração).

As medidas de fluorescência foram feitas utilizando um espectrofluorímetro Varian, modelo Cary Eclipse; as leituras foram realizadas com uma velocidade de varredura de 600 nm min^{-1} e fenda de excitação de 5 nm e de emissão de 10 nm em $\lambda_{\text{excitação}} = 278 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emissão}} = 307 \text{ nm}$ (Fig. 6.3a).

A concentração do EE2 foi estimada considerando uma curva de calibração previamente determinada, utilizando sete soluções aquosas do hormônio em concentrações que variaram de 0,1 a 10 mg L⁻¹. A intensidade (I_F) e a concentração (C_{EE2}) estão relacionadas, por regressão linear, através da equação inserida na Fig. 6.3b.

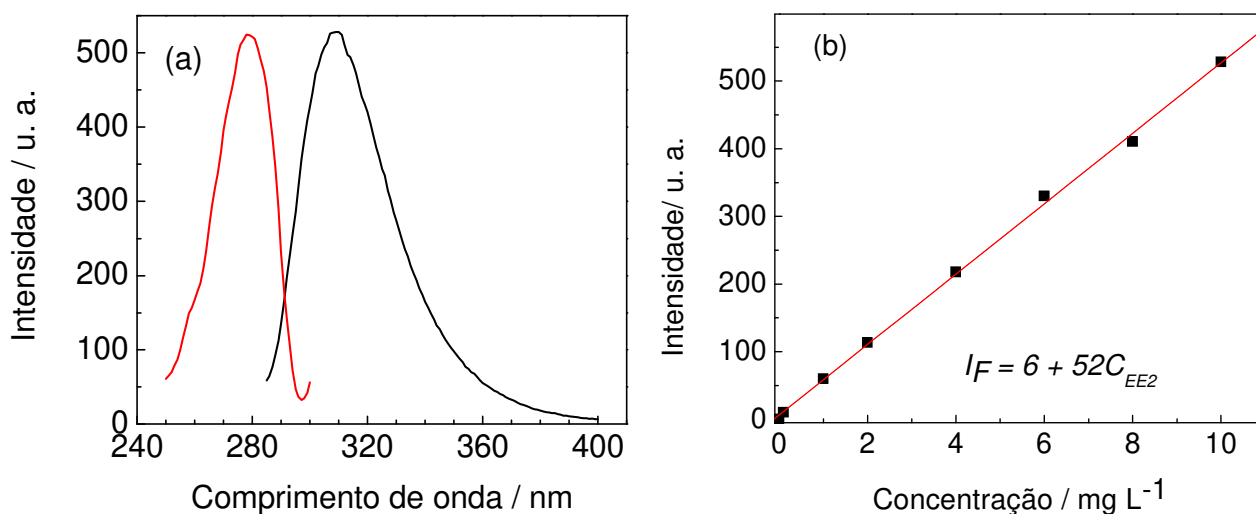


Fig. 6.3. Espectro de fluorescência molecular de absorção e emissão (a) e variação da intensidade do pico de fluorescência para diferentes concentrações de EE2 ($C_0 = 10$ mg L⁻¹ em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹) que inclui também a equação desta curva de calibração (b).

O grau de mineralização das soluções aquosas contendo EE2 foi determinado por análise da concentração de Carbono Orgânico Total (COT), empregando um equipamento TOC Analytic Jena Multi N/C 2100. A Tabela 6.1 apresenta os valores de concentração de COT previstos (considerando a concentração da solução) e os valores medidos através do equipamento.

Tabela 6.1. Valores calculados e determinados experimentalmente de concentração de carbono orgânico total (COT) para soluções com diferentes concentrações de EE2.

Concentração (EE2) / mg L^{-1}	COT estimado / mg L^{-1}	COT obtido / mg L^{-1}
0,5	0,4	0,7
1	0,8	1,2
2	1,6	2,1
4	3,2	3,9
6	4,9	6,1
8	6,5	7,7
10	8,1	9,3

6.2.2. Investigação da atividade fotocatalítica dos eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 na degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol

A atividade fotocatalítica dos eletrodos de filmes porosos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 (1 cm^2) foi investigada para o tratamento de 5 mL de solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo inicialmente 10 mg L^{-1} de EE2. Todas as medidas foram realizadas a $(29 \pm 2) ^\circ\text{C}$. A investigação foi realizada

- utilizando apenas os eletrodos dos semicondutores e radiação policromática, configuração de FH;
- configuração de FHE, os eletrodos foram irradiados e submetidos aplicação simultânea de $0,7 \text{ V}$, através do potenciostato.
- como controle, realizaram-se análises na ausência de eletrodo.

A concentração remanescente do hormônio e do COT das soluções aquosas remediadas foi determinada por medidas de fluorescência e COT, após 4 h ou em intervalos regulares de tempo entre 15 min e 4 h (decaimento da concentração). Ao final do tratamento (após 4 h sob irradiação), realizaram-se também medidas de HPLC.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Caracterização da solução aquosa contendo o hormônio 17 α -etinilestradiol

Uma solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 10 mg L^{-1} de hormônio dissolvidos em metanol apresentou picos bem definidos em 205 e 280 nm, e uma banda próxima a 225 nm (Fig. 6.4), que correspondem às energias de 6,05, 4,43 e 5,51 eV, respectivamente, calculadas através da equação $E(\text{eV}) = 1241/\lambda(\text{nm})$.

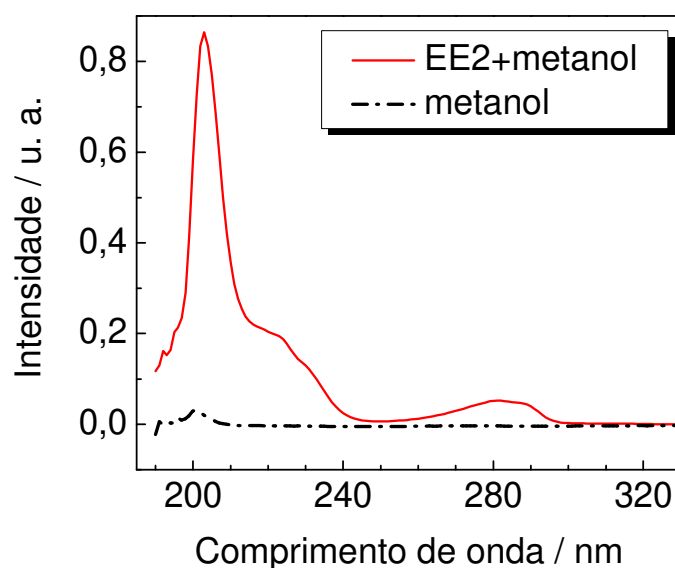


Fig. 6.4. Espectro de absorção molecular do hormônio 17 α -etinilestradiol 10 mg L^{-1} em solução de metanol contendo Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O potencial de oxidação do hormônio em solução aquosa foi estimado através de voltametria cíclica (Fig. 6.5). Considerando que a corrente anódica observada em aproximadamente 0,75 V resulte da oxidação do hormônio, este potencial pode ser identificado como HOMO da molécula o que corresponde a -5,5 eV na escala de energia no vácuo [$E(\text{eV}) = -4,5 \text{ eV} - eE_{\text{SHE}}(\text{V})$], onde e é a carga elementar e E_{SHE} é o potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Este valor é muito próximo do relatado na literatura; Vega et al.,²⁵ utilizando eletrodos de carbono vítreo modificado com nanotubo de carbono, observaram picos de oxidação de EE2 em ca. 0,55 V (vs. Ag/AgCl) em solução de fosfato 0,05 mol L⁻¹ em pH 7.

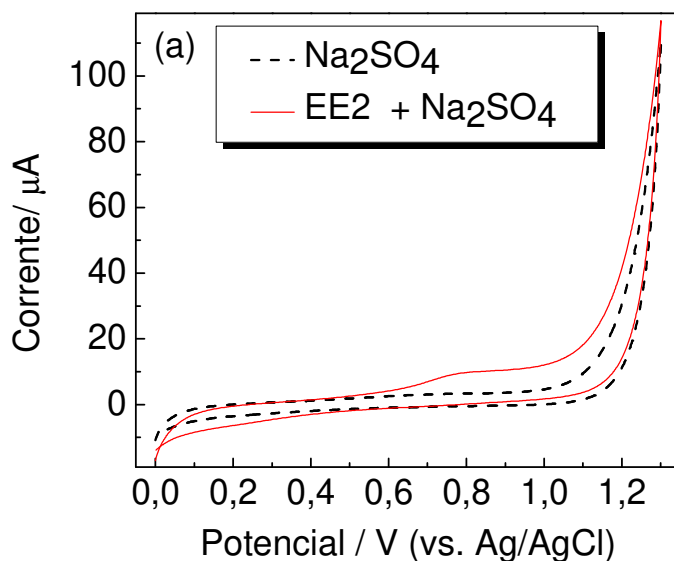


Fig. 6.5. Voltametria cíclica ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) utilizando fios de Pt como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ (--) e com 10 mg L⁻¹ de hormônio (-).

Recentemente, Rokhina e Suri²⁶ determinaram as posições relativas do HOMO e LUMO da molécula de EE2 em -6,05 e -0,39 eV através de cálculos de

densidade funcional. Levando esta informação em consideração, o *gap* de energia da molécula é provavelmente um valor próximo a 5,51 eV, que está relacionado à banda de absorção próximo a 225 nm. Utilizando estas informações, organizou-se um diagrama de energia para a interface semicondutores/hormônio, Fig 6.6.

Embora as posições relativas de energia consideradas neste diagrama não concordem com os valores obtidos pela metodologia da densidade funcional utilizada por Rokhina e Suri,²⁶ em ambas as estimativas a posição do HOMO da molécula na escala de energia permitiria sua oxidação pelos fotocatalisadores utilizados neste estudo.

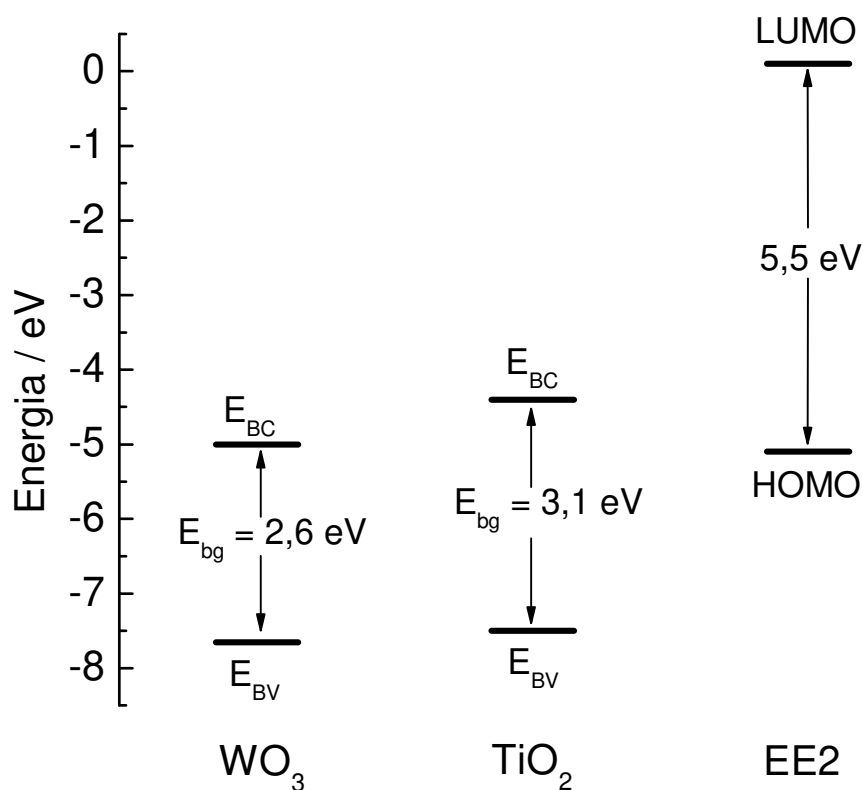


Fig. 6.6. Diagrama de energia considerando o HOMO e LUMO do corante e as bordas de BV e BC do WO_3 e TiO_2 na interface fotocatalisador|solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} .

A Fig. 6.7 apresenta os voltamogramas cíclicos (20 mV s^{-1}) registrados em eletrólito suporte, solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (---), e em solução deste eletrólito contendo 10 mg L^{-1} de hormônio (—), para os eletrodos fotocatalisadores na ausência de irradiação e sob irradiação policromática. Para o eletrodo de TiO_2 na ausência de irradiação (Fig. 6.6a), a presença de EE2 resulta na geração de uma corrente anódica a partir de $0,8 \text{ V}$, que pode ser atribuída à oxidação do hormônio. Sob irradiação policromática (Fig. 6.6b), porém, os eletrodos apresentaram uma corrente anódica em todo o intervalo de potencial analisado e o pico de oxidação do hormônio não pode ser identificado.

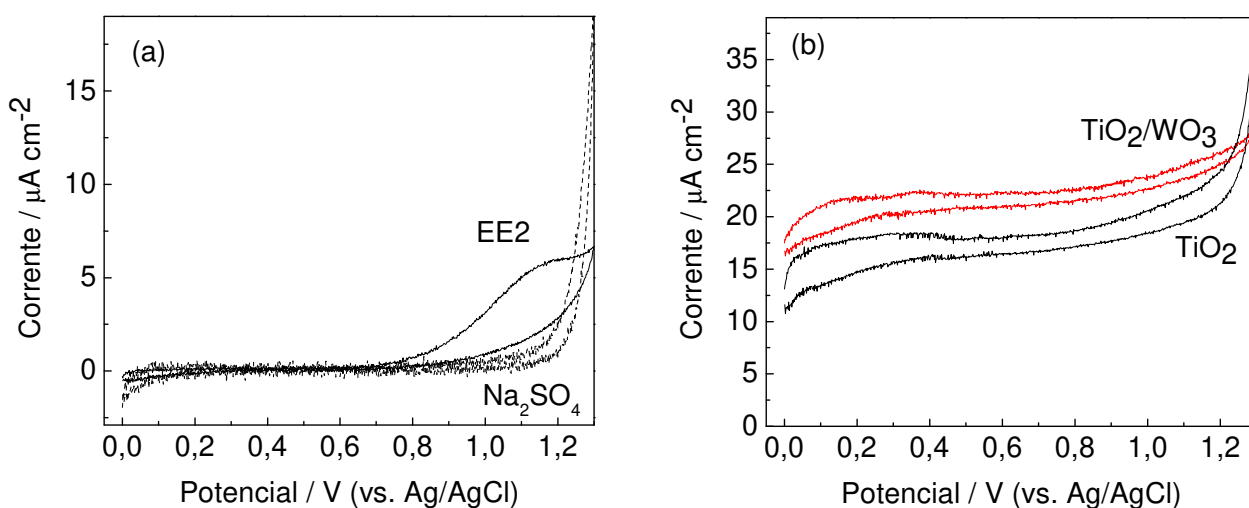


Fig. 6.7. Voltametria cíclica ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e solução contendo hormônio EE2 ($C_0 = 10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) na ausência de irradiação (eletrodo de TiO_2) (a) e sob irradiação, para os eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 em solução aquosa contendo o hormônio (b).

6.3.2. Investigação da atividade fotocatalítica dos eletrodos TiO_2 e TiO_2/WO_3 na degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol

Os eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 foram empregados para tratar soluções aquosas de eletrólito suporte contendo 10 mg L^{-1} do hormônio, sob irradiação policromática. Este estudo foi realizado em triplicata por análises de fluorescência e COT; as análises por HPLC, porém, foram realizadas para um único conjunto de experimentos.

Para o sistema de FHE avaliou-se a corrente gerada em solução de eletrólito suporte contendo o hormônio EE2 utilizando os eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 sob irradiação policromática através de medidas de cronoamperometria por 4 h (Fig. 6.8).

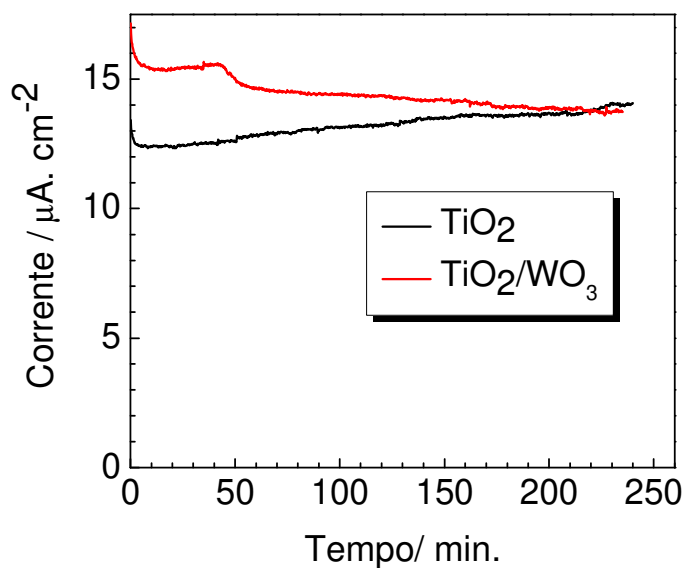


Figura 6.8. Variação da corrente com o tempo para os eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 em solução aquosa contendo 10 mg L^{-1} de hormônio em configuração de FHE (polarização a 0,7 V).

Quando o eletrodo de TiO_2 foi polarizado a 0,7 V em solução aquosa contendo o hormônio, observou-se uma corrente inicial de $13 \mu\text{A cm}^{-2}$, que

aumentou para $14 \mu\text{A cm}^{-2}$ após 4 h de irradiação. O eletrodo de TiO_2/WO_3 sob polarização apresentou inicialmente $17 \mu\text{A cm}^{-2}$ decaindo para um valor constante de $14 \mu\text{A cm}^{-2}$, após 4 h. Estas amostras foram armazenadas e o grau de oxidação foi avaliado, juntamente com os experimentos utilizando o sistema de FH e sem fotocatalisador, por análises de fluorescência, HPLC e COT. Conforme já discutido no Capítulo 5, os baixos valores de corrente observados podem ser atribuídos à baixa concentração do poluente em solução.

Considerando inicialmente as análises por HPLC (Fig. 6.9), para todas as amostras observou-se apenas um único pico no mesmo tempo de retenção que aquele apresentado por uma solução de EE2 não remediada. Mesmo alterando o comprimento de onda do detector, de 280 para 210 nm (Fig. 6.9) não foram identificadas outras espécies. A partir da área dos picos de retenção, estimaram-se valores de concentração remanescente do hormônio nas soluções tratadas por 4 h.

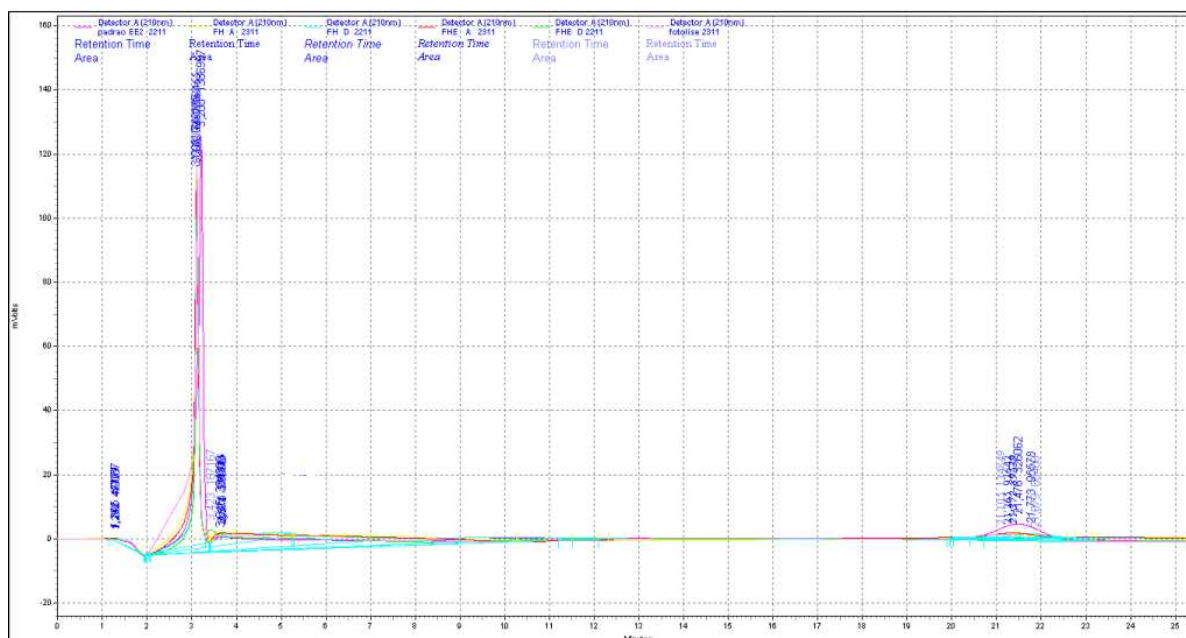


Fig. 6.9. Cromatograma obtido para a solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 17 α -etinilestradiol 10 mg L^{-1} e para as soluções tratadas contendo o hormônio utilizando o eletrodo de TiO_2 e TiO_2/WO_3 nas configurações de FH e FHE.

A Figura 6.10 exibe as porcentagens de remoção do hormônio da solução, utilizando os eletrodos de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 nas configurações de FH e FHE e em uma solução irradiada na ausência de fotocatalisadores, avaliadas por medidas de fluorescência e COT (ambas em triplicata) e HPLC (experimento único).

Na ausência de fotocatalisador, observou-se que as soluções irradiadas apresentaram ca. 90 % da concentração inicial do hormônio, estimada por medidas de HPLC e fluorescência. Em termos de COT, houve um decaimento de apenas 4 % do valor inicial (Fig. 6.10).

Na condição de FH, para o filme de TiO_2 , as medidas de fluorescência e HPLC indicaram a degradação de 38 % e 37 % respectivamente. Porém, houve uma mineralização de apenas 15 % da matéria orgânica presente na solução. Para o filme misto, as medidas de fluorescência indicaram que a presença de WO_3 aumentou a eficiência em 18 %, resultando em 45 % de degradação.

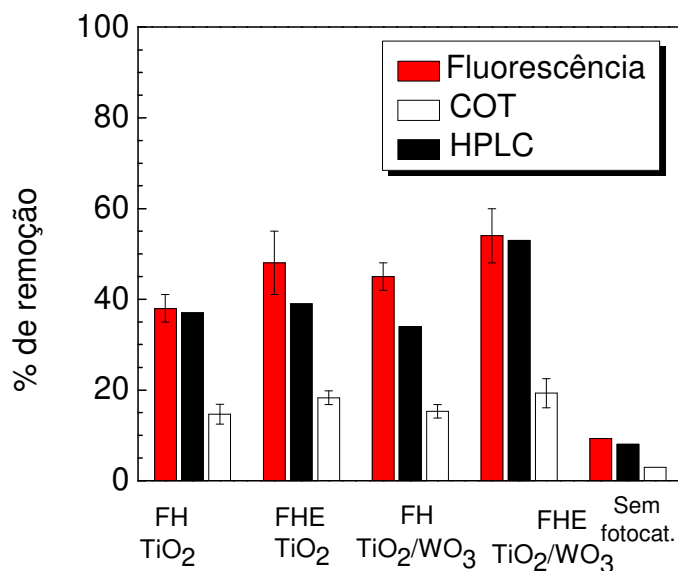


Fig. 6.10. Remediação de solução aquosa contendo inicialmente $C_0 = 34 \mu\text{mol L}^{-1}$ (10 mg L^{-1}) do hormônio EE2 em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação com simulador solar a 29°C na ausência de fotocatalisadores e na presença de eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 nas condições de FH e FHE (CE de Pt aplicação de $0,7 \text{ V}$) analisada pelas técnicas de fluorescência, HPLC e TOC.

De modo geral, para ambos os eletrodos, a condição de FHE resulta em maior desempenho dos fotocatalisadores para a degradação do hormônio. Para o filme de TiO_2 , a aplicação de potencial resultou na remoção de 48 % do hormônio, portanto, um aumento de cerca de 25 % na eficiência. Para o filme misto, a remoção aumentou de 45 % (em FH) para 54 % (FHE), o que resulta em aumento de 20 % na eficiência. Admitindo que somente a molécula íntegra de EE2 seria capaz de se ligar a um receptor estrogênico, a degradação parcial promovida pelos fotocatalisadores pode ser suficiente para reduzir os efeitos provocados por essa substância nos seres vivos.²⁷

As medidas de concentração de COT indicaram grau de mineralização similar para ambos os fotocatalisadores em cada condição, i.e., 15 % em FH e 19 % em FHE. A comparação dos resultados de fluorescência e COT indica, portanto, que houve apenas a oxidação parcial da molécula, resultando em baixo grau de mineralização. Deve ser mencionado, porém, que as concentrações medidas por análises de COT apresentaram um erro relativo de cerca de 20 % devido à baixa sensibilidade do equipamento utilizado para determinar concentrações de poluente abaixo de 10 mg L^{-1} .

As análises por HPLC resultaram em valores inferiores de degradação do hormônio que as análises por fluorescência (Fig. 6.10). Possivelmente, a oxidação parcial da molécula pode gerar subprodutos que já não apresentam o sinal de fluorescência (relacionado à integridade da molécula de EE2), porém, podem apresentar interação semelhante com a coluna cromatográfica o que resulta em um tempo de retenção similar. Na literatura, os produtos intermediários da oxidação do EE2 por ozonização e biodegradação foram identificados apenas por espectroscopia de massa CG/MS e HPLC (EE2 semiquinona) e MS/MS (ácido 3,4-dihidroxi-2,4-dienevalérico e ácido 2,4-dieno-1,6-diólico), respectivamente.^{28,29}

Antes de investigar a cinética de degradação do hormônio avaliou-se, inicialmente, a quantidade de hormônio adsorvido na superfície dos fotocatalisadores, na ausência de irradiação. Para eletrodos de 1 cm² em 5 mL de solução, observou-se que a concentração do hormônio EE2 diminuiu de 10,0 para 9,7 mg L⁻¹ (i.e., de 34 para 33 μ mol L⁻¹) após 15 minutos em contato com o filme de TiO₂ e para 9,5 mg L⁻¹ (32 μ mol L⁻¹) para o filme misto de TiO₂/WO₃, o que corresponde à adsorção de 5 e 8 nmol de EE2 respectivamente. Como o filme misto apresentou maior quantidade de fotocatalisador imobilizado por unidade de área que o de TiO₂, 1,5 mg cm² e 1,0 mg cm², apresentou também maior adsorção do EE2, apesar das análises de BET das amostras em pó indicarem menor área de superfície (42 e 50 m² g⁻¹, para amostras de TiO₂/WO₃ e de TiO₂, respectivamente). A quantidade de EE2 adsorvida (no escuro) é significativa ao considerar a concentração de EE2 remanescente na solução nos primeiros 15 min sob irradiação; para intervalos maiores de tempo, porém, este valor não é relevante.

A velocidade de decomposição do hormônio 17 α -etinilestradiol foi investigada determinando-se o valor da concentração de EE2 e COT para amostras submetidas a diferentes intervalos de tempo de irradiação entre 15 min e 4 h (Fig. 6.11).

Inicialmente nos primeiros 60 min, observou-se um decaimento linear da concentração de EE2 (Fig. 6.11a) que foi reduzida de 34 para 26,1 e 24,7 μ mol L⁻¹ (remoção de 23 e 27 %), nas configurações de FH e FHE, respectivamente, para o eletrodo de TiO₂. O eletrodo misto apresentou melhor desempenho; as concentrações remanescentes foram 24,1 e 22,3 μ mol L⁻¹, o que equivale a degradações de 29 e 33 % nas condições FH e FHE, respectivamente, no mesmo intervalo de tempo.

Como esperado, a eficiência do fotocatalisador TiO_2/WO_3 na configuração de FH para degradação do hormônio foi maior, possivelmente devido à influência do WO_3 , o que representou um aumento de cerca de 25 % no decaimento da concentração do hormônio nos primeiros 60 min comparado ao obtido com o TiO_2 . Por outro lado, a aplicação de um potencial de 0,7 V apresentou mesma contribuição para ambos os eletrodos, TiO_2 (17 % em relação ao FH) e TiO_2/WO_3 (14 %), embora os valores absolutos de degradação sejam maiores utilizando o filme misto. Estes resultados demonstram que a presença de WO_3 favorece a atividade fotocatalítica para degradação do hormônio.

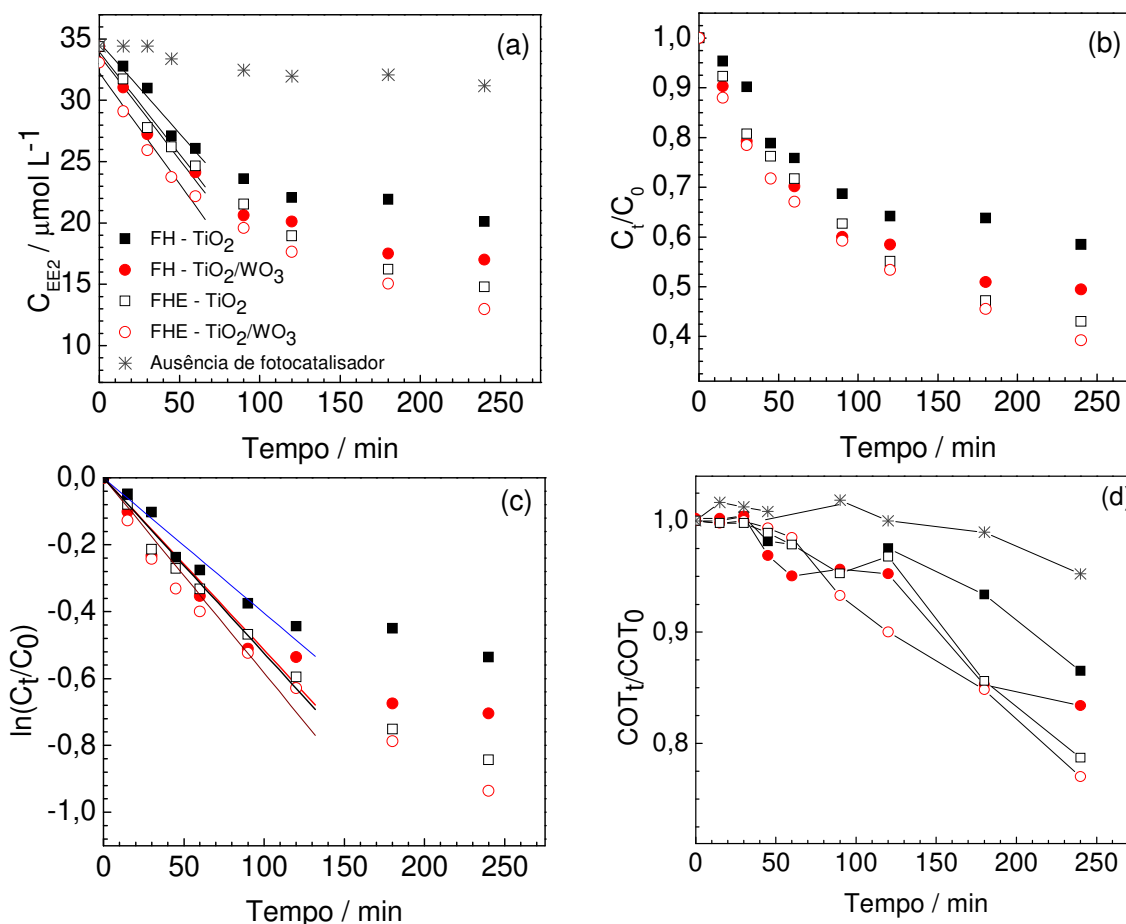


Fig. 6.11. Remediação de solução aquosa contendo 10 mg L^{-1} ($34 \mu\text{mol L}^{-1}$) de hormônio EE2 com eletrodos de TiO_2 e de TiO_2/WO_3 . (a) Variação da concentração da remanescente, (b) decaimento da concentração relativa (C_t/C_0), (c) logaritmo da concentração relativa $\ln(C_t/C_0)$ (d) variação da concentração relativa de carbono orgânico total (COT_t/COT_0).

Considerando, porém, a variação da concentração relativa de COT (Fig. 6.11d), que está relacionada à degradação completa do hormônio, observa-se um decaimento menos pronunciado que aquele observado nas análises de fluorescência. A concentração de COT permanece praticamente inalterada na primeira hora de tratamento e, após 4 h, nas condições FH e FHE, indica que o TiO_2 promoveu mineralização de 13 e 21 % e, para o filme misto, 16 e 23 %, respectivamente.

Na ausência de fotocatalisador, a concentração remanescente de EE2 após 4 h sob irradiação sob irradiação foi determinada em $31,1 \mu\text{mol L}^{-1}$, ou seja 9 % de degradação; medidas de COT revelaram mineralização de 5 %. O valor obtido é semelhante ao descrito por Liu et al.³⁰, os quais relataram cerca de 10 % após remediar por 4 h uma solução contendo 10 mg L^{-1} de EE2 em $\text{pH} = 6,0$ utilizando irradiação proveniente de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (250 W).

Provavelmente, a degradação de EE2 ocorre por um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, cujo modelo descreve processos que ocorrem em superfícies sólidas, como já foi observado no Grupo para degradação de fenol com eletrodos de TiO_2 nas condições de FH e FHE.³¹ Esta hipótese poderia ser confirmado realizando experimentos com diferentes valores de concentração inicial de EE2; porém, como o EE2 é muito pouco solúvel em água, não foi possível realizar os experimentos com concentrações superiores à utilizada (10 mg L^{-1}) e, em concentrações mais baixas, as análises para detecção, por exemplo do COT, também seriam inviáveis.

Nos primeiros 120 min, os resultados podem ser ajustados para uma cinética de pseudo primeira-ordem (Fig. 6.11c), comportamento frequentemente observado em processos que envolvem fotocatalise heterogênea, atribuída à provável elevada e constante concentração de radicais hidroxila na interface fotocatalisador|solução.

A linearidade não é observada a partir de 180 min sob irradiação, provavelmente porque a concentração remanescente do poluente na solução já é muito baixa. Para as configurações de FH e FHE utilizando o TiO_2 , os valores de k_{ap} correspondem a $4,0 \times 10^{-3}$ e $5,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Valores maiores de k_{ap} foram obtidos utilizando o filme de TiO_2/WO_3 , $5,2 \times 10^{-3}$ e $5,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente, nas configurações de FH e FHE.

A literatura apresenta diversos estudos referentes à degradação fotocatalítica de hormônios, muitos deles apresentando peculiaridades quanto à taxa de remoção. Por exemplo, Feng et al.³² trataram 100 mL de soluções de EE2 em Na_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando um eletrodo de Ti/SnO_2 ($2 \times 3 \text{ cm}^2$) sob aplicação de uma corrente constante de 10 mA cm^{-2} e agitação magnética. Para uma solução contendo inicialmente $C_0 = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$, observaram remoção de 95 % após 30 min (concentração final de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$) e, para $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, remoção de 89 % após 120 min (concentração remanescente de $1,1 \text{ mg L}^{-1}$). Valores bastante satisfatórios foram obtidos por Tanizaki et al.,¹⁶ que utilizaram TiO_2 imobilizado em grânulos de quartzo em um reator em fluxo, sob irradiação de $1,4 \text{ mW cm}^2$ e 359 nm para tratar 1 L de solução de EE2 $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Eles obtiveram uma k_{ap} de $0,05 \text{ min}^{-1}$ (3 h^{-1}) e após 30 min a concentração do hormônio foi reduzida a 10 % de seu valor inicial.

Puma et al.³ estudaram a influência de radiação UVA e UVC no processo fotocatalítico usando TiO_2 $0,4 \text{ kg m}^{-3}$ para tratar 2 L de solução com 100 mg L^{-1} de EE2 dissolvida em acetonitrila. Eles observaram que 25 e 60 % de EE2 foram removidos usando radiação UVA e UVC, respectivamente, após 180 min a 24°C . Os autores discutiram a cinética de remoção utilizando gráficos de logaritmo natural em função do tempo. As curvas apresentaram variação do coeficiente angular durante o período de tratamento das amostras, resultado que pode estar relacionado à influência do transporte de massa na etapa determinante da

velocidade do processo de degradação do hormônio. Como a velocidade da reação pode ser influenciada pela difusão do hormônio até a superfície do fotocatalisador, se a concentração de EE2 se tornar muito baixa, não será possível avaliar com precisão a cinética da reação.³³

Coleman et al.⁹ também utilizaram radiação UVA (lâmpada de Hg 125 W Philips) para tratar uma solução de EE2 $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Nesta condição, os autores observaram uma k_{ap} de $0,035 \text{ min}^{-1}$, enquanto que utilizando TiO_2 imobilizado em liga de titânio a velocidade de degradação aumentou para $0,086 \text{ min}^{-1}$. O efeito da radiação também foi estudado por Liu et al.³⁴ Eles observaram que a radiação UV (lâmpada de desinfecção de $\lambda = 254 \text{ nm}$ e 30 W) foi mais eficiente na degradação de EE2, cerca de 90 % após 10 min, do que a radiação proveniente de uma lâmpada de Hg ($\lambda = 365 \text{ nm}$ e 125 W), cuja eficiência foi quase nula, embora os autores não revelem qual a concentração utilizada neste experimento. Utilizando praticamente a mesma configuração, Kralchevska et al.³⁵ Investigaram a remediação de 250 mL de uma solução de EE2 $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ em acetonitrila; para radiação de $\lambda = 365$ e 254 nm obtiveram respectivamente a degradação de 80 e 92 %. Por outro lado, Fonseca et al.⁷ observaram que, sob irradiação solar direta ($5,4 \text{ kW/m}^2/\text{dia}$) a concentração do hormônio, inicialmente de 10 mg L^{-1} , foi reduzida a 20 % em 120 dias. Conclui-se desta forma que a fotólise do hormônio depende da radiação utilizada (intensidade e λ). Portanto, a radiação utilizada neste estudo proveniente de uma lâmpada de vapor metálico Sylvania 400 W, pouco contribui para a degradação do hormônio sem a presença dos fotocatalisadores de TiO_2 e TiO_2/WO_3 .

De modo geral, os estudos referentes à degradação de EE2 relatados na literatura apresentam resultados discrepantes, que podem ser atribuídos aos diferentes tipos de processos utilizados e dependem do tipo de fotocatalisador, do

volume da solução, do pH, temperatura, entre outros fatores, o que dificulta a comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

Atualmente, a incineração consiste no principal método para eliminação de soluções contendo estes hormônios nos resíduos da sua fabricação, bem como provenientes de medicamentos com prazo de validade vencido. A fotocátalise heterogênea poderia ser uma tecnologia interessante, porém, no levantamento bibliográfico realizado, foi encontrado um único relato referente a esta questão. Nasuhoglu et al.³⁶ investigaram o tratamento do efluente proveniente da produção de contraceptivos orais da empresa WYETH em St. Lauren, no Canadá, que continha EE2, levonorgestrel e uma alta concentração de matéria orgânica. Os estudos foram realizados com soluções diluídas do efluente, utilizando um reator cilíndrico de pyrex (2 L) contendo $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 sob irradiação UVC, e revelaram que a presença de TiO_2 favorece a degradação destes fármacos, o que foi atribuído à presença de radicais hidroxila.

Por fim, seria ainda possível discutir o consumo de energia para o tratamento de poluentes em solução aquosa. No sistema de FHE utilizado neste trabalho, utilizou-se uma lâmpada de vapor metálico de 400 W para irradiar o eletrodo fotocatalisador (1 cm^2), polarizado a 0,7 V, em uma célula eletroquímica na qual foram tratados 5 mL de solução aquosa contendo 10 mg L^{-1} de estradiol. Nestas condições, para remoção de ca. 55 % do hormônio (com 20 % de remoção de COT), circulou no sistema uma corrente média de $15 \mu\text{A cm}^{-2}$; portanto, em 4 h, o consumo energético necessário para polarização do eletrodo corresponde a $4,2 \times 10^{-5} \text{ W h}$. Utilizando células eletroquímicas com maior capacidade* (35 cm^2 de área ativa) é possível tratar 125 mL de solução em cada célula, com a mesma

* Os experimentos realizados com uma célula de maior capacidade para remediar uma solução contendo fenol estão descritos no Apêndice.

eficiência; portanto, o consumo energético para tratar um litro de solução corresponde a $8,4 \times 10^{-2} \text{ Wh L}^{-1}$. Em cada câmara de irradiação é possível acomodar duas células de maior capacidade; assim, para tratar um litro de solução por 4 h, seriam necessárias quatro lâmpadas e o consumo energético referente à irradiação corresponde então a $6,4 \text{ kW h L}^{-1}$, valor que praticamente corresponde ao consumo energético total para este sistema FHE. Este valor é da mesma ordem de grandeza que o consumo médio de energia em plantas de incineração, nas quais a destruição completa da solução contendo os poluentes envolve ca. $9,4 \text{ MJ kg}^{-1}$ ($2,6 \text{ kW h kg}^{-1}$).^{37,38} Porém, utilizando como fonte de radiação a luz solar, a remediação de soluções aquosas contendo poluentes pelo processo de FHE utilizando eletrodos porosos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 seria economicamente viável. No entanto, o sistema necessita ser aperfeiçoado para garantir o aumento da sua capacidade para escala industrial, além de outros fatores que incluem os gastos envolvidos na fabricação do sistema, sua manutenção e durabilidade.

6.4. CONCLUSÃO

A atividade fotocatalítica dos eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 para degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol foi avaliada utilizando soluções aquosas com concentração inicial de 10 mg L^{-1} em eletrólito suporte.

Na ausência de irradiação, medidas de fluorescência molecular revelaram que os eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 apresentaram adsorção de 5 e 8 nmol de hormônio, respectivamente. A quantidade de EE2 adsorvida (no escuro) é significativa ao considerar a concentração de EE2 remanescente na solução nos primeiros 15 minutos sob irradiação.

Após 4 h sob irradiação policromática e em condição de FH, o filme de TiO_2 apresentou oxidação de 38 % do hormônio; maior remoção do composto foi obtida

com o eletrodo de TiO_2/WO_3 , 45 %. Por outro lado, as medidas da concentração de carbono orgânico total revelaram baixo valor de mineralização para ambos os eletrodos, 15 %.

A aplicação de um potencial de 0,7 V promoveu um aumento da atividade fotocatalítica de aproximadamente 25 e 20 % a mais do que na condição FH, para os eletrodos de TiO_2 e TiO_2/WO_3 , respectivamente. Porém, a mineralização ainda continuou baixa, somente 19 %.

As medidas de HPLC, realizadas nos comprimentos de onda de 210 e 280 nm, não revelaram a presença de intermediários de reação. Estas medidas apresentaram valores de degradação do hormônio ligeiramente menores que as reveladas pela fluorescência. Possivelmente, a oxidação parcial da molécula pode gerar subprodutos que já não apresentam o sinal de fluorescência (relacionado à integridade da molécula de EE2), porém podem apresentar interação semelhante com a coluna cromatográfica, o que resulta em um tempo de retenção similar.

A velocidade de degradação do hormônio mudou consideravelmente no decorrer de 4 h de tratamento. Nos 120 primeiros minutos de reação, a degradação do hormônio seguiu uma cinética de pseudo primeira ordem. Na condição de FH, os filmes de TiO_2 e TiO_2/WO_3 apresentaram k_{ap} de $4,0 \times 10^{-3}$ e $5,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Como esperado, valores mais elevados foram obtidos em condição de FHE; nesta configuração o eletrodo de TiO_2 apresentou k_{ap} de $5,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ enquanto que o eletrodo de TiO_2/WO_3 $5,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Nos outros 120 min seguintes, observou-se uma diminuição na velocidade de reação que pode ser relacionada à baixa concentração remanescente do hormônio em solução.

De modo geral, observou-se baixa mineralização do hormônio no decorrer de 4 h revelando que o tratamento para remoção de EE2 em solução aquosa utilizando

estes eletrodos promoveu apenas uma oxidação parcial do poluente. Conclui-se que o eletrodo de TiO_2/WO_3 apresentou maior eficiência na degradação do hormônio do que o de TiO_2 , possivelmente devido uma maior separação das cargas, e^-/h^+ , sob irradiação bem como um maior aproveitamento da radiação visível.

6.5. Referências bibliográficas

-
- ¹ Snyder, S. A.; Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Sedlak, D. L.; “Pharmaceutical, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry”. *Environ. Eng. Sci.*, 20 (2003) 449-469.
- ² Combalbert, S.; Hernandez-Raquet, G.; “Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure”. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 86 (2010) 1671-1692.
- ³ Puma, G. L.; Puddu, V.; Tsang, H. K.; Gora, A.; Toepfer, B.; “Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption”. *Appl. Catal. B*, 99 (2010) 388-397.
- ⁴ Kethan, S. K.; Collins, T.; “Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to Green Chemistry”. *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2319-2364.
- ⁵ Roepke, T. A.; Snyder, M. J.; Cherr, G. N.; “Estradiol and endocrine disrupting compounds adversely affect development of sea urchin embryos at environmentally relevant concentrations”. *Aquat. Toxicol.*, 71 (2005) 155-173.
- ⁶ Feng, Y.; Wang, C.; Liu, J.; Zhang, Z.; “Electrochemical degradation of 17- α -ethynylestradiol (EE2) and estrogenic activity changes”. *J. Environ. Monit.*, 12 (2010) 404-408.
- ⁷ Fonseca, A. P.; Lima, D. L. D.; Esteves, V. I.; “Degradation by solar radiation of estrogenic hormones monitored by UV-Visible spectroscopy and capillary electrophoresis”. *Water Air Soil Pollut.*, 215 (2011) 441-447.
- ⁸ Froehner, S.; Machado, K. S.; Stefen, E.; Nolasco, M.; “Occurrence of sexual hormones in sediments of mangrove in Brazil”. *Water Air Soil Pollut.*, 219 (2011) 591-599.
- ⁹ Coleman, H. M.; Routledge, E. J.; Sumpter, J. P.; Eggins, B. R.; Byrne, J. A.; “Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilized titanium dioxide catalyst”. *Water Res.*, 38 (2004) 3233-3240.
- ¹⁰ Ying, G. G.; Kookana, R. S.; Ru, Y. J.; “Occurrence and fate of hormone steroids in the environment”. *Environ. Int.*, 28 (2002) 545-551.
- ¹¹ Kuster, M.; Azevedo, D. A.; López de Alda, M. J.; Aquino Neto, F. R.; Barceló, D.; “Analysis of phytoestrogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil)”. *Environ. Int.*, 35 (2009) 997-1003.
- ¹² Montagner, C. C.; Jardim, W. F.; “Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil)”. *J. Braz. Chem. Soc.*, 22 (2011) 1452-146.

-
- ¹³ Clouzot, L.; Marrot, B.; Doumenq, P.; Roche, N.; “17 alpha-ethinylestradiol: An endocrine disrupter of great concern. Analytical methods and removal processes applied to water purification”. *Environ. Prog.*, 27 (2008) 383-396.
- ¹⁴ Barber, L. B.; Keefe, S. H.; Leblanc, D. R.; Bradley, P. M.; Chapelle, F. H.; Meyer, M. T.; Loftin, K. A.; Kolpin, D. W.; Rubio, F.; “Fate of sulfamethoxazole, 4-nonylphenol, and 17 β -estradiol in groundwater contaminated by wastewater treatment plant effluent”. *Environ. Sci. Technol.*, 43 (2009) 4843-4850.
- ¹⁵ Liu, B.; Wu, F.; Deng, N.S.; “UV-light induced photodegradation of 17 alpha-ethynylestradiol in aqueous solutions”. *J. Haz. Mater.*, 98 (2003) 311-316.
- ¹⁶ Tanizaki, T.; Kadokami, K.; Shinohara, R.; “Catalytic photodegradation of endocrine disrupting chemicals using titanium dioxide photoconductor thin films”. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 68 (2002) 732-739.
- ¹⁷ Zhang, X.; Chen, P.; Wu, F.; Deng, N.; Liu, J.; Fang, T.; “Degradation of 17 α -ethinylestradiol in aqueous solution by ozonation”. *J. Hazard. Mater. B*, 133 (2006) 291-298.
- ¹⁸ Anik, M.; Cansizoglu, T.; “Dissolution kinetic of WO₃ in acidic solutions”. *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 603-608.
- ¹⁹ Li, X. Z.; Li, F. B.; Yang, C. L.; Ge, W. K.; “Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation”. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 141 (2001) 209-217.
- ²⁰ Clara, M.; Strenn, B.; Sarasevic, E.; Kreuzinger, N.; “Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge”. *Chemosphere*, 56 (2004) 843-851.
- ²¹ Di Paola, A.; García-López, E.; Marci, G.; Martín, C.; Palmisano, L.; Rives, V.; Venezia, A. M.; “Surface characterisation of metal ions loaded TiO₂ photocatalysts: structure-activity relationship”. *Appl. Catal., B*, 48 (2004) 223-233.
- ²² Bila, D. M.; “Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 β -estradiol pelo processo de ozonização”. Tese de Doutorado, UFRJ/COPPE, 2005.
- ²³ Moriyama, K.; Matsufuji, H.; Chino, M.; Takeda, M.; “Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol”. *Chemosphere*, 55 (2004) 839-847.
- ²⁴ Jafari, A. J.; Abasabad, R. P.; Salehzadeh, A.; “Endocrine disrupting contaminants in water resources and sewage in Hamadan City of Iran”. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 6 (2009) 89-96.
- ²⁵ Vega, D.; Agui, L.; Gonzalez-Cortes, A.; Yanes-Seden, P.; Pingarrón, J. M.; “Electrochemical detection of phenolic estrogenic compounds at carbon nanotube-modified electrodes”. *Talanta*, 71 (2007) 1031-1038.
- ²⁶ Rokhina, E. V.; Suri, R. P. S.; “Application of density functional theory (DFT) to study the properties and degradation of natural estrogen hormones with chemical oxidizers”. *Sci. Total Environ.*, 417-418 (2012) 280-290.
- ²⁷ Ohko, Y.; Iuchi, K.; Niwa, C.; Tatsuma, T.; Nakashima, T.; Iguchi, T.; Kubota, Y.; Fujishima, A.; “17 β -estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as means of reducing estrogenic activity”. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 4175-4181.
- ²⁸ Zhang, X.; Chen, P.; Wu, F.; Deng, N.; Liu, J.; Fang, T.; “Degradation of 17 α -ethinylestradiol in aqueous solution by ozonation.” *J. Haz. Mater. B*, 133, 291-298 (2006).

- ²⁹ Haiyan, R., Shulan, J., Ahmad, N., Dao, W. and Chengwu, C., "Degradation characteristics and metabolic pathway of 17 α -ethynilestradiol by *Sphingobacterium* sp. JCR5." *Chemosphere* 66, 340-346 (2007).
- ³⁰ Liu, B.; Wu, F.; Deng, N. S.; "Photodegradation of 17 α -ethynilestradiol in aqueous solution exposed to a high-pressure mercury lamp (250 W)". *Environ. Pollut.*, 126 (2003) 393-398.
- ³¹ Oliveira, H. G.; Nery, D. C.; Longo, C.; "Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes". *App. Catal. B: Environmental*, 93 (2010) 205-211.
- ³² Feng, Y.; Wang, C; Liu, J.; Zhang, Z.; "Electrochemical degradation of 17-alpha-ethylestradiol (EE2) and estrogenic activity changes". *J. Environ. Monit.*, 12 (2010) 404-408.
- ³³ Fukunaga, M. T.; Guimarães, J. R.; Bertazzoli, R.; "Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode". *Chem. Eng. J.*, 136 (2008) 236-241.
- ³⁴ Liu, B.; Wu, F.; Deng, N.; "UV-light induced photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in aqueous solutions". *J. Haz. Mater. B*, 98 (2003) 311-316.
- ³⁵ Kralchevska, R.; Milanova, M.; Bistan, M.; Pintar, A.; Todorovsky, D.; "The photocatalytic degradation of 17 α -ethynylestradiol by pure and carbon nanotubes modified TiO₂ under UVC illumination". *Cent. Eur. J. Chem.*, 10 (2012) 1137-1148.
- ³⁶ Nasuhoglu, D.; Berk, D.; Yargeau, V.; "Photocatalytic removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UVC radiation". *Chem. Eng. J.*, 185-186 (2012) 52-60.
- ³⁷ Granatstein, D. L.; Sano, H.; "Case Study, Toshima Incineration Plant Tokyo, Japan". IEA Bioenergy Task 23, 2000.
- ³⁸ Brink, K.; Poulsen, T. G.; Skov, H.; "Energy and greenhouse gas balance for solid waste incineration plant: a case study". *Waste Manage. Res.*, 29 (2011) 13-19.

CAPÍTULO 7

PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÃO

Este trabalho foi desenvolvido com a motivação de investigar eletrodos de fotocatalisadores que apresentassem maior aproveitamento da radiação visível para aplicação na remediação de soluções aquosas contendo o corante Rodamina 6G e o hormônio 17 α -etinilestradiol.

A caracterização de amostras em pó dos fotocatalisadores, após o tratamento térmico (450°C, 30 min) revelou que o TiO₂ (Degussa P25®), é constituído pelas fases cristalinas anatase e rutilo; para o TiO₂/WO₃ identificaram-se também as fases triclinica e hexagonal do WO₃ (identificadas também por espectroscopia Raman para os filmes contendo WO₃). As amostras em pó foram identificadas como mesoporosas, com área superficial de 50 e 42 m²g⁻¹ para o TiO₂ e TiO₂/WO₃, respectivamente. As análises de espectroscopia de reflectância difusa revelaram que a amostra de TiO₂/WO₃ apresentou absorção de radiação em comprimento de onda intermediário entre o TiO₂ (~390 nm) e o WO₃ (~480 nm). Os valores de E_{bg} estimados através da função Kubelka-Munk foram 3,1 e 2,6 eV para as amostras de TiO₂ e WO₃, respectivamente.

Depositararam-se filmes porosos de TiO₂, WO₃, bicamada WO₃-TiO₂ e TiO₂/WO₃ misto sobre eletrodos de vidro-FTO a partir de suspensões contendo os precursores, seguido por tratamento térmico. Análises por microscopia eletrônica de varredura revelaram que o filme de WO₃, constituído de partículas no formato de flocos (diâmetro de 0,1 a 1 μ m), apresentava falhas e irregularidades na superfície; nos filmes de TiO₂ e TiO₂/WO₃, com espessura de aproximadamente 4,5 μ m, observaram-se aglomerados de partículas esféricas (50-200 nm). O filme de bicamada WO₃-TiO₂ apresentou topologia similar ao filme de TiO₂. Análises por EDS indicaram que os elementos W, Ti e O estavam uniformemente distribuídos na superfície do filme de TiO₂/WO₃.

As propriedades eletroquímicas foram caracterizadas na ausência de irradiação e sob irradiação policromática em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Os eletrodos apresentaram valores negativos de fotopotencial e positivos de fotocorrente, característica de eletrodos semicondutores do tipo-n. Contudo, as medidas de IPCE revelaram baixa eficiência na conversão de fótons em fotocorrente. A partir dos valores de potenciais de bandas planas construiu-se um diagrama de energia da interface eletrodo|solução, no qual as bordas das bandas de condução e valência foram estimadas em $-4,4 \text{ eV}$ e $-7,5 \text{ eV}$ para o TiO_2 e $-5,0 \text{ eV}$ e $-7,6 \text{ eV}$ para o WO_3 . Portanto, as posições relativas destes níveis de energia favorecem a separação das cargas fotogeradas nos filmes de bicamada e misto; os elétrons podem ser transferidos para a BC do WO_3 , enquanto que os buracos são transferidos para a BV do TiO_2 .

Os eletrodos foram utilizados para remediação de soluções aquosas de eletrólito suporte contendo o corante Rodamina 6G ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$) ou o hormônio 17α -etinilestradiol ($34 \mu\text{mol L}^{-1}$). No diagrama de energia para as interfaces eletrodo|solução, as posições relativas do HOMO e LUMO dos poluentes foram determinadas a partir de voltametrias cíclicas e espectroscopia de absorção UV-Vis em $-5,6$ e $-3,2 \text{ eV}$ para o corante e em $-5,5$ e 0 eV para o hormônio; comparados aos valores de BV e BC do TiO_2 e WO_3 , sugerem que ambos os compostos podem ser diretamente oxidados por estes fotocatalisadores. Nos estudos realizados, a diminuição da concentração de Carbono Orgânico Total permitiu comprovar que tanto o corante quanto o hormônio são oxidados na superfície dos fotocatalisadores sob irradiação policromática, tanto nas condições de fotocatalise heterogênea (FH) como no processo de FH eletroquimicamente assistido (FHE) pela aplicação de $0,7 \text{ V}$. Na ausência de fotocatalisadores, porém, a concentração dos poluentes nas soluções irradiadas permaneceu inalterada, sugerindo que não são degradados por fotólise.

Para ambos os poluentes, a velocidade de degradação mudou consideravelmente no decorrer do tratamento (total de 6 h para a remediação do corante e 4 h para o hormônio). De modo geral, observou-se uma cinética de pseudo-primeira ordem com constantes de velocidade aparente da ordem de 10^{-3} min^{-1} nos primeiros 120 min de reação para o 17 α -etinilestradiol e nos 180 min iniciais para a Rodamina 6G; posteriormente, a velocidade de reação diminuiu. A oxidação de compostos orgânicos por FH freqüentemente apresenta cinética de primeira ordem, dependendo apenas da concentração do poluente devido à elevada concentração de radicais $\bullet\text{OH}$ na superfície do semiconductor irradiado. No entanto, os radicais $\bullet\text{OH}$ apresentam tempo de vida curto e, se a concentração do poluente for muito baixa, o processo dependerá também da difusão das moléculas do composto orgânico até a superfície do fotocatalisador. Como estes experimentos foram realizados com soluções bastante diluídas, e as concentrações diminuíram ainda mais no decorrer do tratamento, as velocidades das reações também diminuíram no decorrer do tempo.

De modo geral, os estudos realizados revelaram maior atividade fotocatalítica para os eletrodos contendo WO_3 . Após 4 h sob irradiação policromática, o eletrodo TiO_2/WO_3 misto promoveu a remoção de 45 % do hormônio na condição FH e 54 % na configuração para FHE, enquanto que o eletrodo de TiO_2 removeu 38 % e 48 % nas mesmas condições. Para as soluções contendo o corante, tanto em FH como em FHE, observou-se 67 % de degradação após 6 h de tratamento com o eletrodo de bicamada $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (62 % utilizando o eletrodo de TiO_2). A presença do WO_3 promove um maior aproveitamento da radiação visível e a minimização da recombinação das cargas fotogeradas, resultando em maior eficiência fotocatalítica para oxidação destes poluentes orgânicos dissolvidos em solução aquosa.

CAPÍTULO 8

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para prosseguimento dos estudos realizados neste trabalho incluem a investigação mais detalhada de diversos parâmetros que podem aumentar a eficiência e/ou aperfeiçoar o fotocatalisador e o sistema de purificação de água:

- Aperfeiçoamento do fotocatalisador, investigando uma metodologia de preparação que permita maior controle da morfologia dos filmes de óxidos que resulte na produção de nanopartículas uniformemente distribuídas na superfície do substrato (como por exemplo, o método sol-gel, ou deposição eletroquímica);
- Aprimoramento do sistema de tratamento de água, utilizando solução em fluxo, e dimensionamento dos parâmetros envolvidos no processo, tais como área ativa do fotoeletrodo e volume da solução tratada, visando o aumento de escala do sistema para possibilitar sua aplicação no tratamento de efluentes;
- Investigação de uma fonte de energia que possa suprir a demanda de tratamento de poluentes em um sistema de maior capacidade de tratamento, por exemplo, um módulo de células solares;
- Utilização de um composto orgânico simples, como o fenol, para avaliação da atividade fotocatalítica do fotoanodo e do sistema de maior capacidade.

Apêndice

AUMENTO DA CAPACIDADE DO SISTEMA DE PURIFICAÇÃO DE ÁGUA

No Mestrado desenvolveu-se um sistema de purificação de água que apresentou excelente desempenho para degradar fenol dissolvido em água. O sistema utilizado para remediar 10 mL de solução aquosa era constituído por eletrodos de TiO_2 de 9 cm^2 , contra-eletródo (CE) de Pt conectados externamente a células solares. Os fotoeletrodos foram preparados a partir de uma suspensão contendo o polímero polietilenoglicol (PEG, $M_w 20000 \text{ g mol}^{-1}$) e partículas de TiO_2 com diâmetro de ca. 25 nm (HPW 25-R, HPW Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd.), seguido de tratamento térmico. Para tornar o processo eletroquimicamente assistido, utilizaram-se células solares de TiO_2 /corante ou células fotovoltaicas de Si, obtidas de calculadoras de bolso. O sistema foi utilizado para remediar soluções aquosas contendo 50 mg L^{-1} de fenol em $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. As medidas de degradação do poluente, estimadas por determinação do COT, indicaram remoção de 78 % do fenol após 3 h sob irradiação; após 6 h, o poluente foi quase completamente degradado.

Este Apêndice apresenta os principais resultados obtidos no início do Doutorado, a partir de estudos que visavam aumentar a capacidade e aplicabilidade deste sistema de purificação de água. Com a colaboração de estudantes de Iniciação Científica investigou-se a separação dos compartimentos anódico e catódico e o tratamento de um volume maior de solução de poluente utilizando um sistema em fluxo.

A.1. Avaliação do sistema de purificação de água utilizando compartimentos separados

Inicialmente foi realizado um estudo para avaliar o efeito da separação dos compartimentos na degradação de fenol, utilizando soluções contendo 50 mg L^{-1} do

poluente ($5,32 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de COT). No compartimento anódico, utilizou-se o fotoeletrodo de vidro-FTO|TiO₂ de 9 cm^2 . No compartimento catódico, inicialmente foi usado um CE de Pt em solução de eletrólito suporte. Os compartimentos foram conectados por ponte salina (tubo em forma de “U”, com vidro sinterizado nas extremidades, contendo solução de Na₂SO₄ saturada). Externamente, os eletrodos foram conectados a uma célula solar de silício (proveniente de uma mini-calculadora Truly, com $I_{SC} = 0,30 \text{ mA}$ e $V_{OC} = 3,2 \text{ V}$). Após 4 h sob irradiação com o simulador solar, avaliou-se a variação da concentração de COT (ΔCOT) e a porcentagem de mineralização das soluções remediadas. As medidas revelaram que o sistema de compartimentos separados apresentou quase a mesma eficiência que o de compartimento único. Investigou-se então a substituição da Pt por cobre e obtiveram-se resultados similares. Os resultados obtidos nestes experimentos estão representados na Tabela A.1, que inclui também as correntes de curto circuito e V_{OC} dos sistemas utilizados.

Tabela A.1. Remediação de 10 mL de solução aquosa contendo inicialmente 50 mg L^{-1} de fenol em sistema eletroquímico de 1 ou 2 compartimentos, com fotoeletrodo de TiO₂ irradiado e CE de Pt ou cobre conectados externamente a uma célula solar (configuração FHE), após 4 h de tratamento.

Sistema	Cátodo	V_{oc} / V	I / mA	$\Delta\text{COT} / \mu\text{mols}$	% mineralização
Sistema de compartimento único	Platina	3,54	0,26	1,76	55
	Cobre	3,56	0,44	1,60	50
Sistema de dois compartimentos separados por ponte salina	Platina	3,68	0,38	1,41	44
	Cobre	3,40	0,33	1,76	55

A comparação dos resultados revelou que a separação dos compartimentos com utilização da ponte salina resultou em valores aproximadamente similares de

corrente de curto circuito, V_{OC} e grau de mineralização de fenol (variação ao redor de 10 %). Conclui-se, então, que a separação dos compartimentos não alterou significativamente o desempenho do sistema na degradação de fenol.

Como a separação dos compartimentos e o uso de CE de cobre foram bem sucedidos, investigou-se a degradação de fenol no compartimento anódico com simultânea deposição de íons cobre no compartimento catódico (contendo solução $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4). A Fig. A1 apresenta as medidas de cronoamperometria efetuadas com auxílio de um multímetro conectado em série para um sistema conectado ou não à célula solar.

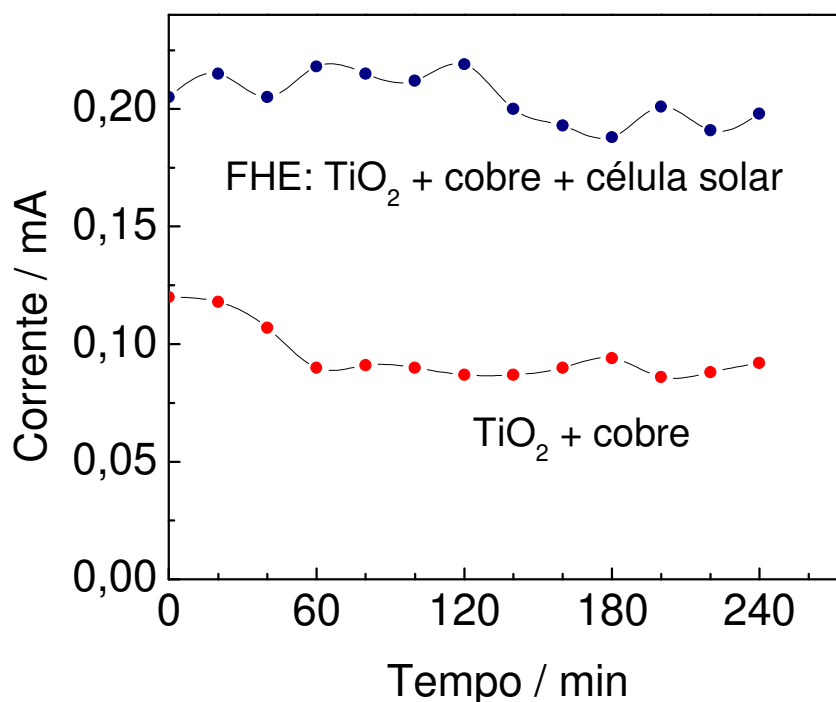


Fig. A1. Efeito da conexão de uma célula solar na variação da corrente no decorrer do tempo para o sistema de purificação de água de compartimentos separados. Compartimento anódico: eletrodo de TiO_2 (9 cm^2) irradiado e 10 mL de solução aquosa contendo fenol. Compartimento catódico: CE de cobre em 10 mL de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de cobre.

Observou-se que a conexão a uma célula solar permitiu um maior fluxo de elétrons pelo sistema resultando em corrente cerca de 2 vezes maior que a do

sistema sem conexão com a célula solar. No sistema FHE, ao final de 4 h de tratamento, observou-se a mineralização de 55 % do poluente; não levando em consideração os possíveis intermediários de reação (oxidação parcial), este valor equivale a 2,9 μmol de fenol. Para avaliar a quantidade de cobre reduzida no compartimento catódico, realizou-se a pesagem do CE antes e após o experimento e concluiu-se que a massa de cobre depositada correspondeu a 1,30 mg.

Considerando que a completa oxidação de 1 mol de fenol envolva a transferência de 28 elétrons, considerando o fluxo de uma corrente média de 200 μA durante 14400 segundos (carga total de 2,9 C), de acordo com a Lei de Faraday, esperava-se a oxidação de 1,1 μmol de fenol no compartimento anódico e a deposição de 1,0 mg de cobre sobre o catodo. Provavelmente, o maior valor obtido para a massa de cobre depositada possa estar relacionado aos erros relativos da pesagem de um valor tão baixo. Para a quantidade de fenol oxidado, porém, observou-se um valor muito maior que o valor esperado considerando o fluxo de corrente do sistema; provavelmente, os radicais hidroxila produzidos no sistema oxidam diretamente as moléculas de fenol que estiverem nas vizinhanças da superfície do fotocalisador e não contribuem para a corrente que circulou entre os eletrodos.

Dando prosseguimento aos estudos para aprimorar o sistema para descontaminação de água, aumentou-se a área ativa dos eletrodos (35 cm^2 para o TiO_2 e uma rede de fios de cobre com dimensão compatível) e construiu-se uma célula eletroquímica com capacidade para tratamento de 125 mL. Esta célula foi utilizada para remediar 70 mL de solução contendo 50 mg L^{-1} de fenol em eletrólito suporte. Os experimentos foram realizados nas condições de FH (sem CE), com fotoeletrodo e CE conectados (sem célula solar) e em FHE, utilizando célula solar de silício ou sob aplicação de 2,5 V com um potenciostato. A comparação das

curvas da Fig. A2 revela que a aplicação de um potencial externo resulta em um aumento significativo da corrente que flui pelo sistema.

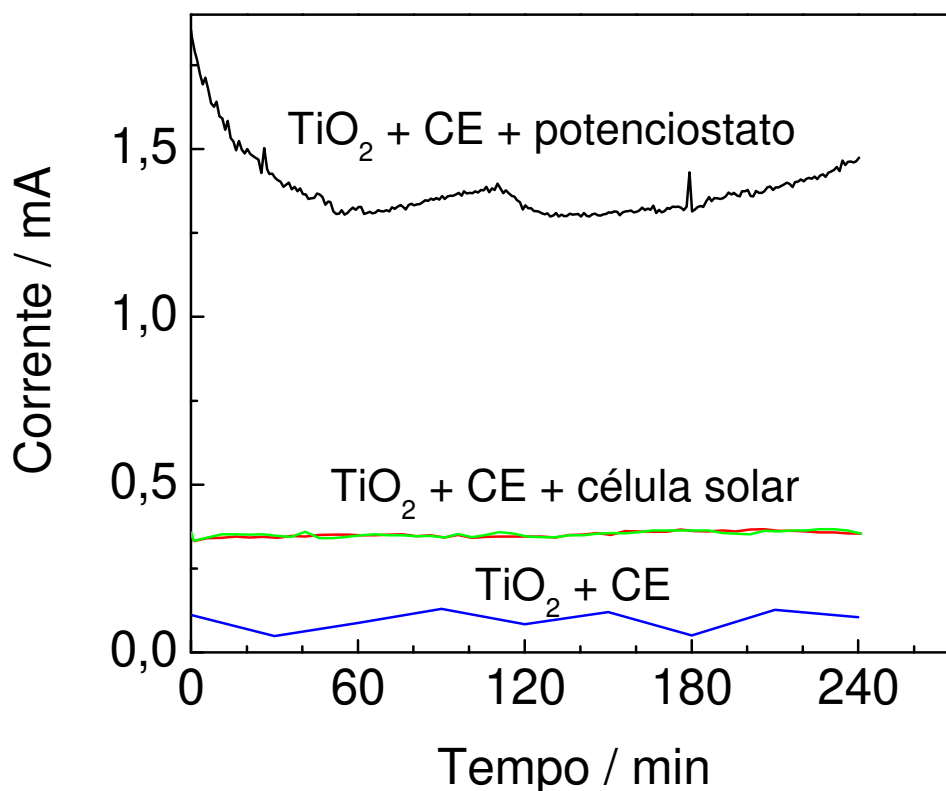


Fig. A2. Sistema de purificação de água utilizando eletrodo de TiO₂ (35 cm²) irradiado e CE de cobre, em compartimento único, para remediação de 70 mL de solução aquosa contendo fenol: efeito da conexão de uma célula solar ou aplicação de 2,5 V (com um potenciostato) na variação da corrente no decorrer do tempo.

Este efeito foi muito mais pronunciado quando o sistema foi conectado ao potenciostato com aplicação de 2,5 V. Após 4 h sob irradiação, as porcentagens de degradação das amostras tratadas foram obtidas por medidas de COT. Os resultados foram apresentados na Tabela A2, que inclui também a variação do número de mols de COT e a corrente média que fluiu pelo sistema.

Tabela A2: Tratamento de 70 mL de solução aquosa de fenol (50 mg L^{-1} em Na_2SO_4) em célula de compartimento único, com fotoeletrodo de TiO_2 , após irradiação por 4 h: diferença entre os valores de COT antes e após o tratamento (ΔCOT), porcentagem de degradação e corrente média (medida nas configurações com CE).

Configuração	Corrente média/ mA	$\Delta\text{COT}/\mu\text{mols}$	% de mineralização
*eletrodo de TiO_2	---	65 ± 7	29 ± 3
eletrodo de TiO_2 e CE	0,10	75	31
*eletrodo de TiO_2 , CE e célula solar (em série)	0,35	77 ± 1	35
eletrodo de TiO_2 e CE sob 2,5V (potenciostato)	1,50	97	41

*Medidas em duplicata.

A comparação dos resultados revela que a configuração FHE promove maior grau de mineralização que as condições de FH ou de fotoeletrodo e CE conectados. Considerando os sistemas FHE, observou-se que a aplicação de potencial resultou em maior corrente e maior eficiência do sistema que a conexão com uma célula de silício. Na ausência do fotocatalisador (fotólise), obteve-se, em média, 14% de mineralização deste poluente.

Comparado ao sistema de menor capacidade (fotoeletrodo de 9 cm^2 em 10 mL de solução), o sistema de maior capacidade (fotoeletrodo de 35 cm^2 em 70 mL de solução) apresentou menor porcentagem de mineralização de fenol. Embora a relação área do fotocatalisador/volume de poluente seja maior no sistema de menor capacidade, o sistema de maior capacidade, $35 \text{ cm}^2/70 \text{ mL}$, apresentou maior quantidade em mols de fenol degradado nas condições de FH e FHE.

A comparação destes dados com relatos na literatura não é direta; há relatos de estudos da remoção de orgânicos com simultânea recuperação de metais em solução utilizando o fotocatalisador como partículas em suspensão (em compartimento único) ou eletrodos em compartimentos separados. Zou e col.* utilizaram TiO_2 em suspensão ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) para degradar 1 mmol L^{-1} de etil lactato e fenol com simultânea remoção de íons cobre. Aparentemente a presença de

0,5 mmol L⁻¹ de Cu²⁺ contribuiu para reduzir a concentração dos orgânicos em condição aeróbica; 0,574 para 0,475 mmol L⁻¹ e 0,109 para 0,083 mmol L⁻¹ para o etil lactato e fenol, respectivamente, após 2 h de irradiação. Após este mesmo período, um precipitado de cor verde foi analisado por XPS revelando a presença de CuO. Contudo, a utilização de um compartimento único pode prejudicar a eficiência da remoção simultânea dos poluentes. Dependendo do pH da solução, pode existir uma competição dos íons de metais e poluentes orgânicos pelos sítios ativos na superfície do fotocatalisador, resultando na redução de remoção dos poluentes[†]. Por outro lado, Byrne e col.[‡] obtiveram relativo sucesso na simultânea degradação de oxalato (360 mg L⁻¹ de COT) e recuperação de 80 mg L⁻¹ de Cu²⁺ utilizando células eletrolíticas de 2 compartimentos. Embora a mineralização tenha sido baixa, 9 % em meio de KCl, a deposição de metal alcançou 97% após 2 h de irradiação.

A.2. Desempenho do sistema de FHE no tratamento de 1L de solução aquosa contendo fenol, em fluxo

O sistema de descontaminação de água foi então utilizado para tratar um litro de solução contendo fenol, em fluxo contínuo; a solução foi mantida em um reservatório e utilizou-se uma bomba de aquário (Salor Better, 90 L/h) para promover a circulação na célula eletroquímica.

Inicialmente, avaliou-se o tratamento de uma solução contendo 50 mg L⁻¹ de fenol utilizando uma célula eletroquímica de compartimento único, constituída por um fotoeletrodo de TiO₂ de 35 cm² e CE de cobre com área compatível, na condição de FH. Após 4 h de irradiação, foram removidos 62 µmol de COT, resultando em mineralização de 2,1 %. Este sistema de descontaminação para 1 L

(em fluxo) apresentou remoção de COT similar ao obtido no tratamento de 70 mL (Tabela A2).

Investigou-se então o aumento da área ativa do fotocatalisador; utilizaram-se duas células fotoeletroquímicas, cada uma com fotoeletrodo de TiO_2 de 35 cm^2 , que foram conectadas em série com mangueiras de silicone; a solução circulou pelas células eletroquímicas em fluxo contínuo, mantido pela bomba. Este sistema foi utilizado para tratar soluções contendo 50 ou 100 mg L^{-1} de fenol; os resultados obtidos estão representados na Tabela A3.

Tabela A3: Sistema para descontaminação de água por fotocatalise heterogênea utilizando duas células fotoeletroquímicas contendo eletrodo de TiO_2 (35 cm^2) e CE de cobre para remediação de 1 L de solução aquosa contendo 50 mg L^{-1} ou 100 mg L^{-1} de fenol, em fluxo.

Configuração	Corrente média/mA	$\Delta\text{COT}/\mu\text{mols}$	% de mineralização
FH	---	69	2,7
FHE*(50 mg L^{-1})	0,32	210 ± 30	$6,0 \pm 0,1$
FHE (100 mg L^{-1})	0,62	1240	16

*Duplicata.

Na condição FH, após 4 h de irradiação, observou-se uma variação de COT de $69 \mu\text{mol}$, o que resultou na degradação de 2,7 % do poluente. Melhores resultados foram observados na condição de FHE; em cada célula eletroquímica, foram conectados em série um CE de cobre, uma célula solar de silício* e um multímetro para registrar a corrente no decorrer do experimento. Para a solução contendo 50 ppm de fenol, pós 4 h sob irradiação com o simulador solar, o número de mols oxidados nesta configuração foi bastante expressivo, cerca de 3 vezes maior que o obtido no sistema de FH, embora o grau de mineralização ainda tenha

* Sob irradiação com o simulador solar, as células solares apresentaram caracterizadas com $I_{\text{SC}} = 0,30 \text{ mA}$ e $V_{\text{OC}} = 3,2 \text{ V}$ e $I_{\text{SC}} = 0,24 \text{ mA}$ e $V_{\text{OC}} = 2,2 \text{ V}$

sido baixa, correspondendo a apenas 6 %. No experimento realizado com a solução mais concentrada de fenol obteve-se remoção de 1,24 mmol do COT da solução.

De modo geral, o tratamento de um litro de solução em fluxo contínuo utilizando dois eletrodos de TiO_2 com 35 cm^2 cada apresentou resultados interessantes e promissores, considerando que foram utilizados materiais de baixo custo para confeccionar um sistema de tratamento de água que atua por conversão de energia solar.

Referências bibliográficas

* Zou, S., How, C., Chen, J. P.; “Photocatalytic treatment of wastewater contaminated with organic waste and copper ions from semiconductor industry”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 6566-6571.

† Uyguner, C. S., Bekbolet, M.; “Contribution of metal species to the heterogeneous photocatalytic degradation of natural organic matter” *Int. J. Energ.*, 2007 (2007) 1-8.

‡ Byrne, J. A., Eggins, B. R., Byers, W., Brown, N. M. D.; “Photoelectrochemical cell for the combined photocatalytic oxidation of organic pollutants and the recovery of metals from waste waters” *Appl. Catal., B Appl. Catal.*, B, 20 (1999) L85-L89.