

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

**TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ENERGIA
SOLAR: FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
ELETRO-ASSISTIDA UTILIZANDO ELETRODOS
DE TiO₂ NANOCRISTALINO E CÉLULAS
SOLARES**

Haroldo Gregório de Oliveira

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Claudia Longo

Campinas

2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

OI41t	<p>Oliveira, Haroldo Gregório de. Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares / Haroldo Gregório de Oliveira. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.</p> <p style="text-align: center;">Orientadora: Cláudia Longo.</p> <p style="text-align: center;">Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. TiO₂. 2. Fotocatálise eletro-assistida. 3. Fenol. 4. Tratamento de efluentes. I. Longo, Cláudia. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: Treatment of effluent by solar energy: electroassisted heterogeneous photocatalysis using TiO₂ nanocrystalline electrodes and solar cells

Palavras-chaves em inglês: TiO₂, Electroassisted photocatalysis, Phenol, Water treatment

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Cláudia Longo (orientadora), Rodnei Bertazzoli (FEM-UNICAMP), Nelson Eduardo Durán Caballero (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 22/02/2008

“Se encontrando a desgraça e o triunfo conseguires tratar da mesma forma esses dois impostores, (...) se és capaz de entre a plebe não te corromperes e entre os reis não perderes a naturalidade, serás um homem, meu filho.”
RUDYARD KIPLING, IF

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

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Claudia Longo pela orientação, oportunidade, apoio, paciência e amizade.

Aos Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli e Prof^a. Dr^a. Ana Flavia Nogueira pelo acesso ao laboratório, instrumentos e equipamentos utilizados em grande parte deste trabalho.

Ao Laboratório de Química Ambiental, Prof. Wilson Jardim Figueiredo e seus alunos, pelo auxílio e utilização do equipamento de análise de Carbono Orgânico Total (COT).

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazolli pelo acesso ao equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, e à Dr^a. Mara Terumi Fukunaga pelo auxílio nas análises.

Ao Prof. Dr. Airton Lourenço, IFGW, pelas análises de perfilometria.

Ao Daniel Razzo pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À Daiso, por fornecer a suspensão de TiO₂ e o polímero, utilizados na preparação dos fotoeletrodos e das células solares.

Aos meus amigos da graduação, Marcelo de Souza, Renato Lajarim, Pedro Renato, Tiago Canevari e Bruno Stelutti Lomba, por todas as discussões, apoio e amizade.

Aos amigos de Laboratório, Wanderson, João, Daniel, Alana, Bárbara(s), Reginaldo, Ana Carol, Jilian, Giovane, Joyce, Lucas, Soraia, Agnaldo, César, Márcia, Daiane, Vanessa, Danilo, Flavio, Gustavo e Ryan pela amizade.

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

Ao Prof. Eucias, que no Ensino de Ciências trouxe a motivação para continuar sempre aprendendo.

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

A todos os professores, desde o Ensino Fundamental até a Pós-Graduação, que contribuíram nesta caminhada.

À Maira Bonafé Sei, “minha companheira”, que nestes últimos meses trouxe grandes alegrias e companheirismo.

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

CURRÍCULUM

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciatura em Química – Universidade Estadual de Londrina – UEL – (2001 – 2005).

PUBLICAÇÕES

H. G. Oliveira, D. F. de Oliveira, D. C. Nery, M. P. Paschoalino, W. F. Jardim, C. Longo; “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. ISBN 978-0-8194-6869-7.

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, 16 de Abril de 2007.

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; 27^a 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 TiO₂. 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 TiO₂. 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 TiO₂ relevantes na fotodegradação. Sociedade Brasileira de Química, 28ª Reunião Anual. Águas de Lindóia, 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 TiO₂ com WO₃ para aplicação em fotoeletrocatalise. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia – SP, Maio de 2007.

H. G. Oliveira, D. F. de Oliveira, D. C. Nery, M. P. Paschoalino, W. F. Jardim, C. Longo. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes. SPIE Optics + Photonics 2007- Symposium Solar Energy and Applications, San Diego. Technical Program SPIE Optics + Photonics 2007, August 2007.

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.

EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

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

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

Auxiliar didático na disciplina Físico-Química II, ministrada pelo Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina-PR, UEL, no ano letivo de 2005.

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

RESUMO

Desenvolveu-se um novo sistema para tratamento de água por fotocatalise heterogênea eletroassistida (FHE) constituído por um contra-eletrodo de Pt e fotoeletrodo de TiO₂ conectado a uma célula solar. O fotoeletrodo foi preparado pela deposição de um filme de nanopartículas de TiO₂ em eletrodo transparente. O filme, com c.a. 4 µm de espessura, apresentou ótima transparência na região do visível, morfologia uniforme e estrutura porosa. A caracterização eletroquímica revelou comportamento típico de eletrodo semiconductor tipo-n. A atividade fotocatalítica foi investigada para oxidação de fenol em solução aquosa. Na configuração para fotocatalise heterogênea (FH), sob 100 mW cm⁻² de irradiação policromática em banco óptico, o fotoeletrodo de TiO₂ (1 cm²) apresentou potencial de circuito aberto, V_{oc} = 0,6 V e corrente de curto circuito, I_{sc} = 0,03 mA. Sob irradiação e conectado a uma célula de TiO₂/corante (V_{oc} = 0,4 V e I_{sc} = 0,64 mA), o sistema FHE apresentou V_{oc} = 1 V e I_{sc} = 0,05 mA. Na ausência de irradiação e sob aplicação de +1,1 V com um potenciostato, configuração eletroquímica (EQ), obteve-se I_{sc} ~ 1 µA. Após 3 h, a mineralização de fenol, avaliada por medidas de carbono orgânico total, corresponderam a 24, 12 e 5 % para FHE, FH e EQ respectivamente. O sistema para tratamento de água foi investigado sob irradiação solar direta e com um simulador solar (lâmpada de vapor metálico). Na configuração FH, obteve-se mineralização de 35 % após 4 h de irradiação. A conexão com uma célula solar de Si ou de TiO₂/corante, resultou em mineralização de 60 e 80%, respectivamente. Análises de CLAE e espectroscopia UV-Vis indicaram menor concentração de intermediários nas amostras tratadas com o sistema FHE. Os resultados demonstram que a conexão da célula solar ao eletrodo de TiO₂ permite assistir

eletroquimicamente o processo de fotocatalise heterogênea, o que resulta em maior mineralização de fenol.

ABSTRACT

A new system for water decontamination by electro-assisted heterogeneous photocatalysis (EHP) was developed. The system consisted of a platinum counter-electrode and a TiO₂ film electrode connected to a solar cell. The photoelectrode was prepared by deposition of TiO₂ nanoparticles on transparent electrodes. The TiO₂ films, c.a. 4 μm thick, were transparent and presented uniform and porous surface. Its electrochemical behavior was typical of an n-type semiconductor electrode. The photocatalytic activity of the TiO₂ electrode was investigated for degradation of phenol in aqueous solution. For heterogeneous photocatalysis configuration (HP), under 100 mWcm⁻² of polychromatic irradiation from an optical bench, the TiO₂ electrode (1 cm²) presented open circuit potential V_{OC} = 0.6 V and short-circuit current I_{SC} = 0.03 mA. Under irradiation and connected to a dye-sensitized TiO₂ solar cell (V_{OC} = 0.4 V and I_{SC} = 0.64 mA), the EHP system presented V_{OC} = 1.0 V and I_{SC} = 0.05 mA. When the electrode was biased at + 1.1 V in the dark, electrochemical configuration (EC), I_{SC} = 1 μA. Total Organic Carbon (TOC) measurements revealed 24; 12 and 5 % of phenol degradation for samples treated for 3 h by EHP; HP and EC configuration, respectively. Experiments done under solar irradiation for 4 h, or using a metallic vapor lamp, revealed that HP configuration resulted in 35 % of TOC removal. The EHP process, by connection with silicon or a TiO₂/dye solar cell, resulted respectively in 60 and 80 % of pollutant degradation. HPLC and UV-vis spectroscopy indicated smaller concentration of intermediate organic products for the samples irradiated in EPC configuration. The photocatalytic process can be electrochemically-assisted when a solar cell is connected to the TiO₂ porous electrode, resulting in a higher efficiency towards phenol degradation.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxvii
SÍMBOLOS	xxix
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	9
CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1. PROCESSOS UTILIZADOS NA DESCONTAMINAÇÃO DE AMBIENTES AQUÁTICOS	15
3.1.1. Métodos tradicionais	15
3.1.2. Processo eletroquímico	17
3.1.3. Fotólise	19
3.1.4. Redução de compostos orgânicos por Fe(0)	20
3.1.5. Processos oxidativos avançados	21
3.2. TiO₂: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	22
3.2.1. Atividade fotocatalítica do TiO ₂	22
3.2.2. Aplicações do TiO ₂ na descontaminação de ambientes aquáticos	26
3.2.3. Aplicações do TiO ₂ na produção de hidrogênio	28
3.2.4. Outras aplicações	30
3.3. EFICIÊNCIA DA FOTOCATÁLISE: ESTRATÉGIAS PARA INIBIR O PROCESSO DE RECOMBINAÇÃO DE CARGAS	31
3.3.1. Efeito da utilização de aceptores de elétrons na solução	32

3.3.2.	Modificação do TiO ₂ com íons, nanopartículas de metais e outros aditivos	33
3.3.3	Aplicação de potencial ao filme de TiO ₂ imobilizado	36
CAPÍTULO 4. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO		45
DOS FOTOELETRODOS		
4.1	INTRODUÇÃO	47
4.2.	EXPERIMENTAL	47
4.2.1	Preparo do fotoeletrodo	47
4.2.1.1.	Preparação das suspensões de TiO ₂ nanocristalino	47
4.2.1.2.	Preparação dos eletrodos de filme poroso de TiO ₂	48
4.2.2.	Caracterização morfológico-estrutural e eletroquímica dos eletrodos de TiO ₂	48
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.3.1.	Caracterização morfológico-estrutural e eletroquímica dos eletrodos de TiO ₂	50
4.3.2.	Caracterização eletroquímica realizada na ausência de radiação	52
4.3.3.	Caracterização eletroquímica realizada sob radiação policromática	55
CAPÍTULO 5. MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO		57
DAS CÉLULAS SOLARES E DO SIMULADOR		
SOLAR		
5.1	INTRODUÇÃO	59
5.2.	EXPERIMENTAL	63
5.2.1.	Montagem do simulador solar	63
5.2.2.	Montagem das células solares de TiO ₂ /corante	64
5.2.3.	Células fotovoltaicas de silício	65

5.2.4.	Caracterização das células solares	65
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.3.1.	Caracterização do simulador solar	65
5.3.2.	Caracterização das células solares de TiO ₂ /corante e fotovoltaicas de silício	69
	CAPÍTULO 6. APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DE VIDRO-FTO TiO₂ NA DEGRADAÇÃO DE FENOL	73
6.1.	INTRODUÇÃO	75
6.2.	EXPERIMENTAL	76
6.2.1.	Investigação da atividade dos eletrodos de TiO ₂ na degradação de fenol	76
6.2.2.	Avaliação da porcentagem de degradação de fenol e intermediários de reação	77
6.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
6.3.1.	Atividade dos fotoeletrodos de filme poroso de TiO ₂ na degradação de fenol	78
6.3.1.1.	Degradação fotocatalítica de fenol: estudos realizados em banco óptico	78
6.3.1.2.	Degradação fotocatalítica de fenol sob radiação solar direta	83
6.3.1.3.	Degradação fotocatalítica de fenol sob radiação de simulador solar	84
6.3.1.4.	Investigação dos intermediários de reação	88
6.3.1.5.	Cinética de degradação de fenol nos sistemas de fotocatalise heterogênea e fotocatalise heterogênea eletro-assistida	93
	CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES GERAIS	99
	CAPÍTULO 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 3

- Figura 3.1. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de banda proibida (*band gap*). 23
- Figura 3.2. Diagrama de energia do semiconductor sob irradiação ($h\nu$), onde E_{ph} é o fotopotencial, E_c e E_v correspondem aos potenciais da borda da banda de condução e de valência e E_F é o nível de Fermi. 24
- Figura 3.3. Esquema das possíveis reações químicas envolvidas no processo de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos na superfície do TiO_2 . 25
- Figura 3.4. Representação da eletrólise da água por meio da fotoeletrocatalise utilizando TiO_2 . 29

CAPÍTULO 4

- Figura 4.1. Imagem do banco óptico evidenciando o compartimento que continha a lâmpada Xe(Hg) 250 W Oriel, filtros e a lente colimadora. 49
- Figura 4.2. Espectroscopia UV-Vis de filme poroso de TiO_2 depositado em eletrodo de vidro-FTO. 50
- Figura 4.3. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes de TiO_2 . Magnitude de aumento de (a) 20.000 e (b) 45.000 vezes. 51
- Figura 4.4. Espectro EDX do filme de TiO_2 depositado sobre vidro-FTO. 51
- Figura 4.5. Voltamograma cíclico do eletrodo de vidro-FTO/ TiO_2 em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 M ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 52
- Figura 4.6. (a) Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de vidro-FTO (- -) e vidro-FTO/ TiO_2 (—) em solução aquosa de $K_4Fe(CN)_6$ 1 mM e Na_2SO_4 0,1 M a 15 mV s^{-1} . 53
- Figura 4.7. Variação da intensidade de corrente anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os eletrodos de vidro- 54

FTO e de vidro-FTO|TiO₂.

- Figura 4.8. Voltamogramas cíclicos dos eletrodo de vidro-FTO|TiO₂ em 55
solução aquosa 0,1 M de Na₂SO₄ na ausência de radiação e sob
10; 50 e 100 mW cm⁻² (20 mV s⁻¹).

CAPÍTULO 5

- Figura 5.1. Representação de uma célula solar de TiO₂/corante e dos 62
processos envolvidos na conversão de energia.
- Figura 5.2. Ilustração do simulador solar: (1) Lâmpada de vapor metálico, 63
(2) Reator, (3) célula fotoeletroquímica e (4) célula solar.
- Figura 5.3. Esquema representando as etapas de montagem da célula solar 64
constituída de eletrodo com TiO₂ sensibilizado, eletrólito
polimérico e contra-eletrodo de platina.
- Figura 5.4. Espectros de emissão da lâmpada de Xe(Hg) do banco óptico, 66
determinados com monocromador (—) e sem monocromador (■)
e espectro da lâmpada de vapor metálico do simulador solar
determinado sem monocromador (●).
- Figura 5.5. Espectro da radiação solar obtido na Holanda no mês de Junho 66
de 2005.
- Figura 5.6. Curvas I-V para as células de TiO₂/corante determinadas sob 67
irradiação no banco óptico (—) e no simulador solar (■).
- Figura 5.7. Variação da corrente de curto-circuito para uma célula solar de 69
TiO₂/corante em função da intensidade de irradiação.
- Figura 5.8. Curvas corrente-potencial das células fotovoltaicas de silício 70
determinadas sob irradiação com simulador solar.
- Figura 5.9. Curvas corrente-potencial das células solares de TiO₂/corante e 71
eletrólito polimérico determinadas sob irradiação com o
simulador solar.

CAPÍTULO 6

- Figura 6.1. Voltamogramas obtidos com eletrodo de vidro-FTO|TiO₂ em 78
solução aquosa 0,1 M de Na₂SO₄ com 50 ppm de fenol na
ausência de radiação e sob 100 mW cm⁻² (—) e do respectivo
eletrólito de suporte (--). Velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹.
- Figura 6.2. Variação da corrente gerada nos sistemas com eletrodo de vidro- 80
FTO|TiO₂ e vidro-FTO em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 M
contendo fenol 50 ppm, sob aplicação de diferentes valores de

potencial, na ausência e sob radiação de 100 mW cm^{-2} .

- Figura 6.3. Variação da corrente com o tempo para eletrodo de TiO_2 em 81
solução aquosa contendo 50 ppm de fenol. Configurações:
ausência de radiação e $E = 1,1 \text{ V (EQ)}$; sob irradiação e $E = 0 \text{ V}$
(FH) e em configuração FH e conexão a uma célula solar (FHE).
- Figura 6.4. Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes submetidos à 83
aplicação de 1,1 V. Magnitude de aumento de (a) 20.000 e (b)
45.000 vezes.
- Figura 6.5. Espectros UV-Vis da solução recém preparada de fenol (a) e 89
soluções submetidas aos processos de FH (b) e FHE (c).
- Figura 6.6. Espectros UV-Vis de soluções aquosas contendo 50 ppm de (a) 90
fenol, (b) benzoquinona e (c) hidroquinona em Na_2SO_4 0,1M.
- Figura 6.7. Mecanismo proposto para o processo de oxidação de fenol em 93
meio aquoso, adaptado dos mecanismos sugerido por Li e col.,
Gattrell e Kirk e Cominellis e Pulgarin.
- Figura 6.8. Variação relativa de COT para soluções aquosas de fenol 50 94
ppm tratadas por FHE (■), FH (●) e fotólise (▲) em simulador
solar.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 5

- Tabela 5.1. Parâmetros obtidos a partir das curvas I-V para a célula solar com eletrólito polimérico sob diferentes intensidades de irradiação. 68

CAPÍTULO 6

- Tabela 6.1. Parâmetros dos sistemas nas configurações de FH e FHE sob radiação solar e porcentagem de mineralização de fenol. 84
- Tabela 6.2. I_{sc} , V_{oc} e porcentagens de mineralização de fenol 50 ppm sob radiação em simulador solar nas configurações de FH e FHE. 85

SÍMBOLOS

A – Área do eletrodo (cm^2)
CE – contra eletrodo
 C_0 – Concentração inicial (g cm^{-3})
BC – Banda de condução
BV – Banda de valência
CETESB - Companhia de tecnologia e saneamento ambiental
CI – Carbono inorganico
CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente
 COT_0 – Carbono orgânico total da amostra recém preparada
COT – Carbono orgânico total da amostra degradada
CT – Carbono total
CLAE – Cromatografia Liquida da Alta Eficiência
DRAM - Dynamic random access memory
 e^-_{bc} – Elétron na banda de condução
 e^-_{bc}/h^+_{bv} – Par elétron lacuna
 E_C – Banda de condução
EDX – Emissão de raio-X
 E_F – Nível de Fermi
 E_g – Energia de band gap
 E_{ph} – Fotopotencial
 E_{pa} – potencial de pico anódico
 E_{pc} – potencial de pico catódico
EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio
EPC – Potencial padrão de calomelano
ECS – Eletrodo de calomelano saturado
 E_V - Banda de valência
FH – Fotocatálise heterogênea
FHE – Fotocatálise heterogênea eletroassistida
FTO – Óxido de estanho dopado com flúor (“Fluorine tin oxide”)
 h_{bv}^+ - Lacuna
INH- Porta lógica inibidora
INOVA – Agência de inovação da Unicamp
 I_r – Intensidade luminosa
 I_{sc} – Corrente de curto circuito
IV - Infravermelho
 k_{obs} – Constante cinética observável de pseudo primeira ordem (h^{-1})
M – Superfície catalítica
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
 λ – Comprimento de onda
PEG – Poli (etileno glicol)
PEO – Poli (óxido de etileno)
P(EO-DGME) - poli(óxido de etileno-co-dietileno-glicoldimetilglicidil-metiléter)
POA – Processo oxidativo avançado
RVC - *Reticulated vitreous carbon*
S - Sensibilizador
t – Tempo (s)
 V_{oc} – Potencial de circuito aberto

VUV - *Vacuum Ultra-violet*
XOR – porta lógica exclusiva

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

A água é o elemento fundamental para a vida, imprescindível à sobrevivência dos seres vivos e indispensável às atividades humanas, incluindo o abastecimento público e industrial, irrigação agrícola, produção de energia elétrica, entre outros.^[1,2]

A disponibilidade de água doce na natureza é, porém, limitada, considerando que corresponde a apenas 2,5 % da quantidade total dos recursos hídricos disponíveis no planeta e que sua obtenção a partir da água do mar, através de tecnologias como troca iônica, osmose reversa ou destilação, envolve altos custos. Este fator ficou ainda mais crítico com a crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas, que ocorreu sem um planejamento ambiental adequado.^[3]

O descarte de efluentes domésticos e industriais, sem tratamento prévio, contaminam rios e mananciais provocando redução do oxigênio dissolvido, aumento da turbidez, mudanças do pH, entre outros efeitos.^[4] Muitos destes efluentes podem conter também poluentes que apresentam estabilidade à decomposição natural e persistência, com conseqüências ainda mais preocupantes.^[5] Dentre as substâncias potencialmente poluentes presentes em efluentes industriais destaca-se o fenol. O fenol está presente na descarga de efluentes de uma variedade de indústrias, como refinarias de óleos, tingimento de tecidos, plásticos, farmacêuticas, entre outras.^[6] O fenol e derivados são resistentes à decomposição bacteriana (100 a 200 ppm inativam a degradação anaeróbica e 40 ppm são suficientes para inibir a nitrificação), apresentam bioacumulação e toxicidade aos seres humanos e organismos aquáticos.^[7,8] No estado de São Paulo, p.ex., a concentração de fenol deve ser inferior a 5 ppm nos efluentes descartados por unidades industriais e, para atingir o padrão de potabilidade, a concentração máxima de fenol deve ser menor que 3 ppb.^[9,10]

A adoção de normas e legislações mais restritivas para o despejo de efluentes é de grande importância para controle da poluição aquática, porém, ainda é considerada insuficiente para redução de substâncias orgânicas.^[11] Por tais razões, os planos para gestão sustentável dos recursos hídricos devem contemplar o desenvolvimento e aperfeiçoamento das técnicas de utilização, tratamento e recuperação dos mananciais de água.^[1,2]

Os tratamentos de efluentes que atendem às exigências da atual legislação brasileira, incluem processos biológicos, físicos (adsorção, filtração, flotação, evaporação, e destilação) e químicos (coagulação, óxido-redução e eletrólise). De modo geral, estes processos são não destrutivos ou ineficazes no tratamento de substâncias recalcitrantes e/ou não biodegradáveis.^[12]

Recentemente, desenvolveram-se tecnologias promissoras para a degradação de poluentes persistentes utilizando os “processos oxidativos avançados” (POAs). Os processos oxidativos avançados incluem diversos métodos nos quais ocorre a geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um forte agente oxidante. O radical hidroxila pode ser gerado através de oxidantes como O_3 e H_2O_2 , decomposição catalítica de H_2O_2 em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e através da irradiação de semicondutores, principalmente TiO_2 .^[13]

O TiO_2 vem sendo amplamente empregado para a degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea devido ao seu baixo custo, alta estabilidade contra fotocorrosão e baixa reatividade. A atividade fotocatalítica do TiO_2 pode ser explicada considerando suas propriedades de semicondutor; quando o óxido recebe radiação de comprimento de onda apropriado, ocorre uma separação de cargas e um elétron é excitado para a banda de condução deixando uma lacuna na banda de valência.^[14] A lacuna pode gerar radicais $\bullet\text{OH}$ e oxidar compostos orgânicos adsorvidos na

superfície do óxido. Esta atividade fotocatalítica pode ser utilizada na degradação de poluentes orgânicos em ambientes aquáticos. Na maioria das pesquisas utiliza-se o fotocatalisador em suspensão, pois sua elevada área superficial garante uma melhor eficiência.^[15] Por outro lado, se um filme de TiO_2 for immobilizado em uma superfície condutora, torna-se possível a aplicação de potencial, e, se o processo de fotocatalise heterogênea for eletroquimicamente assistido, apresenta-se muito mais eficiente.^[16]

No processo de fotocatalise eletroquimicamente assistido, a aplicação de potencial favorece a separação de cargas, inibindo o processo de recombinação, principal limitante da eficiência quântica.^[17] Como resultado, a densidade de corrente aumenta e mais elétrons podem ser transportados pelo circuito externo, do fotoânodo para o contra-eletrodo. O gradiente de concentração gerado beneficia a difusão da espécie em solução até a superfície do eletrodo de trabalho, neste caso o TiO_2 , resultando na oxidação do poluente.^[16,18,19]

Neste trabalho, esta estratégia foi utilizada para desenvolver um sistema para purificação de água com eletrodo de filme poroso de TiO_2 no qual a remoção de poluentes orgânicos é obtida por fotocatalise heterogênea eletro-assistida por uma célula solar. Trata-se de um sistema inovador, considerando que, de modo geral, o potencial aplicado ao fotoeletrodo provém de uma fonte externa como, p. ex., um potenciostato. A conexão do fotoeletrodo de TiO_2 a uma célula solar torna o sistema auto-suficiente em relação à energia, o que reduz os custos envolvidos e possibilita a aplicação prática deste dispositivo no tratamento de efluentes.

Antes de descrever os estudos realizados para desenvolver este sistema, apresenta-se no Capítulo 3, uma revisão bibliográfica sucinta dos principais métodos utilizados na descontaminação de ambientes aquáticos, as principais características e aplicações de TiO_2 e as estratégias para

reduzir os processos de recombinação de carga. O Capítulo 4 relata o estudo das propriedades eletroquímicas e morfológicas do TiO₂. A montagem e a caracterização das células solares são apresentadas no Capítulo 5, que discute também, a montagem de um simulador solar. No capítulo seguinte discute-se a degradação de fenol nas configurações para oxidação eletroquímica e por fotólise, fotocatalise heterogênea e fotocatalise heterogênea eletro-assistida. A conclusão geral do trabalho está descrita no Capítulo 7, e, para finalizar, sugerem-se perspectivas para continuação do trabalho.

Referências

¹<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/informacoes.asp>. Acesso em 13/11/2007.

²<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=/agua/doce/index.html&conteudo=/agua/doce/recursoshidricos.html>. Acesso em 13/11/2007.

³ Grzechulska, J.; Morawski, A. W.; “Photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P25 TiO₂ bed for removal of phenol from water”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **46** (2003) 415-419.

⁴ Weigel, S.; Berger, U.; Jensen, E.; Kallenborn, R.; Thoresen, H.; Hühnerfuss, H.; “Determination of selecticalls pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Thomsom/Norway on emphasis ibuprofen ad its metabolites”. *Chemosphere*, **56** (2004) 583-592.

⁵ Qamar, M.; Saquib, M.; Muneer, M.; “Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueus suspensions of titanium dióxide”. *Dyes Pigm.*, **65** (2005) 1-9.

⁶ Rajkumar, D.; Kim, J. G.; Palanivelu; “Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment”. *Chem. Eng. Technol.*, **28** (2005) 98-105.

⁷ <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#fenois>. Acesso em 13/11/2007.

⁸ Veeresh, G. S.; Kumar, P.; Mehrotra, I.; “Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review”. *Water Res.*, **39**(2005) 154-170.

⁹ Alberici, R. M.; Sparrapan, R.; Jardim, W. F.; Eberlin, M. N.; “Selective trace level analysis of phenolic compounds in water by flow injection analysis-membrane introduction mass-spectrometry”. *Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 2084-2088.

¹⁰ <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705>. Conama 357/05. Acesso em 13/11/2007.

¹¹ Ishiki, R. R.; Ishiki, H. M.; Takashima, K.; “Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface”. *Chemosphere*, **58** (2005) 1461-1469.

¹² Parra, S.; Olivero, J.; Pulgarin, C.; “Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **36** (2002) 75-85.

¹³ Alaton, I. A.; Balcioglu, I. A.; Bahnemann, D. W.; “Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes”. *Water Res.*, **36**, (2002) 1143-1154.

¹⁴ Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Braun, B.; Maldonado, M. I.; “Enhancement of rate of solar photocatalytic organic pollutants by inorganic oxidizing species”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **17** (1998) 347-356.

-
- ¹⁵ Rachel, A.; Subrahmanyam, M.; Boule, P.; "Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids". *Appl. Catal. B: Environ.*, **37** (2002) 301-308.
- ¹⁶ Quan, X.; Chen, S.; Su, J.; Chen, J.; Chen, G.; "Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode". *Sep. Pur. Tech.*, **34** (2004) 73-79.
- ¹⁷ Jorge, S. M. A.; Sene, J. J.; Oliveira, A.; "Photoelectrocatalytic treatment of p-nitrophenol using Ti/TiO₂ thin-film electrode". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **174** (2005) 71-75.
- ¹⁸ Zaroni, M. V. B.; Sene, J. J.; Anderson, M. A. ; "Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **157** (2003), 55-63.
- ¹⁹ Selcuk, H.; Sene, J. J.; Zaroni, M. V. B.; Sarikaya, H. Z.; Anderson, M. A.; "Behavior of bromide in the photoelectrocatalytic process and bromine generation using nanoporous titanium dioxide thin-film electrodes". *Chemosphere*, **54** (2004) 969-974.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Desenvolvimento de um novo sistema para tratamento de água, constituído por eletrodo de filme poroso TiO_2 nanocristalino e células solares, que atua na remoção de poluentes orgânicos por fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida. Especificamente, os objetivos deste projeto incluem:

- investigação das propriedades eletroquímicas e fotocatalíticas de eletrodos de filme de TiO_2 nanocristalino depositado sobre eletrodos transparentes;
- investigação da degradação de fenol em solução aquosa nas configurações para fotocatalise heterogênea e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida por células solares de TiO_2 /corante ou células fotovoltaicas de silício.

CAPÍTULO 3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta alguns métodos utilizados para o tratamento de água, incluindo uma breve descrição dos tratamentos convencionais e dos processos oxidativos avançados. Em uma abordagem mais detalhada será discutida a utilização do semicondutor TiO_2 , o mecanismo de ação em fotocatalise heterogênea e os problemas envolvidos no processo de degradação de poluentes.

3.1.PROCESSOS UTILIZADOS NA DESCONTAMINAÇÃO DE AMBIENTES AQUÁTICOS

Os principais processos empregados no tratamento de ambientes aquáticos, também chamados métodos “tradicionais”, incluem processos físicos, biológicos e químicos. Recentemente, tem aumentado o interesse em métodos alternativos, que ainda estão em fase de desenvolvimento e/ou são utilizados em pequena escala, tais como processos eletroquímicos, fotólise, redução com ferro, processos oxidativos avançados e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .^[1]

3.1.1. Métodos tradicionais

Os processos físicos, tais como filtração ou adsorção em carvão ativado, são razoavelmente efetivos na extração de materiais orgânicos da água. Porém, estes processos apenas provocam transferência de fase dos poluentes e, como apresentam baixa seletividade e capacidade para retenção de poluentes limitada, em geral requerem um pós-tratamento para decompor o composto orgânico.^[2]

O tratamento biológico convencional apresenta baixa velocidade de decomposição, exige grandes áreas físicas para o tratamento e o inconveniente de gerar resíduos. O tratamento biológico é também sensível

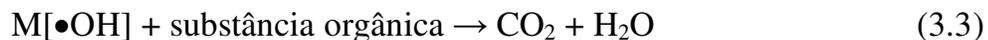
à variação da concentração do poluente submetido à decomposição e é ineficaz no tratamento de substâncias tóxicas, não biodegradáveis e/ou recalcitrantes. Por exemplo, as algas unicelulares *Chlorella vulgaris* não podem ser empregadas no tratamento biológico de fenol e derivados. O crescimento das colônias foi inibido completamente na presença de para-nitrofenol (50 ppm) e reduzido em 26% na presença de fenol (100 ppm). A elevada toxicidade do para-nitrofenol para a alga foi atribuída à inibição da fotossíntese.^[3] Por outro lado, a biodegradação pode ser utilizada com maior eficiência se combinada ao uso de processos oxidativos avançados. Suryaman e seus colaboradores,^[4] obtiveram total degradação de fenol 50 mg L⁻¹ após 12 horas de tratamento utilizando suspensão de TiO₂ 0,5 g L⁻¹ sob radiação UV e microorganismos imobilizados em uma membrana, em compartimentos separados e sob fluxo. Contudo os autores não revelaram o microorganismo utilizado no tratamento biológico.

Os processos químicos envolvem a adição de reagentes para obtenção de coagulação, oxidação ou redução dos poluentes. Os processos de oxidação química, por exemplo, pela adição de H₂O₂ ou ozonização, embora sejam eficientes, também apresentam limitações referentes à aplicabilidade e custo.^[5] O ozônio pode ser produzido através do efeito corona, com aplicação de uma diferença de potencial de 10 kV entre dois eletrodos na presença de ar ou oxigênio puro. O ozônio apresenta um elevado potencial de oxidação, 2,07 V vs EPH (eletrodo padrão de hidrogênio), e promove a mineralização de compostos orgânicos em solução básica. Porém, a alta instabilidade do ozônio, aproximadamente 3 s em fase gasosa, impede sua armazenagem e exige que sua produção seja realizada *in situ*.^[6] O peróxido de hidrogênio também apresenta alto potencial de oxidação, 1,78 V vs EPH, porém sua estabilidade depende do pH da solução e sua eficiência está limitada a uma concentração limite, como foi observado p.ex., para a degradação de 2,4,6-trinitrotolueno e

2,4,6-trinitrobenzeno.^[7] Os tratamentos através da cloração não são indicados para águas contendo diversos poluentes, inclusive o fenol, porque podem resultar na formação de compostos organoclorados, p. ex., clorofenol, uma substância carcinogênica que produz odores e gostos desagradáveis.^[8]

3.1.2. Processo eletroquímico

Os métodos eletroquímicos têm sido investigados nos últimos anos como uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo substâncias tóxicas e/ou não biodegradáveis. Seu mecanismo de ação envolve a oxidação eletroquímica do poluente através da eletrólise, ou seja, a transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e as espécies em solução (eq. 3.1) e/ou pela formação espécies oxidantes, como, p. ex., H₂O₂, O₃, ou radical hidroxila •OH, em superfícies catalíticas (M)(eq. 3.2 e eq 3.3).^[9]



As vantagens dos métodos eletroquímicos incluem a sua simplicidade de operação e desempenho confiável para uma ampla variedade de compostos tóxicos. Por outro lado, a atividade catalítica, e consequentemente a eficiência da degradação, é dependente do tipo de material que constitui o eletrodo, da sua estrutura morfológica e natureza de seus constituintes.^[10]

Eletrodos de PbO₂ e SnO₂ apresentam um elevado potencial de desprendimento de O₂, o que confere a possibilidade de degradar poluentes com alto potencial de oxidação. O eletrodo de SnO₂ dopado com antimônio

pode produzir H_2O_2 sob aplicação de potencial, e que a dopagem de SnO_2 com traços de níquel contribui para a formação de O_3 , tornando mais eficaz o processo catalítico na degradação de substâncias orgânicas.^[11] Por outro lado, eletrodos de diamante podem apresentar elevada densidade de corrente em altos sobrepotenciais de oxidação sem resultar em mudanças perceptíveis na sua superfície.^[12]

Para uma solução aquosa de 0,1 M de Na_2SO_4 contendo 490 ppm de fenol, Li e seus colaboradores^[13] obtiveram total degradação do poluente após 5 h de eletrólise, utilizando anodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ sob 4,6 V. Nesta mesma condição, para obter a degradação total sobre os anodos de Pt e de Ti/RuO_2 foi necessário um período de 18 e 36 h, respectivamente. O desempenho dos eletrodos foi relacionado aos valores de potencial para a reação de desprendimento de O_2 , RDO. Enquanto que, para o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$, a RDO é observada em 1,6 V, para os anodos de Pt e Ti/RuO_2 os valores correspondem a 1,4 e 1,1 V versus Ag/AgCl , resultando em menor a eficiência destes eletrodos na degradação do fenol.^[13]

Uma grande desvantagem da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos é a formação de filmes poliméricos na superfície do eletrodo. Estes filmes poliméricos, fortemente adsorvidos na superfície do anodo, são formados sob baixa densidade de corrente, alta concentração do composto orgânico e/ou na presença de um composto aromático, devido à dificuldade de romper as ligações do anel.^[14] Na oxidação de fenol, p. ex., os radicais fenoxi formados na superfície do eletrodo podem interagir com os intermediários de reação e resultar na deposição de um filme de polioxifenileno. Este fenômeno foi observado nos eletrodos de $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$, zeólita/grafite e Pt.^[15-17] Outra desvantagem do processo eletroquímico é o custo relativamente elevado, que muitas vezes é comparável ou maior ao de reagentes químicos.^[18]

3.1.3. Fotólise

Ambientes aquáticos contaminados com microorganismos patogênicos, hormônios e compostos orgânicos podem ser remediados por fotólise utilizando radiação de comprimento de onda da faixa do ultravioleta (UV).^[19] O mecanismo de fotólise envolve o rompimento das ligações de moléculas através de radiação eletromagnética. P.ex., se uma radiação de comprimento de onda de 185 nm (radiação VUV, *Vacuum Ultra-violet*) incide sobre a água, ocorre uma reação de homólise que resulta na formação de radical $\bullet\text{OH}$, espécie que oxida substâncias orgânicas a CO_2 e H_2O .^[20]

O mecanismo proposto na literatura sugere que a radiação pode alterar a distribuição energética das moléculas orgânicas e promover os elétrons ao primeiro estado excitado singlete. Em seguida, pode haver decaimento por fluorescência, conversão interna para o estado fundamental, cruzamento intersistema para o estado de tripleto, dissociação química para radical aromático, $\text{ArO}\bullet$, e $\text{H}\bullet$, fotoionização e formação de produtos. Estes processos dependem de diversos parâmetros experimentais; p. ex., a fotoionização e formação de $\text{H}\bullet$ depende do tipo de solvente, pH da solução e comprimento de onda de excitação. No caso da molécula de fenol, especificamente, um segundo fóton pode ser absorvido no estado tripleto em soluções neutras e ácidas, formando um cátion radical fenol instável, que através da reação de desprotonação gera o radical fenoxi.^[21] Uma fração de energia do estado tripleto pode levar à formação de singletos de oxigênio, $^1\text{O}_2$ e $\text{O}_2^-\bullet$, espécies importantes na captura de elétrons e formação de peróxido de hidrogênio.^[22]

Yang e Dionisyu ^[23] utilizaram radiação UV-C (100 a 280 nm) para degradar clorofenol 1 mM em solução aquosa. Após 6 horas de irradiação, para 5 mL de amostra, foram obtidos valores superiores a 95% de decomposição com velocidade de degradação de 5×10^{-3} mM min⁻¹. Resultado menos promissor foi obtido por Pouloupoulos e seus colaboradores ^[24]; a mineralização de fenol 3,2 mM em solução aquosa por fotólise direta não excedeu a 10% do valor original. É interessante notar que, a velocidade de degradação de muitos compostos orgânicos por fotólise apresentam cinética de segunda ordem. ^[25,26]

3.1.4. Redução de compostos orgânicos por Fe(0)

O processo de remediação de ambientes aquáticos por ferro metálico, também chamado de “ferro zero valente”, Fe(0), consiste na redução das substâncias orgânicas poluentes utilizando este redutor de baixo custo, não tóxico e natural. O Fe(0) apresenta elevada eficiência quando aplicado, principalmente, no tratamento de compostos orgânicos organoclorados (presentes em pesticidas e em vários insumos químicos, farmacêuticos e agrícolas) e nitrogenados (presentes em corantes, pesticidas e explosivos). Desde a década de 90, realizaram-se muitos trabalhos investigando o tratamento de águas contaminadas por solventes clorados com Fe(0). As pesquisas atuais demonstram que o Fe(0) apresenta grande eficácia na desalogenação de compostos organoclorados (RCl), como mostra a equação 3.4: ^[27,28]



O processo, similar à corrosão do Fe(0) por hidrocarbonetos clorados, produz hidrocarbonetos e cloretos, compostos com menor toxicidade aos organismos, além de transformar corantes “azo” em aminas aromáticas.

Baseado neste mecanismo desenvolveu-se um tratamento alternativo, com baixo custo e boa eficiência, que utiliza barreiras permeáveis de Fe(0) no tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos e inorgânicos. As barreiras, constituídas de metal granular, se estendem perpendicularmente ao fluxo de águas contaminadas e provocam a redução dos compostos orgânicos que a atravessam.^[29,30] Por outro lado, a utilização de Fe(0) apresenta durabilidade questionável, devido principalmente à passivação do ferro metálico por deposição de óxidos, resultando na diminuição de sua eficiência.^[31]

3.1.5. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados incluem diversas metodologias utilizadas para decomposição de poluentes orgânicos nas quais são formados os radicais hidroxila. O radical hidroxila é um forte agente oxidante ($E^0 = +2,8 \text{ V vs EPH}$) capaz de promover a mineralização de diversos compostos orgânicos, ou seja, sua completa oxidação a CO_2 e água.^[32-35]

Os processos oxidativos avançados vêm sendo empregados para controlar e remediar ambientes contaminados por poluentes recalcitrantes e/ou não biodegradáveis. Estes processos auxiliam e/ou substituem os processos tradicionais, alcançando uma maior eficácia e menor custo na degradação de substâncias orgânicas.^[36]

Nas metodologias baseadas nos POAs, a geração de radical hidroxila pode ser obtida através da utilização de precursores como ozônio e peróxido de hidrogênio ou pelo efeito da radiação em semicondutores (TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZnO , CdS , CdSe , Fe_2O_3). Entre os diversos semicondutores investigados, o TiO_2 é o mais utilizado.^[35]

3.2. TiO₂: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

O semicondutor TiO₂ é um óxido inerte química e biologicamente, de baixo custo, alta estabilidade contra fotocorrosão, que apresenta superfície hidrofílica e fotoatividade sob radiação ultravioleta.^[37,38] Na natureza, o TiO₂ é encontrado nas formas alotrópicas anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookite (ortorrômbico). Em laboratório, pode ser sintetizado através de diferentes métodos e, comercialmente, pode ser obtido a baixo custo, p.ex., através da empresa “Degussa” (TiO₂ P-25), com formulação que apresenta 80% em anatase e 20% em rutilo.^[39,40]

De modo geral, o TiO₂ apresenta diversas aplicações tais como em sensores químicos, produção de energia (células solares e de hidrogênio) e no tratamento de solo, ar e ambientes aquáticos contaminados por diversos tipos de poluentes.^[41]

3.2.1. Atividade fotocatalítica do TiO₂

Os estudos da aplicação de TiO₂ em fotocatalise heterogênea (FH) tiveram início nos anos 70 e foram intensificados nos anos 80.^[42] Fujishima e Honda^[43] demonstraram que a irradiação de um fotoânodo de TiO₂ promovia a eletrólise da água, resultando no desprendimento de O₂ no ânodo e de H₂ no cátodo de Pt. Estudos posteriores revelaram sua aplicação em fotocatalise heterogênea para decomposição de poluentes orgânicos.^[44] No início dos anos 90, o interesse por este óxido semicondutor aumentou muito devido à sua aplicação em células solares preparadas com filmes de TiO₂ mesoporosos sensibilizados com corante.^[45]

O princípio da FH se baseia na separação de cargas na superfície do semicondutor induzida pela irradiação. O processo se inicia com a incidência de um fóton com energia $h\nu$ igual ou superior à energia de banda proibida (E_{bg} , de *band gap*) do semicondutor.^[46] Para o TiO₂, a energia de

gap é de $E_{bg} \sim 3.2 \text{ eV}$, o que corresponde à radiação ultravioleta ($\lambda < 380 \text{ nm}$).^[47] A absorção da radiação causa a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução (e^-_{bc}) do TiO_2 , deixando uma lacuna (h_{bv}^+) na banda de valência (Figura 3.1).^[46]

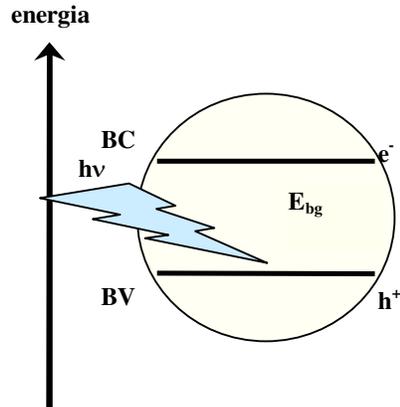


Figura 3.1. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semicondutor sob irradiação com energia igual ou maior que o intervalo de banda proibida (*band gap*).

O par elétron-buraco pode sofrer recombinação, dissipando energia como calor, ou reagir com espécies em solução. Na eletrólise foto-assistida da água, as lacunas oxidam a água levando ao desprendimento de O_2 no ânodo; os elétrons são transferidos ao cátodo pelo circuito externo, o que resulta na redução dos íons H^+ a H_2 .^[43]

Os princípios envolvidos podem ser discutidos considerando os processos que ocorrem na interface semicondutor/eletrólito. Um semicondutor, quando imerso em solução aquosa, sofre diversos processos interfaciais até que o sistema alcance o equilíbrio. Quando o semicondutor é colocado em contato com uma solução contendo um par redox, cada fase apresenta um potencial eletroquímico distinto. Para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, é necessário um fluxo de cargas entre o

semicondutor e solução aquosa, que resulta na sua redistribuição e formação de uma região de carga espacial.^[48] Elétrons fluem do semicondutor para a solução até que o potencial eletroquímico entre semicondutor e solução seja equivalente. Para manter a neutralidade elétrica, uma camada de carga espacial positiva desenvolve-se dentro do semicondutor, provocando uma alteração do potencial e resultando no encurvamento da banda no interior do semicondutor.^[49]

Sob irradiação, este equilíbrio também é alterado. Se o potencial do eletrodo for mais positivo que o potencial de banda plana, o potencial redox das espécies em solução desloca-se para valores mais positivos em relação ao nível de Fermi. A diferença de potencial entre o potencial redox das espécies em solução e o nível de Fermi, conhecida como fotopotencial, E_{ph} , gera um campo elétrico que promove a separação de cargas (Figura 3.2).^[50]

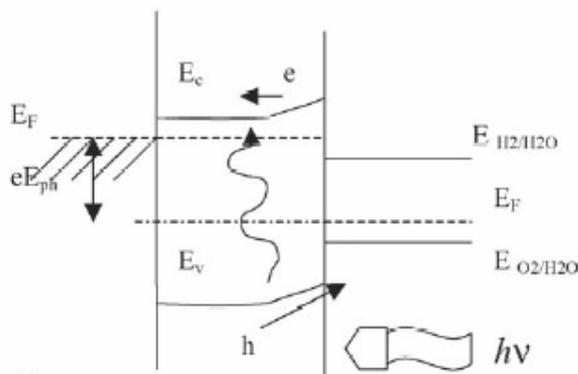


Figura 3.2. Diagrama de energia do semicondutor sob irradiação ($h\nu$), onde E_{ph} é o fotopotencial, E_c e E_v correspondem aos potenciais da borda da banda de condução e de valência e E_F é o nível de Fermi.^[51]

Desde que a separação de cargas seja eficiente, as lacunas podem reagir com a H_2O e/ou grupos OH^- na superfície do óxido gerando radicais hidroxila ($\bullet OH$). Devido ao seu alto poder oxidante, os radicais hidroxila oxidam diversos compostos orgânicos a CO_2 e H_2O .^[52]



Portanto, os poluentes podem ser oxidados pelos radicais hidroxila, ou mesmo pela reação direta com as lacunas fotogeradas, como pode ocorrer com ácidos carboxílicos:^[53]



Desta forma, através de diferentes mecanismos que envolvem as lacunas fotogeradas ou os radicais $\bullet OH$ formados pela reação das lacunas com grupos OH^- da superfície (Fig. 3.3), diversos compostos tóxicos e nocivos podem ser oxidados por este processo, incluindo fenóis, organoclorados, surfactantes, corantes, compostos farmacêuticos e resíduos agroquímicos.^[54-59]

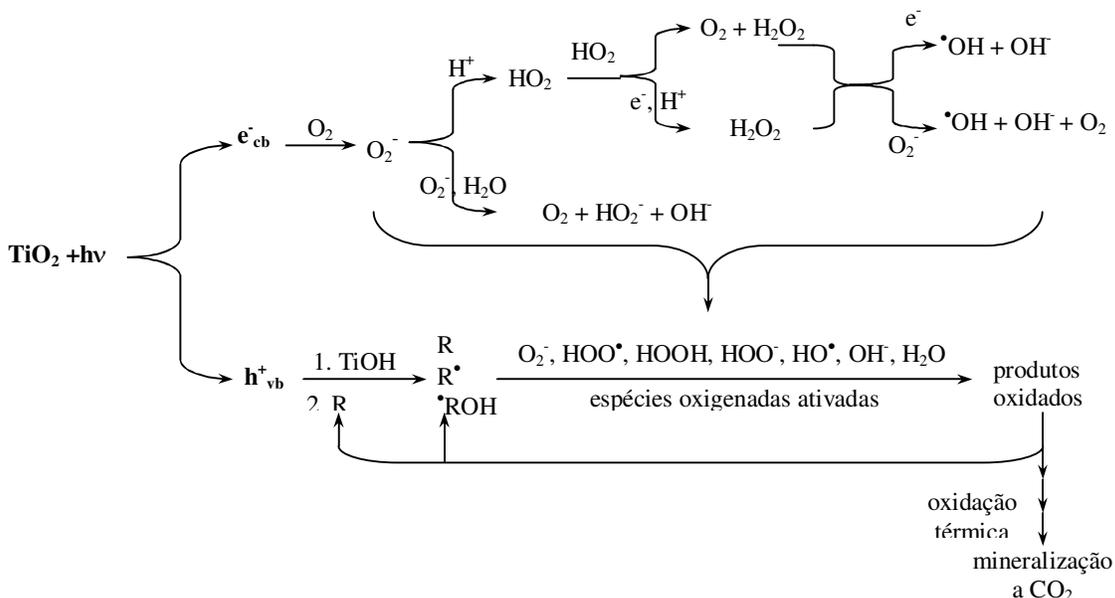


Figura 3.3. Esquema das possíveis reações químicas envolvidas no processo de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos na superfície do TiO₂.

3.2.2. Aplicações do TiO₂ na descontaminação de ambientes aquáticos

Em geral, os sistemas de FH utilizam o TiO₂ na forma de partículas em suspensão, embora este também seja aplicado como filme suportado em vidros, fibras ópticas, membranas de celulose, cerâmicos, eletrodos transparentes e outros materiais.

Para aplicação em suspensão utilizam-se amostras de TiO₂ com área superficial elevada, na faixa de 50 a 300 m²g⁻¹, o que resulta em alto rendimento da atividade catalítica na decomposição de várias substâncias orgânicas.^[60,61] A quantidade relativa de fotocatalisador em suspensão é um parâmetro importante no processo. Se for insuficiente, a difusão do poluente até a superfície das partículas será lenta, o que reduz a eficiência. A baixa concentração de TiO₂ resultará também na dependência da atividade catalítica com a raiz quadrada da intensidade luminosa.^[62,63] O grande problema da utilização de TiO₂ em suspensão é a necessidade de filtração após sua utilização, o que inviabiliza a aplicação deste sistema no tratamento de grandes volumes de água.

Suspensões aquosas de TiO₂ foram estudadas por Rafqah e seus colaboradores^[64] para degradação de Triclosan, 2,2,4-tricloro-2-hidroxi-difenil éter, um anti-séptico efetivo contra bactérias gram-positivas e gram-negativas. A decomposição total de 1,55 x 10⁻⁵ M de Triclosan ocorreu após 60 min., utilizando suspensões contendo 1,0 g L⁻¹ de TiO₂ sob irradiação UV. Na ausência do fotocatalisador, a radiação promoveu a decomposição de apenas 8 % do medicamento. Os autores discutiram ainda que o uso da radiação, na ausência do TiO₂, resulta na formação de uma substância altamente tóxica (2,8-diclorobenzeno-p-dioxina e 2,7-diclorobenzeno-p-dioxina) enquanto que, na presença do fotocatalisador, observou-se a completa degradação deste fármaco.

Suspensões aquosas de TiO_2 também foram amplamente empregadas para degradação de herbicidas e corantes em meio aquoso. Os herbicidas são utilizados na agricultura com o objetivo de elevar a produtividade de diversas culturas. Contudo, estas substâncias apresentam grande mobilidade, contaminando águas subterrâneas, águas superficiais e outras fontes. Ainda, devido à recalcitrância e/ou não-biodegradabilidade dos agrotóxicos, os tratamentos tradicionais são ineficientes. Um dos herbicidas utilizados na agricultura, potencialmente contaminante do solo e águas, é o iodosulfuron metil ester, que é utilizado para controle de gramíneas e ervas daninhas em culturas de cereais devido à sua ação de inibição da enzima acetolactase sintase. O iodosulfuron metil ester apresenta baixa velocidade de decomposição química e biológica, alta solubilidade em água e persistência no solo por vários meses. Suspensões aquosas de TiO_2 podem degradar este composto; estudos da cinética de degradação realizados para 20 mL de solução contendo 200 mg L^{-1} do herbicida, e $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 em suspensão, sob radiação UV, mostraram sua completa degradação após 120 minutos.^[65]

Diversos estudos também foram desenvolvidos para corantes, poluentes que apresentam grande potencial poluente e estético, elevada demanda de oxigênio e baixa biodegradabilidade. No processo de tingimento têxtil, cerca de 20 % do corante não se fixa nas fibras, sendo descarregado como efluente em corpos d'água.^[66] Efluentes provenientes de indústrias têxteis diminuem a transparência da água e a penetração da radiação solar, modificando a atividade fotossintética, eutrofização e o regime de solubilidade de gases. Além disso, estes compostos orgânicos são capazes de acelerar a corrosão de materiais cuja composição apresenta ferro. Embora o tratamento biológico apresente resultados bastante interessantes no tratamento de efluentes com baixa concentração de corante, a maior parte destas substâncias utilizadas em tinturarias apresenta

baixa biodegradação. Visando resolver este problema, Faisal e seus colaboradores^[67] investigaram a degradação do corante brometo de etídio. Partindo de solução com concentração inicial de 2×10^{-4} M do corante, obtiveram degradação quase completa após 200 minutos de irradiação UV a 125 W com 2 g L^{-1} de TiO_2 em suspensão.

Os exemplos mencionados ilustram a diversidade de poluentes passíveis de tratamento com TiO_2 . Além destes estudos, a Literatura apresenta ainda numerosos outros trabalhos relacionados às propriedades fotocatalíticas deste óxido.*

3.2.3. Aplicações do TiO_2 na produção de hidrogênio

As propriedades fotocatalíticas de TiO_2 vêm sendo empregadas na decomposição da água e substâncias orgânicas para produção de hidrogênio.

A produção de hidrogênio a partir da irradiação da água é inviável, devido à necessidade de radiação VUV. Por outro lado, sob irradiação UV com comprimento de onda de aproximadamente 380 nm, o TiO_2 pode ser utilizado para decomposição da água.

O potencial de equilíbrio para eletrólise da água, a 25° C e 1 atm, corresponde a 1,23 eV (Fig. 3.4).^[68] Para que a formação de hidrogênio seja efetiva, é necessário uma diferença de potencial maior que este valor e que esteja compreendida no intervalo entre o potencial da banda de condução e da banda de valência do semiconductor. O TiO_2 atende a estas exigências. Contudo, a produção de hidrogênio a partir da decomposição da água por fotocatalise heterogênea com TiO_2 ainda é baixa devido a fatores como recombinação de cargas e impossibilidade de utilização de radiação visível.
[69,70]

* Pesquisa realizada em 21 de Janeiro de 2008 na base de dados *ISI Web of Knowledge* com as palavras-chave “ TiO_2 AND Photocat*” resultou em mais de 9 200 resultados.

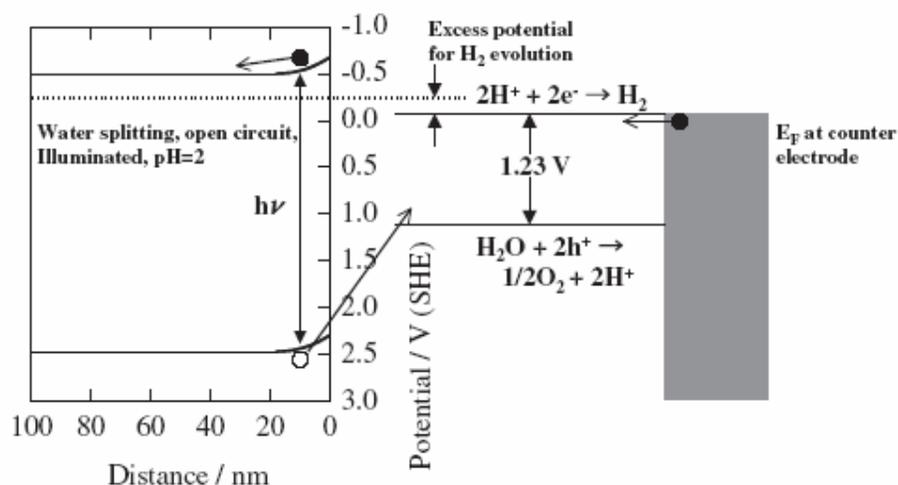


Figura 3.4. Representação da eletrólise da água por meio da fotoeletrocatalise utilizando TiO_2 .^[67]

Para que a eficiência da produção de hidrogênio com TiO_2 seja aumentada, são necessárias modificações na sua matriz para minimizar a recombinação e aumentar o aproveitamento da radiação visível, o que pode ser obtido através da inserção de íons dopantes, sensibilização por corantes, bem como adição de doadores de elétrons à solução e aplicação de potencial ao semiconductor.^[69]

A produção de hidrogênio e oxigênio foi obtida por Kitano e seus colaboradores^[71] utilizando radiação visível, com $\lambda \geq 420$ nm e TiO_2 e platina depositados em substrato de titânio, $\text{TiO}_2[\text{Ti}|\text{Pt}]$. Segundo os autores, o aproveitamento da radiação visível foi atribuído à diminuição da função trabalho do titânio na presença de Pt. Este efeito pode facilitar a transferência dos elétrons fotogerados e promover a redução de H^+ a H_2 . Os autores não apresentam, porém, um mecanismo para a redução da função trabalho do substrato metálico pela presença de Pt.

A irradiação de TiO_2 em soluções aquosas contendo compostos orgânicos também possibilita que, simultaneamente à formação de

hidrogênio, seja obtida a oxidação destas substâncias.^[72] Este efeito foi investigado no trabalho de Patsoura e seus colaboradores^[73], que utilizaram suspensões de TiO₂ modificado com Pt para degradação de metanol, etanol, propanol, 1-butanol, acetaldeído e ácido acético ($2,1 \times 10^{-4}$ a $8,6 \times 10^{-4}$ M) e corante *acid orange* (até 50 ppm). A utilização do corante permitiu a o aproveitamento de radiação de comprimento de onda maior que 400 nm. A quantidade de hidrogênio produzido foi proporcional ao consumo dos poluentes orgânicos em solução. Os resultados obtidos indicaram que as substâncias orgânicas em solução atuam como agentes doadores de elétrons, reagindo com as lacunas positivas na superfície do fotoânodo, o que minimiza a recombinação de cargas, aumentando a velocidade de produção de hidrogênio. Trata-se de uma estratégia muito promissora, considerando a possibilidade de produzir combustível e descontaminar água simultaneamente.

3.2.4. Outras aplicações

A consulta das publicações relacionadas ao TiO₂ revela ainda aplicações em diferentes áreas, dependendo das propriedades do material.^[58] Na área de engenharia, p.ex., devido à elevada permissividade relativa deste semicondutor (40-100), multicamadas de TiO₂ foram empregadas como capacitor em memórias de acesso aleatório dinâmico (DRAM, *dynamic random access memory*).^[74] A elevada condutividade térmica de partículas de TiO₂ em suspensão, cujo efeito pode ser parcialmente atribuído às suas pequenas dimensões (menor que 100 nm), resulta em elevado coeficiente de transferência convectiva de calor. Esta propriedade torna apropriada a aplicação das partículas de TiO₂ como material trocador de calor em tubulações retas com fluxo laminar ou turbulento em indústrias de geração de energia, produção química e

microeletrônica, em substituição a outros meios de transferência convectiva de calor, tais como água, óleos ou etileno glicol.^[75]

Dentre as aplicações em áreas relacionadas à saúde, destaca-se, p.ex., o desenvolvimento de membranas de TiO₂ com tamanho reduzido de poro (aproximadamente 0,11 μm após sinterização) para microfiltração de suspensões particuladas de macromoléculas e proteínas.^[76] Outra importante aplicação nesta área envolve a utilização de nanoestruturas de TiO₂ obtidas pelo método sol-gel que, devido à sua alta porosidade, podem ser empregadas como transportadores de fármacos, nos quais a velocidade de liberação da droga pode ser controlada. Estudos sobre a utilização de drogas anticonvulsivas em ratos revelaram que a velocidade de liberação da droga é controlada pela interação dos grupos hidroxílicos do óxido com o ácido valpróico do fármaco, que promovem uma redução eficiente da atividade epilética.^[77]

Outra aplicação do TiO₂ é sua utilização em células solares, dispositivos que transformam radiação em energia elétrica. As propriedades, aplicações e caracterização das células solares que serão utilizadas neste projeto serão discutidas no Capítulo 5.

3.3. EFICIÊNCIA DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: ESTRATÉGIAS PARA INIBIR O PROCESSO DE RECOMBINAÇÃO DE CARGAS

Apesar dos resultados promissores obtidos na degradação de substâncias orgânicas utilizando o dióxido de titânio, a eficiência da fotocatalise está limitada pelo processo de recombinação de cargas, i.e., a recombinação do par e_{bc}^-/h_{bv}^+ , com dissipação de energia como calor.^[78] A recombinação limita o rendimento quântico que poderia ser atingido neste

processo e diminui a eficiência da decomposição do poluente.^[78] Este problema pode ser minimizado pela utilização de estratégias que incluem a utilização de aceptores de elétrons na solução contendo o poluente, modificação do TiO₂ com íons, nanopartículas de metais e outros aditivos e aplicação de potencial ao filme de TiO₂ imobilizado.

3.3.1. Efeito da utilização de aceptores de elétrons na solução

Visando diminuir o processo de recombinação de cargas na superfície de TiO₂, podem ser adicionadas espécies capazes de capturar os elétrons foto-gerados e promovidos à banda de condução, tais como IO₄⁻, S₂O₈²⁻, ClO₃⁻, SO₄²⁻, BrO₃⁻ e o H₂O₂. Utilizando esta estratégia, investigouse o efeito da adição destes aditivos na degradação de 4-fluorfenol. Para um sistema contendo apenas suspensão de TiO₂, obteve-se a completa decomposição do poluente após 60 minutos sob irradiação UV. De modo geral, os autores observaram maior efeito catalítico na presença dos aditivos. Os melhores desempenhos foram observados para os sistemas UV/TiO₂/IO₄⁻ e UV/TiO₂/BrO₃⁻, que resultaram, respectivamente, em 80% e 67 % de degradação do poluente após 15 minutos de irradiação (e 25 % e 4 % de degradação na ausência de TiO₂). Cabe ressaltar, porém, que os autores compararam resultados obtidos em diferentes condições experimentais (60 minutos na ausência de aditivos e 15 minutos nos estudos realizados com a adição de aditivos). O mecanismo proposto sugere que a captura dos elétrons evita a recombinação de cargas (Fig. 3.1), originando intermediários radicais reativos que contribuem para maior eficiência na degradação do poluente orgânico.^[79]

3.3.2. Modificação do TiO₂ com íons, nanopartículas de metais e outros aditivos

O aumento da eficiência da atividade fotocatalítica de TiO₂ também pode ser alcançado através da modificação no seu intervalo de banda proibida, o que permite um maior aproveitamento da radiação visível. Este efeito pode ser obtido por meio da adição de íons (p.e.x. Fe (III)) ou nanopartículas de metais (Pd, Ag, Au), e aditivos como CdS e arginina, que podem influenciar o processo de recombinação de cargas e consequentemente, a atividade fotocatalítica e a velocidade de transferência interfacial de elétrons.^[46]

Para o TiO₂, a energia de gap é $E_{bg} = 3,2$ eV, equivalente à radiação com $\lambda = 380$ nm. Este óxido apresenta baixo aproveitamento do espectro solar, que emite predominantemente radiação visível e menos que 5 % em radiação UV. A associação do TiO₂ com o CdS ($E_{bg} = 2,4$ eV, $\lambda = 510$ nm) permite obter, portanto, maior aproveitamento da radiação solar.^[80] O CdS também apresenta a borda da banda de condução 0,5 V mais negativa que o TiO₂, o que melhora a separação de cargas.^[81] A investigação do aumento da atividade fotocatalítica do híbrido CdS-TiO₂ em relação ao TiO₂ não modificado foi realizada através da fotodegradação de soluções aquosas de fenol, 2-clorofenol, pentaclorofenol, laranja de metila e azul de metileno utilizando-se radiação com comprimento de onda maior que 405 nm.^[82] Utilizando suspensão contendo 0,5 g L⁻¹ de fotocatalisador para degradação de 4-clorofenol 2×10^{-4} M, sob radiação de 420 nm, a constante de velocidade de degradação, k_{obs} , aumentou em uma ordem de grandeza, de $6,0 \times 10^{-4}$ min⁻¹ para $5,3 \times 10^{-3}$ min⁻¹.^[83]

A atividade fotocatalítica também pode ser alterada através da adição de cátions metálicos ao óxido semiconductor. Em geral, observa-se que a adição de cátions na matriz nanocristalina provoca uma diminuição do

tamanho das partículas, o que resulta em aumento da área superficial e, conseqüentemente, do número de sítios ativos na superfície do fotocatalisador.^[78] O aumento da área superficial do TiO₂ modificado com soluções 1,5 % (m/m) de AgNO₃ e AgF resultou em uma maior decomposição de 1,4 diclorobenzeno, um aumento de 30 % e 35 % respectivamente em relação ao TiO₂ não modificado. Os autores do trabalho, não apresentaram, porém, o mecanismo para este efeito.^[84]

Resultados interessantes também foram obtidos por Sayilkan^[85] na comparação de filmes de TiO₂ dopado ou não com Sn⁴⁺, e depositados sobre aço inoxidável. Íons Sn⁴⁺ substituem íons Ti⁴⁺ na rede cristalina de TiO₂, pois ambos apresentam valores similares de eletronegatividade e raio iônico (1,8 e 1,5 e 69 e 53 pm, respectivamente). Os fotocatalisadores dopado e não dopado foram empregados em experimentos de degradação de solução contendo 5 mg L⁻¹ do corante “malaquita green”. Após 460 minutos sob irradiação UV, para TiO₂ dopado com Sn⁴⁺, TiO₂(Sn), observou-se decomposição de (97,0 ± 0,5) % do corante e, para TiO₂, degradação de (80 ± 10) %. Após 250 minutos sob radiação visível, o grau de decomposição do corante foi 80% para TiO₂(Sn) e 67% para TiO₂ não dopado. Os autores relacionaram o desempenho dos fotocatalisadores à área de superfície: 83 m² g⁻¹ para os filmes TiO₂(Sn) e 40,84 m² g⁻¹ para os filmes de TiO₂ não dopado. Análises por microscopia eletrônica de varredura revelaram o menor tamanho das partículas de TiO₂ dopado (1,02-8,25 μm) em relação ao TiO₂ não dopado (1,07-11,72 μm). Sugeriu-se, então, que os íons Sn⁴⁺ podem controlar o tamanho, impedindo a coalescência entre as partículas de TiO₂ no filme.

Outro método de alteração da atividade fotocatalítica consiste da adição de diferentes aditivos, tais como aminoácidos, ao TiO₂. Tais aditivos modificam a distribuição de carga na superfície do fotocatalisador,

afetando a adsorção das moléculas-alvo e desse modo, a velocidade de fotodegradação. Este efeito foi investigado na modificação da superfície de TiO_2 com monocamadas de arginina.^[86] A arginina apresenta dois diferentes grupos amina, com diferentes valores de pKa, que, dependendo do pH da solução, interagem eletrostaticamente com o TiO_2 ou com as moléculas-alvo. Desta forma, a mistura arginina- TiO_2 (TiO_2 0,01 M e arginina $3,2 \times 10^{-3}$ M) atua na redução de substâncias orgânicas, como o nitrobenzeno, a anilina, ou metais (mercúrio). Estas características foram estudadas na degradação de 4×10^{-4} mol L^{-1} de 4-nitrofenol em soluções com pH 9 ou 3, sob radiação UV. Um aumento do pH poderia diminuir a interação entre o 4-nitrofenol e a superfície carregada negativamente de TiO_2 (ponto isoelétrico de 6,85), porém a modificação com arginina inverte a carga superficial de negativa para positiva (arginina apresenta carga positiva em pH menor que 11) inibindo a repulsão do contaminante alvo (pKa de 7,15) carregado negativamente. Observou-se que 4-nitrofenol foi degradado completamente após 90 minutos em pH 9, porém em pH 3, após 180 minutos, 36% do contaminante permaneceu remanescente.

Outro exemplo de modificação das características da superfície do TiO_2 foi realizada por Kryukova^[87] utilizando enxofre e platina, cujas alterações tinham objetivo tornar a superfície de TiO_2 mais positiva, de caráter ácido, e conseqüentemente aumentar sua capacidade de adsorção. Os autores alegaram que, quando o enxofre é inserido nos interstícios da rede cristalina de TiO_2 , a interação entre os orbitais 3p do enxofre e 2p do oxigênio, provoca um estreitamento da banda proibida do semicondutor. Esta modificação resulta na absorção de radiação em λ maior que 380 nm. Para comparar o efeito desta modificação, investigou-se a degradação de solução aquosa 1×10^{-4} M do corante “acid orange 7”, sob radiação UV. Utilizando 15 mg de cada fotocatalisador para os sistemas contendo TiO_2 , híbrido S- TiO_2 (1,5 % m/m), e mistura S- TiO_2 |Pt (2,0 % m/m), obtiveram-

se, respectivamente, degradação de 88 %, 66 % e 97 %. O resultado esperado com a modificação do TiO₂ com o enxofre não foi observado, porém a introdução de platina ao sistema S-TiO₂ melhorou a eficiência de degradação do corante. A contribuição à inibição do processo de recombinação de cargas foi associada à barreira de Schottky na interface platina|suporte e ao fluxo de elétrons do semiconductor para platina, como resultado da diferença entre seus níveis de Fermi.

Os resultados apresentados demonstram que a modificação da matriz nanocristalina de TiO₂ com diferentes aditivos pode proporcionar um aumento na taxa de decomposição de poluentes orgânicos. Este comportamento é decorrente de alterações nas características morfológico-estrutural do fotocatalisador de TiO₂, como diminuição dos tamanhos das partículas, ou aglomerado de partículas, com conseqüente aumento da área superficial e modificação da carga superficial e a alteração dos níveis de energia do fotocatalisador TiO₂ (como estreitamento da banda proibida, modificação de níveis de Fermi), que resultam em melhor aproveitamento da radiação visível.

3.3.3. Aplicação de potencial ao filme de TiO₂ imobilizado

A eficiência quântica, i.e., a razão do número de elétrons formados pelo número de fótons incididos no fotocatalisador, pode ser comprometida pela velocidade do processo de recombinação de cargas. Uma alternativa para minimizar a recombinação de cargas consiste em aplicar um potencial externo ao fotoeletrodo. O potencial aplicado provoca um gradiente de potencial para o interior do filme de TiO₂, originando uma força que conduz elétrons e buracos fotogerados em direções opostas, inibindo sua recombinação.^[88] Consequentemente, ocorre um aumento da densidade da corrente resultante do movimento dos elétrons fotogerados do eletrodo de trabalho para o contra-eletrodo.^[89] Como resultado, surge um gradiente de

concentração na solução nas vizinhanças do fotoânodo, o que contribui para o transporte das espécies para sua superfície, aumentando a taxa de degradação dos compostos orgânicos.^[90,91] Contudo, deve ser ressaltado que, mesmo sob aplicação de uma ampla voltagem ao eletrodo semicondutor, o mecanismo de recombinação também pode ocorrer.^[92]

Investigando eletrodos de nanotubos de TiO₂, Yang e seus colaboradores^[93] compararam a degradação de pentaclorofenol 20 ppm em solução aquosa 0,01 M de Na₂SO₄ por fotocatalise heterogênea e por processo fotocatalítico associado ao eletroquímico. A velocidade de decomposição através do processo fotoeletrocatalítico foi maior que o fotocatalítico ($k_{obs} = 0,0335 \text{ min}^{-1}$ e $k_{obs} = 0,0191 \text{ min}^{-1}$), e, após 3 horas de tratamento observou-se a degradação de 100 e de 82 % respectivamente. Como experimento de controle foi realizado a fotólise, que apresentou degradação de 57 % no mesmo período. A aplicação de 0,6 V vs EPC (eletrodo padrão de calomelano) não resultou em degradação do pentaclorofenol após 2 horas de tratamento eletroquímico. Dois anos antes, Quan e seus colaboradores^[89] investigaram a degradação de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (51 ppm em Na₂SO₄ 0,05 M e pH 3,3) utilizando eletrodo de TiO₂ dopado com platina. Após 5 horas de tratamento utilizando potencial externo, fotólise e fotoeletrocatalise obtiveram 16, 27 e 53% de mineralização, respectivamente. O processo fotoeletrocatalítico apresenta, portanto, um efeito sinérgico quando se compara os resultados obtidos para os processos fotocatalítico e eletroquímico.

Estudos realizados com a bactéria *Escherichia coli* também demonstraram a eficácia da fotocatalise heterogênea eletroassistida. As colônias de bactérias (concentração inicial de 10⁶-10⁷ células por mL, em solução de NaCl 0,01%, em pH 7) foram submetidas à decomposição através de aplicação de potencial, irradiação UV e fotocatalise heterogênea

eletroassistida, utilizando TiO_2 imobilizado. A concentração de bactérias foi reduzida em 1, 1-2 e 5-6 ordens de grandeza quando submetidas ao tratamento eletroquímico, irradiação e fotoeletrocatalise.^[94]

Através da mesma tecnologia, foram tratadas soluções aquosas contendo $0,02 \text{ g L}^{-1}$ do corante azul de metileno com eletrodo de TiO_2 em sistemas no escuro, sob radiação UV, fotocatalise e fotoeletrocatalise (aplicação de $0,5 \text{ V}$ e irradiação UV ou laser). No escuro, a degradação do composto foi de apenas 10% após 150 minutos. Neste mesmo período, 40% do corante foi degradado por fotólise e, para fotocatalise heterogênea e fotocatalise heterogênea eletroassistida sob radiação UV e laser, foram degradados 80 , 85 e 90% , respectivamente.^[95] Para o corante laranja de metila (10 mg L^{-1} em $0,1 \text{ M}$ de NaCl), Zainal e Lee^[38] observaram que, sob irradiação com lâmpada halógena de 300 W e aplicação de potencial de $0,00$ a $1,25 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), a degradação aumentou de 25 para 100% em 120 minutos de tratamento.

Além de corantes, a fotoeletrocatalise foi utilizada também na degradação do bisfenol ($11,2 \text{ mg L}^{-1}$ em solução aquosa de Na_2SO_4 e pH $6,17$). Utilizando apenas eletrólise, após 180 min sob 3 V vs. EPC, obteve-se 5% de degradação enquanto que, no mesmo período, a fotocatalise sob radiação UV apresentou 88% de degradação. Quando o fotoeletrodo de TiO_2 nanocristalino foi submetido simultaneamente à irradiação e aplicação de potencial, observou-se que a eficiência de degradação variou dependendo do material do contra-eletrodo; após 120 minutos de tratamento obtiveram-se 84% de degradação utilizando CE de platina e 96% para carbono vítreo reticulado.^[96] Os autores não explicaram qual a influência do material do contra-eletrodo neste processo.

Estudos similares foram realizados na degradação de ácido fórmico utilizando fotoeletródos de filme poroso de TiO_2 suportado em eletrodo

transparente de SnO₂(F), vidro-FTO. Verificou-se que, com a imposição de um pequeno potencial positivo no vidro-FTO|TiO₂ houve um considerável aumento na velocidade de degradação do ácido fórmico. Neste estudo, relata-se ainda outro resultado muito interessante. Utilizando uma célula fotoeletroquímica com dois compartimentos, com uma solução de cobre no compartimento catódico, ao iluminar o fotoânodo de TiO₂ com a célula em curto-circuito, obteve-se a foto-oxidação eletroquimicamente assistida do ácido fórmico no ânodo e a redução de Cu²⁺ a Cu⁰ no cátodo.^[90] Utilizando uma configuração semelhante, outros autores obtiveram a decomposição de derivados de clorofenol no ânodo e geração de H₂ no cátodo.^[97] Estes experimentos tornam o processo de fotodegradação de poluentes em eletrodos de filme suportado de TiO₂ ainda mais vantajoso, porque pode ser conjugado a um processo para obtenção de H₂.^[98, 99]

A literatura apresenta, ainda, muitos outros relatos que confirmam que a aplicação de um potencial externo ao fotoeletrodo contribui para o aumento da degradação de poluentes orgânicos.^[56-101] Embora estes trabalhos tenham sido desenvolvidos em escala reduzida ou em escala piloto, os bons resultados relatados motivam um maior investimento de pesquisas nesta área. Espera-se que esta técnica possa ser usada na remediação de volumes maiores de águas contaminadas, contribuindo para a decomposição de poluentes em efluentes industriais e águas superficiais.

Referências

¹ Pelegrini, R. T.; Freire, R. S.; Duran, N.; Bertazzoli, R.; “Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent”. *Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 2849-2853.

² Ilisz, I.; Dombi, A.; Mogyorósi, K.; Farkas, A.; Dékány, I.; “Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO₂ photocatalysis”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **39** (2002) 247-256.

³ Essam, T.; Amin, M. A.; Tayeb, O. E.; Mattiasson, B.; Guieysse, B.; “Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO₂ photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment”. *Water Res.*, **41** (2007) 1697-1704.

⁴ Suryaman, D.; Hasegawa, K.; Kagaya, S.; “Combined biological and photocatalytic treatment for the mineralization of phenol in water”. *Chemosphere*, **65** (2006) 2502-2506.

-
- ⁵ Lee, C.; Yoon, J.; "Applicaton of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **165** (2004) 35-41.
- ⁶ Almeida, E.; Assalin, M. R.; Rosa, M. A.; Duran, N.; "Wastewater treatment by oxidation with ozone". *Quim. Nova*, **27** (2004) 818-824, 2004.
- ⁷ Kabir, M. F.; Vaisman, E.; Langford, C. H.; Kantzas, A.; "Effects of hydrogen peroxide in a fluidized bed photocatalytic reactor for wastewater purification". *Chem. Eng. J.*, **118** (2006) 207-212.
- ⁸ Watanabe, T.; Ishii, T.; Yoshimura, Y.; Nakazawa, H.; "Determination of chlorine dioxide using 4-aminoantipyrine and phenol by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **341** (1997) 257-262.
- ⁹ Jia, J. B.; Zhou, J.T.; Zhang, A. L.; Liu, W. L.; Song, X. R.; "Novel electrochemical heterogeneous catalytic reactor for organic pollutant abatement". *Russ. J. Electrochem.*, **43** (2007) 296-300.
- ¹⁰ Feng, Y. J.; Li, X. Y.; "Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution". *Water Res.*, **37** (2003) 2399-2407.
- ¹¹ Wang, Y. H.; Chan, K. Y.; Li, X. Y.; So, S. K.; "Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel-antimony doped tin oxide electrode". *Chemosphere*, **65** (2006) 1087-1093.
- ¹² Xu, L.; Wang, W.; Wang, M.; Cai, Y.; "Electrochemical degradation of tridecane dicarboxylic acid wastewater with tantalum-based diamond film electrode". *Desalination*, **222** (2008) 388-393.
- ¹³ Li, X. Y.; Cui, Y.; Feng, Y.; Zhao-ming Xie, Z.; Gu, J.; "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes". *Water Res.*, **39** (2005)1972-1981.
- ¹⁴ Arslan, G.; Yazici, B.; Erbil, M.; "The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol". *J. Hazard. Mater.*, **124** (2005) 37-43.
- ¹⁵ Panié V. V., Dekanski A. B., Vidakovic T. R., Miskovic-Stankovic, V. B., Javanovic, B. Z., "Oxidation of phenol on RuO₂-TiO₂/Ti anodes". *J. Solid State Electrochem.*, **9** (2005) 43-54.
- ¹⁶ Carvalho, R. H.; Lemos, F.; Lemos, M. A. N. D. A.; Cabral, J. M. S.; Ramôa Ribeiro, F.; "Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes: Part 1. Electrochemical behaviour over NaY zeolite". *J. Molec. Catal A: Chem.*, **248** (2006) 48-52.
- ¹⁷ Fino, D.; Jara, C. C.; Saracco, G.; Specchia, V.; Spinelli, P.; "Deactivation and regeneration of Pt anodes for the electro-oxidation of phenol". *J. Appl. Electrochem.*, **35** (2005) 405-411.
- ¹⁸ Robinson, T; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P.; "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresour. Technol.*, **77** (2001) 247-255.
- ¹⁹ Taghipour, F.; Sozzi, A.; "Modeling and design of ultraviolet reactors for disinfection by-product precursor removal". *Desalination*, **176** (2005) 71-80.
- ²⁰ Han, W.; Zhu, W.; Zhang, P.; Zhang, Y.; Li, L.; "Photocatalytic degradation of phenols in aqueous solution under irradiation of 254 and 185 nm UV light". *Catal. Today*, **90** (2004) 319-324.
- ²¹ Bussandri, A.; van Willigen, H.; "FT-EPR Study of the Wavelength Dependence of the Photochemistry of Phenols". *J Phys. Chem. A: Chem.*, **106** (2002) 1524-1532.
- ²² Alapi, T.; Dombi, A.; "Comparative study of the UV and UV/VUV-induced photolysis of phenol in aqueous solution" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **188**, (2007) 409-418.
- ²³ Yang, Q.; Dionysiou, D. D.; "Photolytic degradation of chlorinated phenols in room temperature ionic liquids". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **16** (2004) 229-240.
- ²⁴ Pouloupoulos, S. G.; Arvanitakis, F.; Philippopoulos, C. J.; "Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide". *J. Hazard. Mater.*, **129** (2006) 64-68.
- ²⁵ Nakatani, N.; Hashimoto, N.; Shindo, H.; Yamamoto, M.; Kikkawa, M.; Sakugawa, H.; "Determination of photoformation rates and scavenging rate constants of hydroxyl radicals in natural waters using an automatic light irradiation and injection system". *Anal. Chim. Acta*, **581** (2007) 260-267.
- ²⁶ Busset, C.; Mazellier, P.; Sarakha, M.; De Laat, J.; "Photochemical generation of carbonate radicals and their reactivity with phenol". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **185** (2007) 127-132.

-
- ²⁷ Nam, S.; Tratnyek, P. G.; "Reduction azo dyes with zero-valent iron". *Water Res.*, **34** (2000) 1837-1845.
- ²⁸ Lin, C. J.; Lo, S. L.; "Effect of iron surface pretreatment on sorption and reduction of trichloroethylene in a closed bath system". *Water Res.*, **37** (2005) 1037-1045.
- ²⁹ Balko, A. B.; Tratnyek, P. G.; "A discovery-based experiment illustrating how iron metal is used to remediate contaminated groundwater". *J. Chem. Educ.*, **78** (2001) 1661-1664.
- ³⁰ Wellington, S. P.; Freire, R. S.; "Zero-valent iron: a new approach for treatment of waters contaminated with organic pollutants". *Quim. Nova*, **28** (2005) 130-136.
- ³¹ Cai, Z.; Thomson, N. R.; Wilson, R. E.; Oswald, S. E.; "A lumped parameter approach to model the treatment of organic contaminant by a granular iron filled fracture". *Adv. Water Resour.*, **29** (2006) 624-628.
- ³² Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; "Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications". *Quim. Nova*, **21** (1998) 69-72.
- ³³ Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M.; "Photochemical processes for water treatment". *Chem. Rev.* **93** (1993) 671-698.
- ³⁴ Fox, M. A.; Dulay, M. T.; "Heterogeneous photocatalysis". *Chem. Rev.* **93** (1993) 341-357.
- ³⁵ Kusvuran, E.; Samil, A.; Atanur, O. M.; Erbatur, O.; "Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV". *Appl. Catal. B: Environ.*, **58** (2005) 211-216.
- ³⁶ Vione, D.; Minero, C.; Maurino, V.; Carlotti, M. E.; Picatonotto, T.; Pelizzetti, E.; "Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO₂-based heterogeneous photocatalyst". *Appl. Catal. B: Environ.*, **58** (2005) 79-88.
- ³⁷ Hoffmann, M. R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.; "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". *Chem. Rev.*, **95** (1995) 69-96.
- ³⁸ 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.
- ³⁹ Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; "Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ Electrodes". *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 6382-6390.
- ⁴⁰ Thompson, T.; Yates Jr., J. T.; "Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical process". *Chem. Rev.*, **106** (2006) 4428-4453.
- ⁴¹ Tiburtius, E. R. L.; Zamora, P. P.; Emmel, A.; "Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes". *J. Hazard. Mater.*, **126** (2005) 86-90.
- ⁴² Hosseini, S. N.; Borghei, S. M.; Vossoughi, M.; Taghavinia, N.; "Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol". *Appl. Catal. B: Environ.*, **74** (2007), 53-62.
- ⁴³ Fujishima, A.; Honda, K.; "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, **238** (1972) 37.
- ⁴⁴ Hsien, Y.; Chang, C.; Chen, Y.; Cheng, S.; "Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves". *Appl. Catal. B: Environ.*, **31** (2001) 241-249.
- ⁴⁵ Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems". *Chem Rev.* **95** (1995) 49-68.
- ⁴⁶ Choi, Wonyong; "Pure and modified TiO₂ photocatalyst and their environmental applications". *Catalysis Surveys from Asia*, **10** (2006) 16-28.
- ⁴⁷ Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Braun, B.; Maldonado, M. I.; "Enhancement of rate of solar photocatalytic organic pollutants by inorganic oxidizing species". *Appl. Catal. B: Environ.*, **17** (1998) 347-356.

-
- ⁴⁸ Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr., J. T.; "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanism and select results". *Chem. Rev.*, **95** (1995) 735- 758.
- ⁴⁹ Natarajan, A.; Oskam, G.; Searson, P. C.; "The potential distribution at the semiconductor/solution interface". *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 7793-7799.
- ⁵⁰ Bard A. J., Faulkner L. R, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons, 2001.
- ⁵¹ 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.
- ⁵² 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.
- ⁵³ Herrmann, J. M.; Guillard, C.; "Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters" *C. R. Acad. Sci., Ser. IIC: Chim.*, **3** (2000) 417-422
- ⁵⁴ Canela, M.C.; Alberici, R.M.; Sofia, R.C.R.; Eberlin, M.N.; Jardim, W.F.; "Destruction of Malodorous Compounds Using Heterogeneous Photocatalysis". *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 2788-2792.
- ⁵⁵ Alberici, R. M.; Canela, M. C.; Eberlin, M.N.; Jardim, W.F.; "Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV-VIS". *Appl. Catal. B: Environ.* **30** (2001) 389-397.
- ⁵⁶ Pinhedo, L.; Pelegrini, R.; Bertazzoli, R.; Motheo, A. J.; "Photoelectrochemical degradation of humic acid on a (TiO₂)(0.7)(RuO₂)(0.3) dimensionally stable anode". *Appl. Catal. B: Environ.*, **57** (2005) 75-81.
- ⁵⁷ Pelegrini, R.T.; Freire, R. S.; Duran, N.; Bertazzoli, R.; "Photoassisted Electrochemical Degradation of Organic Pollutants on a DSA Type Oxide Electrode: Process Test for a Phenol Synthetic Solution and Its Application for the E1 Bleach Kraft Mill Effluent". *Env. Sci. Technol.*, **35** (2001) 2849-2853.
- ⁵⁸ Zaroni, M. V. B.; Sene, J. J.; Anderson, M. A.; "Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **157** (2003) 55-63.
- ⁵⁹ Pirkanniemi, K.; Sillanpaa, M.; "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review". *Chemosphere*, **48** (2002) 1047-1060.
- ⁶⁰ Balasubramanian, G.; Dionysiou, D. D.; Suidan, M. T.; Baudin, I.; Laïné, J.; "Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water". *Appl. Catal. B: Environ.*, **47** (2004) 73-84.
- ⁶¹ Gummy, D.; Rincon, A. G.; Hajdu, R.; Pulgarin, C.; "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study". *Sol. Energy*, **80** (2006) 1376-1381.
- ⁶² Modestov, A. D.; Lev, O.; "Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **112** (1998) 261-270.
- ⁶³ Balasubramanian, G.; Dionysiou, D. D.; Suidan, M. T.; Baudin, I.; Laïné, J.; "Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water". *Appl. Catal. B: Environ.*, **47** (2004) 73-84.
- ⁶⁴ Rafqah, S.; Chung, P. W. W.; Nelieu, S.; Einhorn, J.; Sarakha, M.; "Phototransformation of triclosan in the presence of TiO₂ in aqueous suspension: Mechanistic approach". *Appl. Catal. B: Environ.*, **66** (2006) 119-125.
- ⁶⁵ Sleiman, M.; Conchon, P.; Ferronato, C.; Chovelon, J.; "Iodosulfuron degradation by TiO₂ photocatalysis: Kinetic and reactional pathway investigations". *Appl. Catal. B: Environ.*, **71** (2007) 279-290.
- ⁶⁶ Souza, C. R. L.; Zamora, P. P.; "Degradation of reactive dyes by the metallic iron/hydrogen peroxyde system". *Quim. Nova*, **28** (2005) 226-228.

-
- ⁶⁷ Faisal, M.; Tariq, M. A.; and Muneer, M.; "Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania". *Dyes Pigment.*, **72** (2007) 233-239.
- ⁶⁸ Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A.; "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 8269-8285.
- ⁶⁹ Ni, M.; Leung, M. K. H.; Leung, D. Y. C.; Sumathy, K.; "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11** (2007) 401-425.
- ⁷⁰ Matsuoka, M.; Kitano, M.; Takeushi, M.; Tsujimaru, K.; Anpo, M.; Thomas, J. M.; "Photocatalysis for new energy production - Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production". *Catal. Today*, **122** (2007) 51-61.
- ⁷¹ Kitano, M.; Tsujimaru, K.; Anpo, M.; "Decomposition of water in the separate evolution of hydrogen and oxygen using visible light-responsive TiO₂ thin film photocatalysts: Effect of the work function of the substrates on the yield of the reaction". *Appl. Catal., A*, **314**, (2006) 179-183.
- ⁷² Patsoura, A.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E.; "Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen". *Catal. Today*, **124** (2007) 94-102.
- ⁷³ Patsoura, A.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E.; "Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes". *Appl. Catal. B: Environ.*, **64** (2006) 171-179.
- ⁷⁴ Kukli, K.; Ritala, M.; Leskelä, M.; Sundqvist, J.; Oberbeck, L.; Heitmann, J.; Schröder, U.; Aarik, J.; Aidla, A.; "Influence of TiO₂ incorporation in HfO₂ and Al₂O₃ based capacitor dielectrics". *Thin Solid Films*, **515** (2007) 6447-6451.
- ⁷⁵ He, Y.; Jin, Y.; Chen, H.; Ding, Y.; Cang, D.; Lu, H.; "Heat transfer and flow behaviour of aqueous suspensions of TiO₂ nanoparticles (nanofluids) flowing upward through a vertical pipe". *Int. J. Heat Mass Transfer*, **50** (2007) 2272-2281.
- ⁷⁶ Meulenbergh, W. A.; Mertens, J.; Bram, M.; Buchkremer, H. P.; Stöver, D.; "Graded porous TiO₂ membranes for microfiltration". *Journal of the European Ceramic Society*, **26** (2006) 449-454
- ⁷⁷ López, T.; Ortiz, E.; Quintana, P.; González, R. D.; "A nanostructured titania bioceramic implantable device capable of drug delivery to the temporal lobe of the brain". *Colloids and Surf. A*, **300** (2007) 3-10.
- ⁷⁸ 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.
- ⁷⁹ Selvam, K.; Muruganandham, M.; Muthuvel, I.; Swaminathan, M.; "The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol". *Chem. Eng. Technol.*, **128** (2007) 51-57.
- ⁸⁰ Tristão, J. C.; Magalhães, F.; Corio, P.; Sansiviero, M. T. C.; "Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO₂ semiconductor composite". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **181** (2006) 152-157.
- ⁸¹ Chen, S.; Paulose, M.; Ruan, C.; Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Kouzoudis, D.; Grimes, C. A.; "Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO₂ nanotube-array photoelectrodes: Preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **177** (2006) 177-184.
- ⁸² Demeestere, K.; Dewulf, J.; Ohno, T.; Salgado, P. H.; Langenhove, H. V.; "Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide". *Appl. Catal. B: Environ.*, **61** (2005) 140-149.
- ⁸³ Lo, S. C.; Lin, C. F.; Wu, C. H.; Hsieh, P. H.; "Capability of coupled CdSe/TiO₂ for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol". *J. Hazard. Mater.*, **114** (2004) 183-190.
- ⁸⁴ Dobosz, A.; Sobczyk, A.; "The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol". *Water Res.*, **37** (2003) 1489-1496.

-
- ⁸⁵ Sayilkan, H.; “Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺-doped and undoped TiO₂ thin film coated stainless steel under UV- and VIS-irradiation”. *Appl. Catal. A: Gen.*, **319** (2007) 230-236.
- ⁸⁶ Ahn, W. Y.; Sheeley, S. A.; Rajh, T.; Cropek, D. M.; “Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol with arginine-modified titanium dioxide nanoparticles”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **74** (2007) 103-110.
- ⁸⁷ Kryukova, G. N.; Zenkovets, G. A.; Shutilov, A. A.; Wilde, M.; Günther, K.; Fassler, D.; Richter, K.; “Structural peculiarities of TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts for the photocatalytic oxidation of aqueous solution of Acid Orange 7 Dye upon ultraviolet light”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **71** (2007) 169-176.
- ⁸⁸ Yang, J.; Chen, C.; Ji, H.; Ma, W.; Zha, J.; “Mechanism of TiO₂-assisted photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation: photoelectrocatalytic study by TiO₂-film electrode”. *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 21900-21907.
- ⁸⁹ Quan, X.; Chen, S.; Su, J.; Chen, J.; Chen, G.; “Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode”. *Sep. Pur. Tech.*, **34** (2004) 73-79.
- ⁹⁰ 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
- ⁹¹ Byrne, J. A.; Davidson, A.; Dunlop, P.S.M.; Eiggins, B.R.; “Water treatment using nano-crystalline TiO₂ electrodes”. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.***148** (2002) 365-374.
- ⁹² Solarska, R.; Rutkowska, I.; Morand, R.; Augustynski, J.; “Photoanodic reactions occurring at nanostructured titanium dioxide films”. *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 2230-2236.
- ⁹³ 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: Gen.*, **301** (2006) 284-291.
- ⁹⁴ Baram, N.; Starosvetsky, D.; Starosvetsky, J.; Epshtein, M.; Armon, R.; Ein-Eli, Y.; “Enhanced photo-efficiency of immobilized TiO₂ catalyst via intense anodic bias”. *Electrochem. Commun.*, **9** (2007) 1684-1688.
- ⁹⁵ Li, J.; Zheng, L.; Li, L.; Xian, Y.; Jin, L.; “Fabrication of TiO₂/Ti electrode by laser-assisted anodic oxidation and its application on photoelectrocatalytic degradation of methylene blue”. *J. Hazard. Mater.*, **139** (2007) 72-78.
- ⁹⁶ Xie, Y. B. Li, X.Z.; “Preparation and characterization of TiO₂/Ti film electrodes by anodization at low voltage for photoelectrocatalytic application”. *J Appl. Electrochem.*, **36** (2006) 663-668.
- ⁹⁷ Mbindyo, J. K. N.; Ahmadi, M.F.; Rusling, J. F.; “Pollutant Decomposition with Simultaneous Generation of Hydrogen and Electricity in a Photogalvanic Reactor”. *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 3153-3158.
- ⁹⁸ Nogueira, A. F.; Longo, C.; De Paoli, M. A.; “Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives”; *Coord. Chem.Rev.* **248** (2004) 1455-1468.
- ⁹⁹ De Paoli, M. A.; Nogueira, A. F.; Machado, D. A.; Longo, C.; “All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances”. *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 4243-4249.
- ¹⁰⁰ Catanho, M, Malpass, P.; Roger, G.; Motheo, A. J.; “Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical methods for the degradation of three textile dyes”. *Quim. Nova*, **29** (2006) 983-989.
- ¹⁰¹ Tauchert, E.; Schneider, S.; Josmaria, L. M.; Peralta-Zamora, P.; “Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate”. *Chemosphere*, **64** (2006) 1458-1463.

CAPÍTULO 4
PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO
ELETRODO DE FILME POROSO DE TiO₂

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE FILME POROSO DE TiO₂

4.1. INTRODUÇÃO

Eletrodos de filmes porosos de óxidos semicondutores têm sido utilizados em diversas aplicações, entre as quais na fotocatalise para degradação de poluentes e em sistemas para geração de energia.^[1]

Eletrodos de TiO₂ podem ser preparados por diferentes métodos, entre os quais por técnica sol-gel, p. ex. método Pecchini sol-gel, deposição térmica de tetracloreto de titânio, *spray pyrolysis*, deposição física por vapor e deposição química por vapor. Estes métodos possibilitam controlar a espessura e microestrutura dos filmes, características que influenciam processo de separação de cargas e a atividade fotocatalítica. De modo geral, os estudos demonstraram que a maior atividade fotocatalítica dos filmes de TiO₂ está associada à estrutura anatase e microestrutura porosa.^[2,3,4]

Este capítulo discute as propriedades do eletrodo de filme poroso de TiO₂ nanocristalino depositado em eletrodo transparente, incluindo o procedimento experimental utilizado para sua preparação e caracterização.

4.2. EXPERIMENTAL

4.2.1. Preparo do fotoeletrodo

4.2.1.1. Preparação das suspensões de TiO₂ nanocristalino

A suspensão de TiO₂ foi preparada a partir de uma suspensão aquosa comercial, HPW 25-R (Catalist & Chemicals Ind. Co. Ltd, Kitakyushu-shi, Japão)^[1], constituída por 10 % (m/m) de partículas TiO₂ anatase (diâmetro 25 nm). Após concentrar a suspensão em rotaevaporador, adicionou-se

¹ Amostra cedida pela empresa DAISO, Osaka, Japão.

polietilenoglicol PEG 20000, até que a concentração resultante fosse de 40 % (m/m) de TiO_2 e 30 % de PEG em relação ao TiO_2 .

4.2.1.2. Preparação dos eletrodos de filme poroso de TiO_2

Os filmes de TiO_2 , contendo PEG 20000 (polietilenoglicol) 20 % (m/m) em relação ao óxido, foram depositados sobre eletrodos transparentes de vidro revestido com um filme condutor de óxido de estanho dopado com fluoreto, vidro-FTO (Hartford Glass Co., Inc., Indiana, USA, $20 \Omega \text{ cm}^{-1}$). Uma alíquota da suspensão foi depositada sobre a face condutora do vidro-FTO, com auxílio de bastão de vidro, utilizando fita adesiva (espessura de 40 μm) para delimitar a espessura e a área ativa dos eletrodos. A seguir, os eletrodos foram submetidos a tratamento térmico a 450°C por 30 minutos, permitindo assim estabelecer o contato elétrico entre as partículas do filme e o substrato, além de eliminar os resíduos de surfactante presente na suspensão de TiO_2 . Estudos realizados previamente por termogravimetria revelaram que, a esta temperatura, todo material orgânico é calcinado, restando apenas um filme de partículas de TiO_2 .^[5]

4.2.2. Caracterização morfológico-estrutural e eletroquímica dos eletrodos de TiO_2

Os filmes de TiO_2 foram analisados por perfilometria (Alpha Step 200, Tencor Instruments) e microscopia eletrônica de varredura, MEV, com o equipamento JEOL/EO JSM-6360, operando numa voltagem de aceleração de 20 kV.

As propriedades eletroquímicas foram caracterizadas por voltametria cíclica em soluções aquosas de Na_2SO_4 0,1 M ou $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mM em Na_2SO_4 0,1 M, preparadas com água Milli-Q (Millipore QPACK 1) e reagentes de grau P.A. Utilizou-se uma célula montada com vidro óptico

(capacidade para 8,0 mL), utilizando o eletrodo de vidro-FTO|TiO₂ (área ativa = 1 cm²) como eletrodo de trabalho, eletrodo de Ag/AgCl (colocado em capilar de *lugging*) como referência e contra-eletrodo de Pt. As medidas foram efetuadas com o potenciostato/galvanostato Ecochimie Autolab PGSTAT-10, na ausência e sob irradiação policromática proveniente de banco óptico (área irradiada de 1 cm²). O banco óptico (Fig. 4.1) é constituído por lâmpada de Xe(Hg) 250 W, lente colimadora, filtros de densidade neutra e filtros para infravermelho, IV. A intensidade da radiação foi ajustada a 100 mW cm⁻² (medidas realizadas com radiômetro Newport).



Figura 4.1. Imagem do banco óptico evidenciando o compartimento que continha a lâmpada Xe(Hg) 250 W Oriel, filtros e a lente colimadora.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Caracterização morfológica dos eletrodos de filme poroso de TiO₂

De modo geral, os filmes de TiO₂ depositados em vidro-FTO apresentaram excelente adesão ao substrato e ótima transparência na região do visível. O espectro de absorção obtido em relação ao substrato (vidro-FTO) (Figura 4.2) revela que o filme de TiO₂ apresenta aproximadamente 80 % de transmitância na região do visível e alta absorção em λ menores que 400 nm, conforme esperado considerando seu E_{bg}.

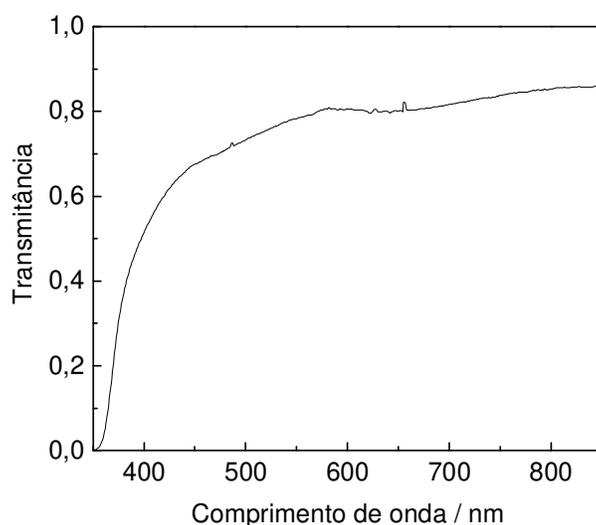


Figura 4.2. Espectroscopia UV-Vis de filme poroso de TiO₂ depositado em eletrodo de vidro-FTO.

As análises por MEV (Fig. 4.3) revelaram superfície uniforme, porosa e com eventuais irregularidades (falhas na cobertura ou aglomerados de partículas). A análise da secção transversal de uma amostra revelou uma espessura média de 2,5 μ m para o filme de TiO₂. A espessura de vários filmes de TiO₂ também foi avaliada por perfilometria, obtendo-se valores variando entre 3 a 5 μ m.

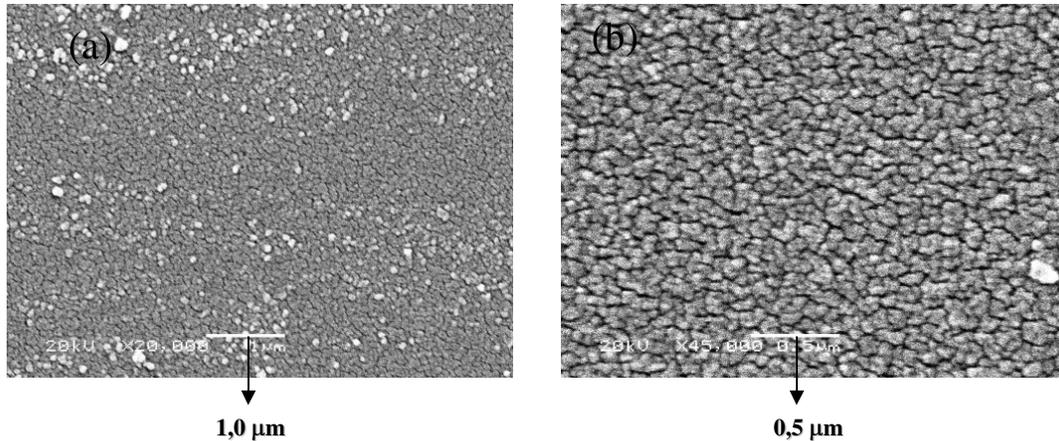


Figura 4.3. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos filmes de TiO_2 . Magnitude de aumento de (a) 20.000 e (b) 45.000 vezes.

Durante as análises por MEV, determinaram-se espectros de raio-X de energia dispersiva (EDX). A Figura 4.4 revela que o filme é constituído de titânio e oxigênio; os picos observados em 4,51 e 4,93 keV são atribuídos aos sinais $K\alpha$ e $K\beta$ do Ti. O pico em aproximadamente 0,5 keV pode ser atribuído à superposição dos sinais de titânio ($L\alpha = 0,451$ keV) e oxigênio ($K\alpha = 0,523$ keV).^[6]

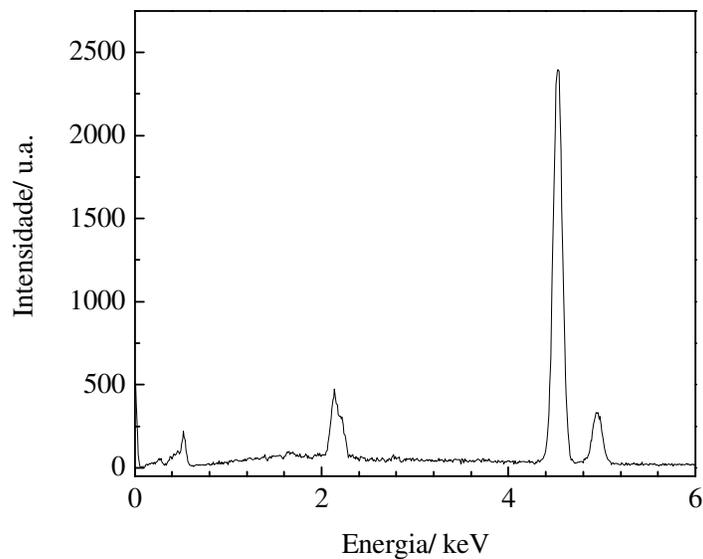


Figura 4.4. Espectro EDX do filme de TiO_2 depositado sobre vidro-FTO.

4.3.2. Caracterização eletroquímica realizada na ausência de radiação

Medidas da variação do potencial de circuito aberto (*open-circuit potential*, V_{oc}) em função do tempo revelaram que, na ausência de iluminação, o potencial dos eletrodos de vidro-FTO|TiO₂ atinge um valor estável de $V_{oc} = 0,15$ V (em relação à Ag/AgCl) aproximadamente 10 minutos após ser colocado no eletrólito de suporte, solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 M. O voltamograma cíclico determinado neste eletrólito (Fig. 4.5) apresentou apenas uma corrente capacitiva baixa em um amplo intervalo de potencial, limitado em aproximadamente -0,2 e 1,3 V (vs Ag/AgCl), devido às reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio em 0,0 e 1,0 V, respectivamente.

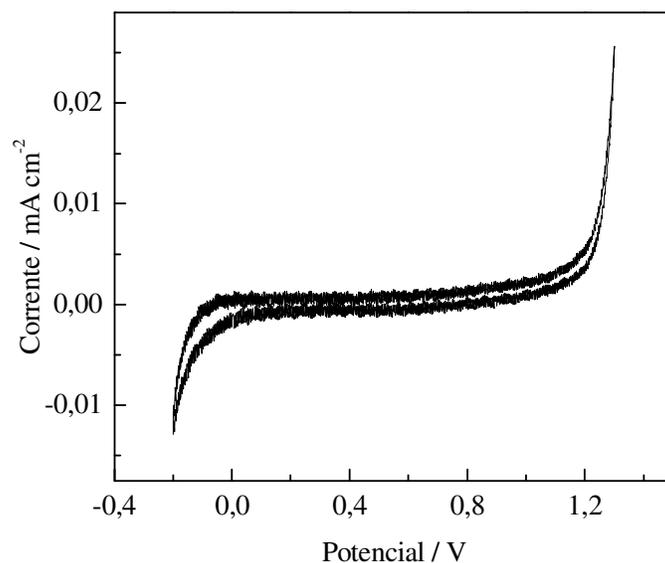


Figura 4.5. Voltamograma cíclico do eletrodo de vidro-FTO|TiO₂ em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 M ($v = 20$ mV s⁻¹).

A reversibilidade da reação de óxido-redução de K₄Fe(CN)₆ sobre o eletrodo de filme poroso vidro-FTO|TiO₂ foi investigada por medidas de voltametria cíclica realizadas em intervalo de velocidade de varredura (v)

entre 4 a 100 mV s^{-1} . Para comparação, o mesmo estudo foi realizado para o substrato, eletrodo de vidro-FTO. A Figura 4.6 apresenta o voltamograma obtido a 15 mV s^{-1} para ambos eletrodos. Os potenciais de pico catódico e anódico são observados em $E_{\text{pc}} = 0,209 \text{ V}$ e $E_{\text{pa}} = 0,305 \text{ V}$ para o substrato e $E_{\text{pc}} = 0,215 \text{ V}$ e $E_{\text{pa}} = 0,313 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) para o eletrodo de filme poroso. Para ambos os eletrodos, observou-se que a diferença entre E_{pc} e E_{pa} , superior ao valor de 59 mV previsto para esta reação reversível, aumentou com o aumento de v . A Fig. 4.7 representa a variação da corrente (A) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Os dados obtidos revelam que a relação linear é verificada apenas para $v < 20 \text{ mV s}^{-1}$.

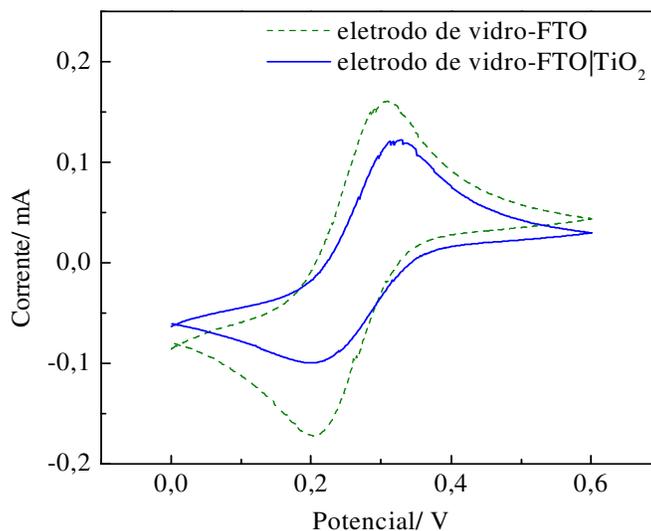


Figura 4.6. (a) Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo de vidro-FTO (---) e vidro-FTO|TiO₂ (—) em solução aquosa de K₄Fe(CN)₆ 1 mM e Na₂SO₄ 0,1 M a 15 mV s^{-1} .

O valor de E_{pa} é superior ao apresentado na Literatura. Este comportamento, relatado para eletrodos de vidro|FTO, é característico para eletrodos semicondutores do tipo-n em sistemas com potencial redox mais positivo que o potencial de bandas planas do semicondutor. Nesta condição, a região de carga espacial se encontra em situação de depleção de elétrons, o que dificulta as reações de transferência de carga.^[7]

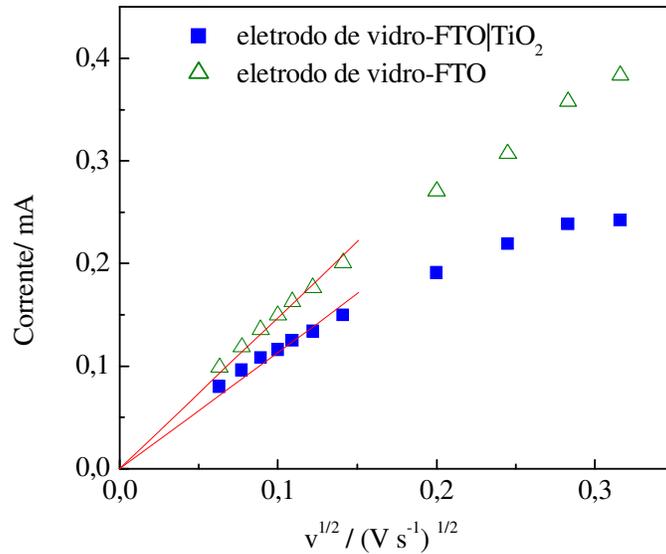


Figura 4.7. Variação da intensidade de corrente anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os eletrodos de vidro-FTO e de vidro-FTO|TiO₂.

Para um sistema reversível, a relação entre o intensidade dos picos em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (equação 4.1),^[8] permite estimar o coeficiente de difusão (D_0) do par redox sobre os eletrodos investigados:

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (4.1)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos no processo redox, A é a área do eletrodo (cm^2) e C_0 a concentração inicial ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Apesar da linearidade ter sido verificada em um intervalo bastante restrito de velocidade de varredura, utilizou-se esta equação para estimar o coeficiente de difusão do par redox sobre os eletrodos. Os valores de D_0 estimados para os eletrodos de vidro-FTO e vidro-FTO|TiO₂ foram, respectivamente, $3,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

O menor valor obtido para o eletrodo de vidro-FTO|TiO₂ pode ser atribuído à alta resistividade do filme poroso. Nos voltamogramas (Fig. 4.6), também se observa menor intensidade de corrente para o eletrodo

poroso, que pode estar relacionada à menor velocidade de transferência de elétrons e menor coeficiente de difusão do par Fe(II)/Fe(III) na superfície do eletrodo de vidro-FTO|TiO₂.^[9]

Estes valores estão, porém, na mesma ordem de grandeza dos valores relatados na Literatura; p.ex., para eletrodo de vidro-SnO₂, o coeficiente de difusão relatado por Lipp & Pletcher^[9] foi $6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

4.3.3. Caracterização eletroquímica realizada sob radiação policromática

O potencial de circuito aberto do eletrodo de filme poroso é influenciado pela intensidade de luz. Sob irradiação policromática, o valor de V_{oc} variou de 0,15 V (ausência de luz) para -0,15 V (sob 10 mW cm^{-2}). Os valores obtidos sob irradiação a 50 e 100 mW cm^{-2} foram -0,22 V e -0,55 V respectivamente. A intensidade da radiação também afetou os valores de corrente nos voltamogramas cíclicos (Fig. 4.7).

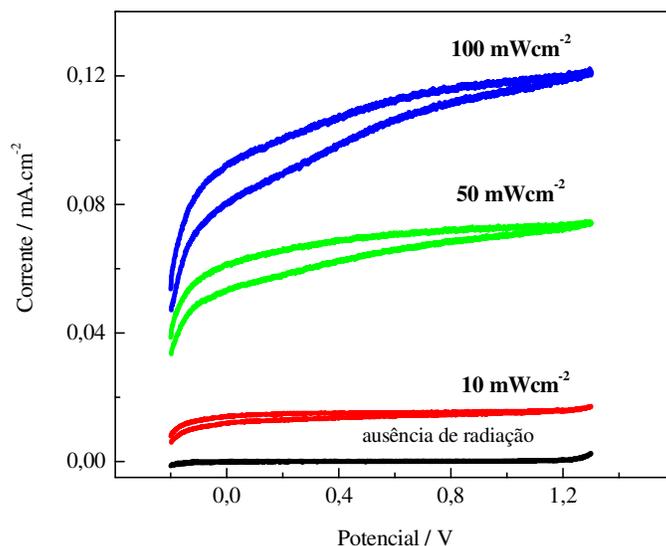


Figura 4.8. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de vidro-FTO|TiO₂ em solução aquosa 0,1 M de Na₂SO₄ na ausência de radiação e sob 10; 50 e 100 mW cm^{-2} (20 mV s^{-1}).

Considerando que, para o eletrodo de vidro-FTO (substrato), não foram observadas variações de V_{oc} , os valores mais negativos em função da intensidade de luz, observados para eletrodo de vidro-FTO|TiO₂, pode ser atribuída à injeção de elétrons na banda de condução do fotocatalisador.^[10]

Os resultados obtidos revelam, portanto, que o eletrodo de vidro-FTO|TiO₂ apresenta comportamento de eletrodo semiconductor do tipo n e apresenta fotoatividade sob irradiação policromática. A fotoatividade aumenta com o aumento da intensidade de irradiação, resultando em valores de V_{oc} mais negativos e valores maiores de corrente gerada. A corrente gerada, conduzida pelo circuito externo até o contra eletrodo, pode contribuir para a oxidação de compostos orgânicos em solução.

Referências:

¹ Sakai, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T.; Electronic band structure of titania semiconductor nanosheets revealed by electrochemical and photoelectrochemical studies”. *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 5851-5858.

² A. Brudnik, A.; Gorzkowska-Sobaś, A.; Pamuła, E.; Radecka, M.; Zakrzewska, K.; “Thin film TiO₂ photoanodes for water photolysis prepared by dc magnetron sputtering”. *J. Power Sources*, **173** (2007) 774-780.

³ Chen, X.; Mao, S. S.; “Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications”. *Chem. Rev.*, **107** (2007) 2891-2959.

⁴ Rosário, A. V.; Pereira, E. C.; “The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb2O5 film properties prepared by the Pechini Method”. *J Sol-Gel Sci Techn.*, **38** (2006) 233-240.

⁵ Rogério S. Nono, “Preparação de filmes de TiO₂ utilizando método template para aplicação em células solares”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2005.

⁶ 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: Gen.*, **301** (2006) 284-291.

⁷ Strojek. J.W., Kuwana T., “Electrochemical-spectroscopy using tin oxide-coated optically transparent electrodes”. *J. Electroanal. Chem.*, **16** (1968) 471-483.

⁸ Bard A. J., Faulkner L. R, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Second Edition,, Jonh Wiley & Sons, 2001.

⁹ Lipp, L.; Pletcher, D.; “The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes”. *Electrochim. Acta*, **7** (1997) 1091-1099.

¹⁰ Li, M. C.; Shen, J. N.; “Photoelectrochemical oxidation behavior of organic substances on TiO₂ thin-film electrodes”. *J. Solid State Electrochem*, **10** (2006) 980-986.

CAPÍTULO 5
MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS
CÉLULAS SOLARES E DO SIMULADOR
SOLAR

MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS SOLARES E DO SIMULADOR SOLAR

5.1. INTRODUÇÃO

A energia solar é abundante, apresenta baixo impacto ambiental e baixos custos operacionais, já que não requer redes de distribuição caras e fornecedores centralizados e de grande porte. Porém, é intermitente, necessita de bons sistemas de coleta e armazenamento e ainda é mais cara que a energia obtida por combustíveis fósseis.^[1]

O Sol envia a Terra energia suficiente para suprir todas as nossas necessidades energéticas. Se a energia pudesse ser coletada e convertida com aproximadamente 10 % de eficiência, apenas 3% da luz solar que atinge os desertos da Terra proporcionaria, praticamente, toda a energia necessária para o abastecimento energético mundial.^[2]

Para que possa ser aproveitada, a energia solar deve ser coletada e convertida em energia elétrica através de dispositivos conhecidos como células solares. A célula solar fotovoltaica é considerada uma fonte de energia limpa, já que não gera nenhum tipo de resíduo.^[3] Porém, atualmente, as células solares comerciais ainda apresentam uma baixa eficiência de conversão, da ordem de 16 %. Existem células fotovoltaicas mais eficientes, como as de arseneto de gálio, com eficiência superior a 26 % (junção única) e de 34-36 % (multi junção) sob radiação fornecida em AM1.5*, mas o seu alto custo limita sua produção apenas para aplicações espaciais.^[4,5]

As células fotovoltaicas mais comuns, que representam aproximadamente 90 % do mercado, consistem de placas de silício de uma

* Radiação que atinge a superfície da Terra num ângulo de 45° em relação ao horizonte, com intensidade de aproximadamente 850 W m⁻².

única ou várias camadas, com grande superfície de junção p-n.^[6] Entre 1999 e 2005 houve um crescimento de produção de placas de silício da ordem de 45 % e cumulativo de 6,0 GW; em 2005 a produção mundial alcançou cerca de 1,8 GW.^[7]

Outro tipo de dispositivo fotovoltaico está baseado no uso de filmes finos de semicondutores e é tipicamente utilizado em painéis em telhados para fornecimento de energia elétrica. A vantagem de utilizar as películas de filmes finos inclui a menor quantidade de material necessário para sua produção, o menor custo e a possibilidade de empregar em materiais flexíveis. Atualmente, existem diferentes tecnologias e materiais semicondutores em investigação ou em produção em grande escala, como silício amorfo, silício poli-cristalino ou micro-cristalino, CdTe, Cu(Ga, In)Se₂. Em geral, a eficiência das células solares de filmes finos é menor que as de silício compacto (eficiência em torno de 5 a 7 %). Por outro lado, os custos de manufatura são também mais baixos, o que resulta em menor preço por watt.^[8]

Um terceira “classe” inclui as células fotoeletroquímicas, como, por exemplo, as células solares de TiO₂/corante. As células de TiO₂/corante consistem em dispositivos relativamente pouco dispendiosos que efetuam a conversão da energia solar em eletricidade com até 10 % de eficiência. Estas células apresentam configuração tipo “sanduíche”, sendo constituídas por um fotoeletrodo, um contra-eletrodo e um eletrólito contendo um par redox adequado. O fotoeletrodo consiste de um filme de um semicondutor depositado em um eletrodo transparente, em geral TiO₂, modificado com um corante sensibilizador que apresente maior aproveitamento da radiação visível. O contra-eletrodo (CE) mais utilizado é constituído por um filme fino de platina depositado sobre um eletrodo transparente. O eletrólito, em

geral, consiste de um par redox, p.ex. I/I_3^- , em acetonitrila ou outro solvente orgânico.^[9,10]

Além da aplicação para fornecimento energético, as células solares de TiO_2 /corante podem ser utilizadas como portas lógicas (PLs), componentes fundamentais da eletrônica digital. As PLs carregam a informação digital por meio do código básico binário (1 e 0, equivalentes a sim e não) cuja combinação resulta em 3 PLs tais como NOT, AND, OR. Outras combinações podem resultar em diferentes PLs, como XOR (exclusiva) ou INH (inibidora). Quando a célula solar de TiO_2 /corante é submetida a um feixe de radiação com certo comprimento de onda é obtido um sinal característico da porta lógica XOR ou INH, gerando bits de informação ao longo de um circuito eletrônico.^[11]

O princípio do funcionamento da célula de TiO_2 /corante, também chamada “célula solar de Grätzel”, pode ser descrito de uma maneira simplificada considerando o esquema representado na Figura 5.1. Sob radiação luminosa, as moléculas do sensibilizador (S) absorvem fótons e injetam elétrons na banda de condução do TiO_2 (equações 5.1, 5.2). Os elétrons se difundem através do filme até atingir o circuito externo e realizar trabalho elétrico. Para completar o circuito, o corante é regenerado, recebendo elétrons de espécies redox presentes na solução (eq. 5.4). As espécies redox devem ser novamente reduzidas no CE de Pt (eq. 5.5) e, por esta razão, estas células são chamadas “regenerativas”. Além destas reações, também podem ocorrer reações indesejáveis de recombinação dos elétrons injetados com as moléculas do sensibilizador na forma oxidada (eq. 5.3) ou com as espécies I_3^- , que diminuem a eficiência da célula.^[12,13]

Nestas células, o valor máximo do potencial em circuito aberto (V_{OC}), é determinado pela diferença entre o nível de Fermi do semiconductor sob iluminação e o potencial redox do mediador de carga no

eletrólito. A corrente de curto circuito (*short circuit current*, I_{SC}) depende de uma série de fatores, incluindo as características do corante e a eficiência de injeção de carga, a condutividade iônica e propriedades redox do eletrólito e a capacidade do semiconductor para coletar os elétrons injetados e conduzi-los ao circuito externo.^[14,15]

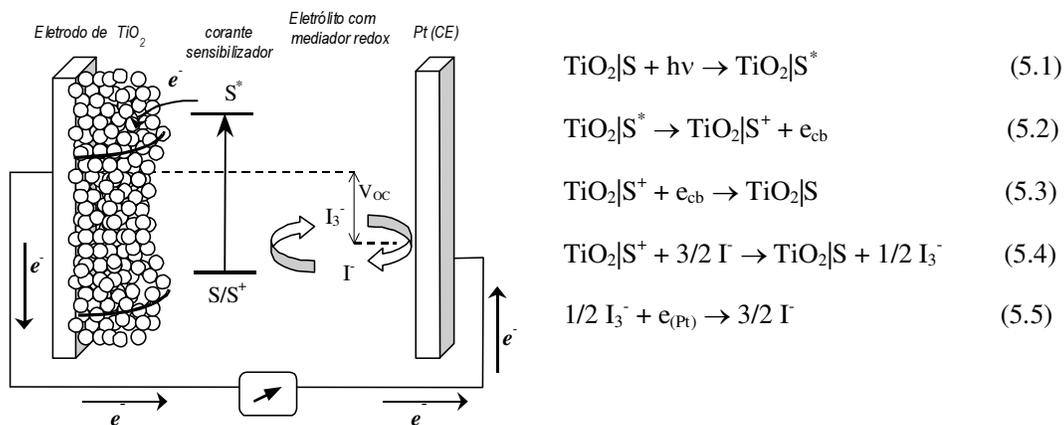


Figura 5.1 Representação de uma célula solar de TiO_2 /corante e dos processos envolvidos na conversão de energia.

As células solares de TiO_2 /corante têm despertado grande interesse, com vários estudos recentes dedicados a investigar novos materiais para otimizar as propriedades do fotoeletrodo^[16], do contra-eletrodo^[17], do eletrólito^[18,19] e do corante^[20], ou visando obter maior entendimento das etapas envolvidas no processo de conversão de energia.^[21,22]

Para os propósitos deste trabalho, foram construídas células de TiO_2 /corante que foram empregadas para assistir eletroquimicamente um sistema de decomposição de poluentes por fotocatalise heterogênea. Este capítulo apresenta a preparação e caracterização destas células solares, como também a caracterização de células solares de silício, incluindo ainda a descrição da montagem do simulador solar utilizado neste trabalho.

5.2. EXPERIMENTAL

5.2.1. Montagem do simulador solar

O simulador solar consiste de uma câmara de irradiação, contendo uma lâmpada de vapor metálico e um reator (Figura 5.2). A lâmpada de vapor metálico, Metalarc Sylvania HSI-YHX 400 W, foi fixada na parte superior da câmara de irradiação, com respectivo reator e fios para conexão com a rede elétrica. As dimensões câmara de irradiação^[†] são 45 cm de comprimento, 35 cm de largura e 30 cm de altura, com uma abertura na parte frontal e distal de comprimento de 45 cm e altura de 10 cm para manuseio das células sob irradiação. Foi instalado um ventilador na parte frontal para permitir a circulação de ar e minimizar o efeito do calor dissipado pela lâmpada

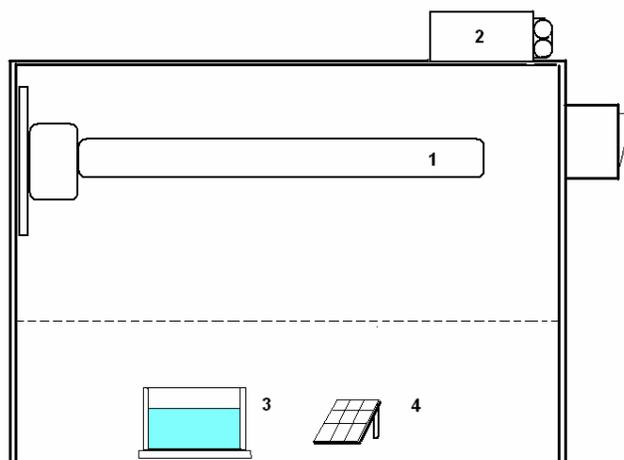


Figura 5.2. Ilustração do simulador solar: (1) Lâmpada de vapor metálico, (2) Reator, (3) célula fotoeletroquímica e (4) célula solar.

Para caracterizar o simulador solar, determinou-se o espectro da radiação emitida pela lâmpada utilizando o radiômetro Newport Optical Power Meter. A radiação emitida pela lâmpada de vapor metálico do simulador solar foi avaliada através das medidas de intensidade em

[†] Confeccionado em madeira pela oficina de marcenaria do IQ-Unicamp.

diferentes comprimentos de onda. Para comparação, determinou-se o espectro emitido pela lâmpada de Xe(Hg) 250 W do banco óptico. Visando avaliar a intensidade da radiação emitida pelo simulador solar foram comparadas as curvas I-V para um célula solar de TiO₂/corante de 1 cm² sob irradiação no banco óptico e no simulador solar.

5.2.2. Montagem das células solares de TiO₂/corante

Prepararam-se células solares de TiO₂/corante e eletrólito polimérico utilizando a metodologia usualmente empregada pelo Grupo. Inicialmente, os fotoeletrodos de TiO₂ foram colocados em uma solução 1,2 mM do corante cis bis(isotiocianato)-rutênio(II)-2,2'-bipiridina-4,4'-ácido dicarboxílico bis-tetrabutilamônio, (Ru 535 bis-TBA, *Solaronix*), em etanol absoluto por um período de 12 horas. Os fotoeletrodos foram retirados da solução e enxaguados com etanol. A seguir, depositou-se um filme do eletrólito polimérico por evaporação, a partir de uma solução contendo o copolímero poli(óxido de etileno-co-dietileno-glicoldimetil-glicidilmetil-éter), P(EO-DGME), NaI, I₂ (15 % e 2 % (m/m) em relação ao polímero). A montagem do dispositivo foi finalizada com o CE, um eletrodo de vidro-FTO coberto com filme de Pt (Fig. 5.3). O contra-eletródo foi obtido pela deposição de um filme de uma solução de H₂PtCl₆ em isopropanol sobre um eletrodo vidro-FTO, seguido por tratamento térmico a 380°C por 20 minutos.^[23] Para finalizar a montagem da célula, foi efetuada a vedação nas laterais com adesivo epóxi (Araldite). Foram preparadas 2 células solares com área ativa de 1,6 cm². Para comparação, preparou-se também uma célula solar com área ativa de 1 cm².



Figura 5.3. Esquema representando as etapas de montagem da célula solar constituída de eletrodo com TiO₂ sensibilizado, eletrólito polimérico e contra-eletródo de platina.

5.2.3. Células fotovoltaicas de silício

Utilizaram-se células de silício de mini-calculadoras Truly (célula 1) e Kenko (célula 2), que foram desconectadas das calculadoras. As células, que aparentavam ser 3 dispositivos individuais conectados em série, apresentam área total de aproximadamente $(1 \times 2,5) \text{ cm}^2$.

5.2.4. Caracterização das células solares

As células solares de 1 cm^2 foram caracterizadas pela determinação de curvas corrente-potencial, sob irradiação no simulador solar. Utilizou-se um conjunto de resistências variáveis, em um circuito com um amperímetro conectado em série e um voltímetro conectado em paralelo. Determinaram-se os valores respectivos de corrente e potencial em diferentes valores de resistência, desde $R = 0$, na qual se obtém o valor de I_{sc} , até a condição de circuito aberto ($R \rightarrow \infty$), na qual a corrente é nula e obtém-se V_{oc} .

A célula solar com área ativa de 1 cm^2 também foi caracterizada no banco óptico sob diferentes valores de intensidade de luz. As curvas I-V foram determinadas com auxílio do potenciostato em configuração para dois eletrodos, com fotoeletrodo de TiO_2 conectado como eletrodo de trabalho e o eletrodo de platina conectado como contra-eletrodo (em curto circuito com o eletrodo de referência).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Caracterização do simulador solar

O espectro emitido pela lâmpada de Xe(Hg) do banco óptico e obtido por medidas de intensidade em diferentes comprimentos de onda utilizando um monocromador está representado na curva (—) da Figura 5.4. Este

espectro apresenta aspecto similar ao da irradiação solar, como pode ser observado considerando a Figura 5.5.

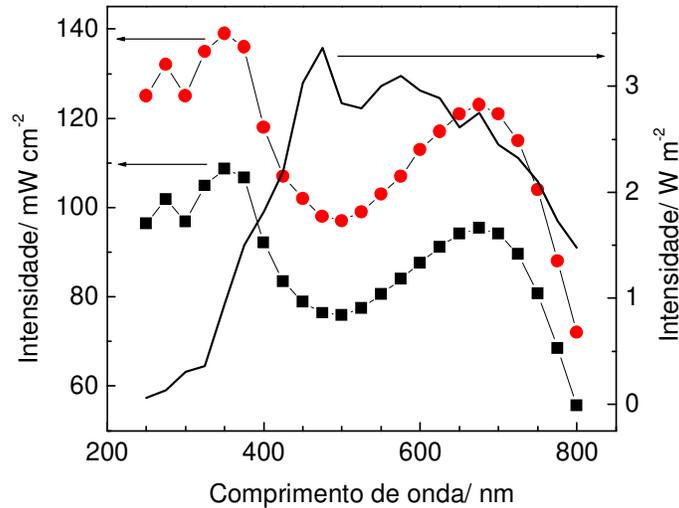


Figura 5.4. Espectros de emissão da lâmpada de Xe(Hg) do banco óptico, determinados com monocromador (—) e sem monocromador (■) e espectro da lâmpada de vapor metálico do simulador solar determinado sem monocromador (●).

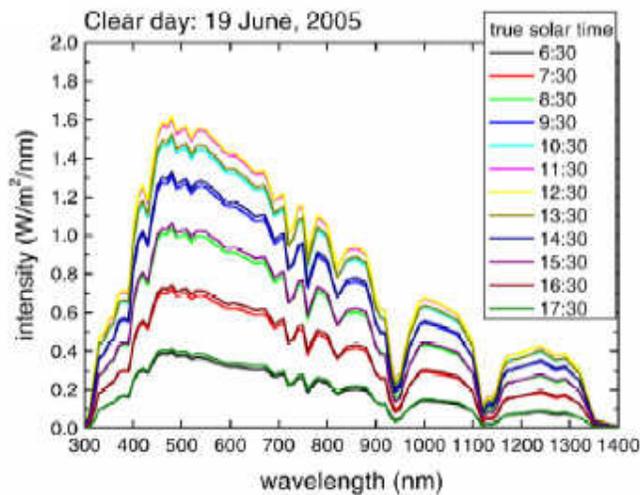


Figura 5.5. Espectro da radiação solar obtido na Holanda no mês de Junho de 2005.^[24]

Para caracterizar o simulador solar, porém, não foi possível utilizar o monocromador disponível no laboratório. Os espectros determinados sem o monocromador, para as lâmpadas do banco óptico e do simulador solar

estão representados nas curvas (■) e (●), respectivamente, da Figura 5.4. A comparação destes espectros revela grande semelhança, apresentando picos de intensidade em aproximadamente 370 nm e 670 nm, porém, a radiação do simulador solar apresenta uma intensidade ligeiramente maior.

As curvas I-V determinadas para uma célula de TiO₂ corante e eletrólito polimérico (área ativa de 1 cm²) sob irradiação no banco óptico (sob diferentes valores de intensidade de irradiação) e no simulador solar estão representadas na Figura 5.6.

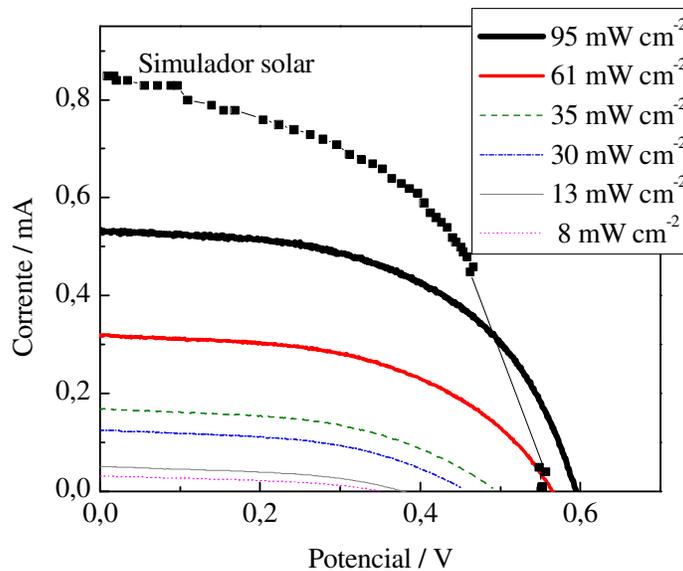


Figura 5.6. Curvas I-V para as células de TiO₂/corante determinadas sob irradiação no banco óptico (—) e no simulador solar (■).

Sob irradiação no banco óptico, os valores de corrente (I_{sc}), diminuem com a redução da intensidade luminosa mais acentuadamente que os valores de V_{oc} . (Tabela 5.1). A potência máxima (P_{max}) gerada pela célula corresponde ao ponto máximo do produto I-V, que coincide com o ponto de inflexão da curva. A eficiência de conversão (η) pode ser estimada considerando a razão entre a P_{max} e a potência da radiação incidente. Os

valores de eficiência de conversão diminuíram com a diminuição da intensidade de irradiação.

Tabela 5.1. Parâmetros obtidos a partir das curvas I-V para a célula solar com eletrólito polimérico sob diferentes intensidades de irradiação.

I/ mWcm^{-2}	I_{sc}/ mA	V_{oc}/V	P_{max}/mWcm^{-2}	$\% \eta$
95	0,53	0,60	0,170	0,18
61	0,32	0,57	0,092	0,15
35	0,17	0,48	0,041	0,12
30	0,12	0,45	0,028	0,09
13	0,05	0,38	0,009	0,06
8	0,03	0,34	0,005	0,05

A comparação destes valores com os resultados usualmente obtidos no Grupo revela que esta célula apresenta eficiência de conversão muito baixa e um comportamento anômalo. Em geral, as células solares de $\text{TiO}_2/\text{corante}$ e eletrólito polimérico apresentam eficiência de conversão que varia de c.a. 2 % sob 10 mW cm^{-2} a 1,2 % sob 100 mW cm^{-2} . A diminuição da eficiência com o aumento da intensidade de irradiação foi associada à cinética dos processos de transporte de íons para regeneração do corante excitado, que é comprometido nas células montadas com eletrólito polimérico. Provavelmente, ocorreu algum problema na preparação e montagem desta célula de $\text{TiO}_2/\text{corante}$; contudo, a célula atende aos propósitos deste estudo, que consiste em avaliar a intensidade de irradiação do simulador solar.

A variação da fotocorrente (I_{sc}) com a intensidade luminosa (I_r) está representada na Figura 5.7. Observa-se uma relação linear na qual

$$I_{sc} = -3,14 \times 10^{-5} + 5,85 \times 10^{-6} I_r \quad (5.6)$$

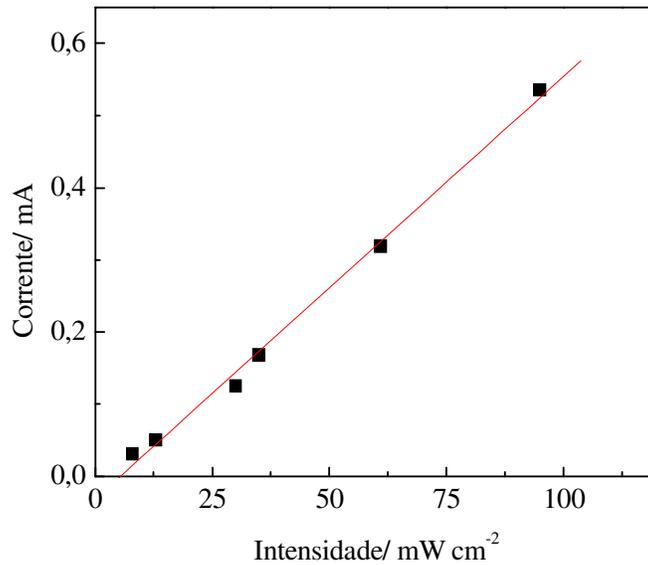


Figura 5.7. Variação da corrente de curto-circuito para uma célula solar de TiO₂/corante em função da intensidade de irradiação.

Sob irradiação no simulador solar, a célula apresentou $I_{sc} = 0,85 \text{ mA}$ (Fig. 5.6). Considerando a equação 5.6, obtida através da Figura 5.7, a intensidade da radiação do simulador solar pode ser estimada em 150 mW. No entanto, deve ser ressaltado que havia uma diferença de temperatura significativa nas condições investigadas. No banco óptico, a temperatura era de $(22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que, sob o simulador solar, a temperatura era de $(33 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$. Como o aumento de temperatura melhora o desempenho nestas células solares, por favorecer o transporte das espécies iônicas no eletrólito polimérico, é possível que a intensidade de radiação do simulador solar esteja superestimada.

5.3.2. Caracterização das células solares de TiO₂/corante e fotovoltaicas de silício

As curvas I-V das duas células fotovoltaicas de silício determinadas no simulador solar estão representadas na Figura 5.8. A célula 1 (calculadora Kenko) apresentou $V_{oc} = 2,5 \text{ V}$ e $I_{sc} = 1,2 \text{ mA}$ enquanto que a

célula 2 (calculadora Truly), apresentou $V_{oc} = 3,4 \text{ V}$, $I_{sc} = 2,7 \text{ mA}$. Aparentemente, estas células eram constituídas de um conjunto de 3 células individuais conectadas em série, o que explica o alto valor de potencial de circuito aberto, se comparado ao das células de $\text{TiO}_2/\text{corante}$. O aspecto geral da curva I-V indica um alto valor de resistência em série. As células apresentam, também, valores muito distintos de potência máxima gerada, correspondentes a 0,40 e 1,91 mW para as células 1 e 2, respectivamente.

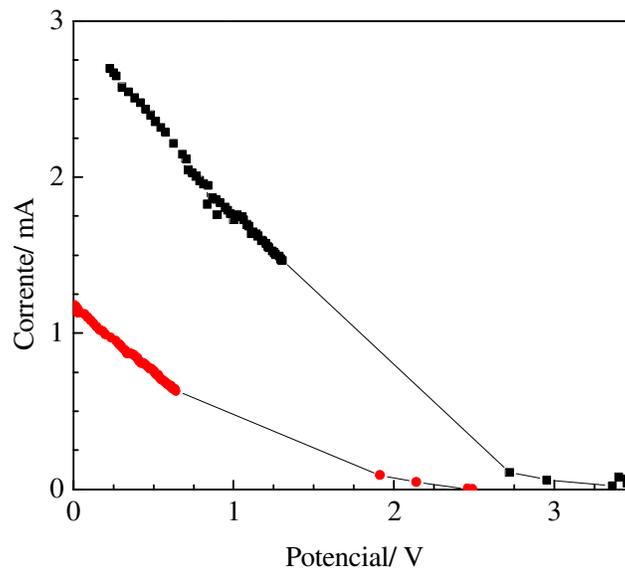


Figura 5.8. Curvas corrente-potencial das células fotovoltaicas de silício determinadas sob irradiação com simulador solar.

Para as duas células de $\text{TiO}_2/\text{corante}$, em condições de circuito aberto (quando não há fluxo de elétrons), o valor máximo de potencial obtido foi 0,60 e 0,52 V e, na condição de curto-circuito, o valor máximo de corrente obtido foi I_{sc} 5,7 e 6,7 mA. A partir das curvas I-V, os valores de potência máxima gerada pelas células, foram respectivamente 1,23 mW e 1,26 mW. A comparação destes valores revela desempenho similar para ambas as células.

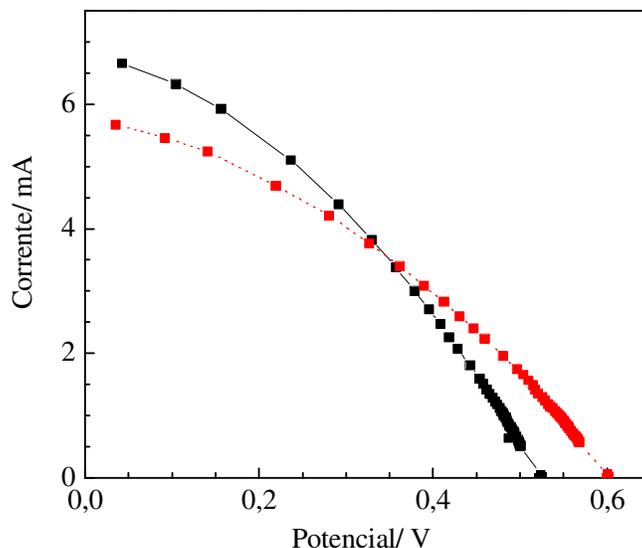


Figura 5.9. Curvas corrente-potencial das células solares de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico determinadas sob irradiação com o simulador solar.

De modo geral, as 3 células de TiO_2 /corante, sob irradiação em simulador solar, apresentaram valores similares de V_{oc} . Os valores de corrente, porém não são coerentes entre si. Embora a célula de 1 cm^2 tenha apresentado valor de eficiência inferior aos usualmente obtidos no Grupo, possibilitou comparar a intensidade da radiação no banco óptico e no simulador solar. Os resultados obtidos indicaram que a radiação do simulador solar esta compreendida entre 100 e 150 mWcm^{-2} e atende aos propósitos de investigar, em condições reprodutíveis, o desempenho do sistema purificador de água.

Referências:

¹ Baird, C., Química Ambiental, segunda edição, Artmed Editora S.A., 2006.

² Harris, D. C., Análise Química Quantitativa, sexta edição, Livros Técnicos e Científicos – LTC editora, 2005.

³ Radziemska, E.; “Thermal performance of Si and GaAs based solar cells and modules: a review”. *Progress in Energy and Combustion Science*, **29** (2003) 407-424.

⁴ Ana Flavia Nogueira, “Células Solares de “Gratzel” com Eletrólito Polimérico”. Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 2001.

- ⁵ Mazzer, M.; Barnham, K. W. J.; Ballard, I. M.; Bessiere, A.; Ioannides, A.; Johnson, D. C.; Lynch, M. C.; Tibbitts, T. N. D.; Roberts, J.S.; Hill, G.; "Progress in quantum well solar cells". *Thin Solid Films*, **511** (2006) 76-83.
- ⁶ Dobrzański, L. A.; Drygała, A.; "Laser processing of multicrystalline silicon for texturization of solar cells". *Journal of Materials Processing Technology*, **191** (2007) 228-231.
- ⁷ Van Sark, W. G. J. H. M.; Brandsen, G.W.; Fleuster, M.; Hekkert, M.P.; "Analysis of the silicon market: Will thin films profit?". *Energy Policy*, **35** (2007) 3121-3125.
- ⁸ Kazmerski, L. L.; "Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview". *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **150** (2006) 105-135.
- ⁹ Grätzel, M.; "Dye-sensitized solar cells". *J. Photochem. Photobiol. C*, **4** (2003) 145-153.
- ¹⁰ Nogueira, A.F.; Longo, C.; De Paoli, M.A.; "Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives". *Coord. Chem.Rev.* **248** (2004) 1455-1468.
- ¹¹ Fonte: Revista Pesquisa Fapesp nº 127, Portões lógicos, Coordenador Henrique Eisi Toma, IQ USP, pág. 68-69
- ¹² Longo, C.;De Paoli, M.A. "Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials". *J Braz. Chem. Soc.*, **14** (2003) 889-901.
- ¹³ Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; "Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ Electrodes". *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 6382-6390.
- ¹⁴ Fujishima, A.; Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*, **238** (1972) 37-38.
- ¹⁵ Vinodgopal, K.; Kamat, P.V. "Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films", *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **38** (1995) 401-410.
- ¹⁶ Okada, N.; Karuppuchamy, S.; Kurihara, M.; "An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from CaCO₃-coated TiO₂ nanoporous film". *Chem. Lett.*, **34** (2005) 16-17.
- ¹⁷ Papageorgiou, N.; "Counter-electrode function in nanocrystalline photoelectrochemical cell configurations". *Coord. Chem. Rev.*, **248** (2004) 1421-1446.
- ¹⁸ Cameron, P.J.; Peter, L.M.; Nazeeruddin, S.M.; "Electrochemical studies of the Co(III)/Co(II)(dbbip)₂ redox couple as a mediator for dye-sensitized nanocrystalline solar cells". *Coord. Chem. Rev.*, **248** (2004) 1447-1453.
- ¹⁹ Wang, P.; Wenger, B.; Humphry-Baker, R.; Moser, J. E.; Teuscher, J.; Kantlehner, W.; Mezger, J.; Stoyanov, E. V.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; "Charge Separation and Efficient Light Energy Conversion in Sensitized Mesoscopic Solar Cells Based on Binary Ionic Liquids". *J. Amer. Chem. Soc.*, **127** (2005) 6850-6856.
- ²⁰ Garcia, C. G.; Polo, A. S.; Iha, N. Y. M.; "Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO₂ in photoelectrochemical solar cells". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **160** (2003) 87-91.
- ²¹ Gregg, B. A.; "Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell". *Coord. Chem. Rev.*, **248** (2004) 1215-1224.
- ²² Nakade, S.; Kanzaki, T.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S.; "Role of Electrolytes on Charge Recombination in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cell (1): The Case of Solar Cells Using the I/I₃⁺ Redox Couple". *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 3480.
- ²³ Papageorgiou, N.; Maier, W. F.; Grätzel, M.; "An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media". *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 876-884.
- ²⁴ W. G. J.H. M., van Sark; "Simulating performance of solar cells with spectral downshifting layers". *Thin Solid Films*, "In Press, Available online 15 December 2007.

CAPÍTULO 6
APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DE
VIDRO-FTO|TIO₂ NA DEGRADAÇÃO DE
FENOL

APLICAÇÃO DOS ELETRODOS DE VIDRO-FTO|TiO₂ NA DEGRADAÇÃO DE FENOL

6.1. INTRODUÇÃO

A atividade fotocatalítica do TiO₂ para degradação de poluentes depende da separação de cargas e_{bc}^-/h_{bv}^+ que ocorre quando a radiação ultravioleta incide sobre o óxido de TiO₂ ($E_g = 3,2$ eV, $\lambda = 380$ nm). A lacuna fotogerada, ou os radicais $\bullet OH$ formados, podem oxidar as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície de TiO₂. O elétron fotogerado pode ser capturado pelo oxigênio, gerando outras espécies radicalares como $\bullet O_2^-$ e $\bullet HO_2$.^[1] Porém, se a separação de cargas não for efetiva, a recombinação do par e_{bc}^-/h_{bv}^+ pode diminuir a eficiência da degradação. Como já discutido na revisão bibliográfica, o processo de recombinação pode ser inibido através de diferentes estratégias, entre as quais pela aplicação de um potencial externo sobre o material fotocatalisador.

Neste trabalho, o TiO₂ foi depositado em um eletrodo transparente e o potencial externo foi aplicado através da conexão do fotoeletrodo a uma célula solar, possibilitando que o processo de fotocatalise fosse eletroquimicamente assistido.^[2,3] Esta configuração facilita também o manuseio e a capacidade de reutilização do fotocatalisador, uma vez que não exige processos de filtração e separação das partículas de TiO₂ após o tratamento da solução.^[4]

O sistema para tratamento de água desenvolvido neste trabalho foi utilizado para degradar fenol. O fenol está presente em efluentes de uma grande variedade de indústrias, tais como farmacêuticas, refinarias de óleos e têxteis. O fenol é bastante solúvel em água, resistente à biodegradação e tóxico aos microorganismos aquáticos e aos seres humanos.^[5]

Este capítulo relata os estudos realizados para avaliar a atividade fotocatalítica dos eletrodos de vidro-FTO|TiO₂ na degradação de fenol nas configurações de fotocátalise heterogênea (FH) e fotocátalise heterogênea eletroassistida (FHE), utilizando o fotoeletrodo conectado a células solares de TiO₂/corante ou fotovoltaicas de silício (descritas no Capítulo 5).

6.2. EXPERIMENTAL

6.2.1. Investigação da atividade dos eletrodos de TiO₂ na degradação de fenol

Os eletrodos de TiO₂ foram utilizados para tratamento de fenol, 50 ppm em solução aquosa 0,1 M de Na₂SO₄. Os estudos foram realizados em banco óptico, sob irradiação solar direta e com o simulador solar.

Nos experimentos realizados com banco óptico (irradiação policromática), mediu-se a corrente gerada sob aplicação de potencial utilizando o potenciostato (cronoamperometria). Utilizou-se célula eletroquímica com capacidade para 8 mL de solução, fotoeletrodo com área ativa de 1 cm² e CE de Pt. As medidas foram realizadas a (20 ± 2) °C. Na configuração de FH, o fotoeletrodo de TiO₂ foi irradiado e, sob aplicação de potencial nulo, mediu-se a corrente em condição de curto-circuito. Na configuração de FHE, o fotoeletrodo de TiO₂ foi irradiado e submetido à aplicação simultânea de potencial, através do potenciostato ou pela conexão com uma célula solar. Investigou-se, ainda, a corrente gerada sob aplicação de potencial na ausência de irradiação (configuração eletroquímica, EQ).

Sob irradiação com simulador solar e com radiação solar direta, os estudos foram desenvolvidos em células com capacidade para 15 mL, fotoeletrodos com 9 cm² de área ativa e CE de Pt. Nos experimentos com o simulador solar, a temperatura foi mantida em (33 ± 2) °C.

Os experimentos sob irradiação solar direta foram realizados em dias ensolarados na cidade de Campinas, das 11 às 15 horas, sem controle de temperatura. Os experimentos utilizando as células de TiO_2 /corante foram realizados duas vezes, uma em triplicata (em Outubro/2006), e outra em duplicata (em Fevereiro/2007); com as células de silício, realizou-se apenas um experimento em duplicata (em Maio/2007). Realizaram-se, ainda, experimentos em condições de fotólise (i.e., “branco”, sem TiO_2).

6.2.2. Avaliação da porcentagem de degradação de fenol e intermediários de reação

Para avaliar o grau de mineralização do fenol foi analisada a concentração de Carbono Orgânico Total (COT), utilizando o equipamento Total Organic Carbon Analyser TOC-5000 Shimadzu. As determinações de COT foram realizadas através da injeção de 800 μL da amostra tratada numa câmara a alta temperatura (680°C) com atmosfera altamente oxidante para determinação do carbono total (CT). Desta mesma amostra, uma alíquota de 400 μL reage com ácido clorídrico para determinação do carbono inorgânico (CI). Os produtos originados são detectados através do analisador de infravermelho não dispersivo e a diferença entre CT e CI resulta na determinação do carbono orgânico total (COT).

Análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram realizadas para determinação da concentração de benzoquinona e hidroquinona (intermediários da decomposição de fenol) utilizando-se o equipamento Shimadzu Class-vp, com detector UV, pré-coluna e coluna C-18. Foi utilizada como fase móvel a mistura acetonitrila/água/ácido acético na proporção 68/33/4 (v/v), com vazão de 1,0 mL min^{-1} . A detecção no UV foi realizada em comprimento de onda de 270 nm, com tempo de retenção de aproximadamente 10 min.^[6]

Análises de espectroscopia de absorção foram utilizadas para identificação dos produtos intermediários formados no decorrer do tratamento. Utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis Hewlett Packard, modelo 8453 Vectra XA e cubetas de quartzo, de 5 mL.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Atividade dos fotoeletrodos de filme poroso de TiO_2 na degradação de fenol

6.3.1.1. Degradação fotocatalítica de fenol: estudos realizados em banco óptico

A caracterização eletroquímica dos eletrodos de vidro-FTO/ TiO_2 por voltametria cíclica em solução de Na_2SO_4 0,1 M contendo 50 ppm de fenol é mostrada na Figura 6.1.

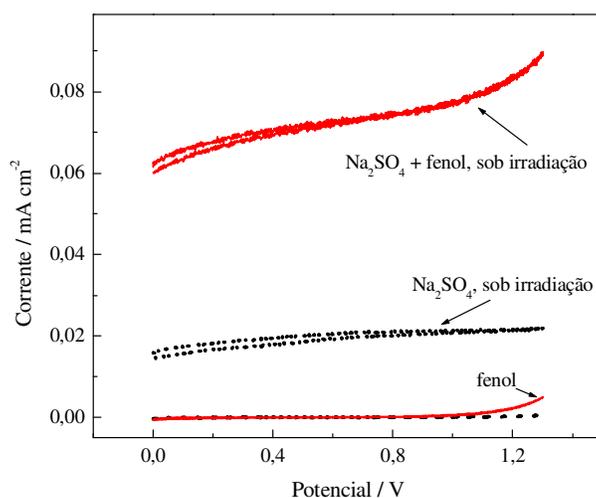


Figura 6.1. Voltamogramas obtidos com eletrodo de vidro-FTO/ TiO_2 em solução aquosa 0,1 M de Na_2SO_4 com 50 ppm de fenol na ausência de radiação e sob 100 mW cm^{-2} (—) e do respectivo eletrólito de suporte (--). Velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .

Na ausência de iluminação, a presença de fenol resulta em uma corrente anódica a partir de 1,05 V (vs Ag/AgCl) que pode ser atribuída ao processo de oxidação deste composto. Resultados similares foram obtidos por Panié e colaboradores^[7] utilizando eletrodos de RuO₂-TiO₂ depositado em titânio, Ti/RuO₂-TiO₂. Em solução 0,01 M de fenol em H₂SO₄ 0,5 M, os autores observaram uma corrente anódica em 1,1 V (vs Ag/AgCl) que foi atribuída à formação de radicais fenoxi, espécies iniciadoras do processo de eletrooxidação de fenol.

Sob irradiação a 100 mW cm⁻², o voltamograma obtido em solução do eletrólito de suporte (Fig. 6.1) apresentou corrente maior que a observada na ausência de radiação. Este efeito foi ainda mais pronunciado na solução contendo fenol. Eletrodos de Ti/TiO₂ em solução aquosa contendo anilina apresentaram o mesmo comportamento, considerado característico de eletrodos semicondutores.^[8] Sob irradiação, o processo de separação de cargas contribui na corrente gerada no sistema. O aumento mais significativo da corrente na presença de fenol pode ser atribuído à formação e oxidação de intermediários iônicos, p. ex., ácidos carboxílicos e/ou fenólicos.^[3]

Medidas de cronoamperometria foram realizadas para investigar a corrente gerada em função do potencial aplicado em eletrodos de filme poroso de TiO₂ e no seu substrato (vidro-FTO) em solução aquosa contendo fenol na ausência e sob irradiação de 100 mW cm⁻². A Figura 6.2 representa a variação de corrente devido à aplicação de diferentes valores de potencial durante intervalos de 3 minutos.

Na ausência de radiação, a aplicação de potenciais de 1,1 e 1,3 V (valores nos quais se inicia a oxidação de fenol), resultou em valores baixos de corrente, inferiores a 0,005 mA para o vidro-FTO|TiO₂ e 0,010 mA para o vidro-FTO.

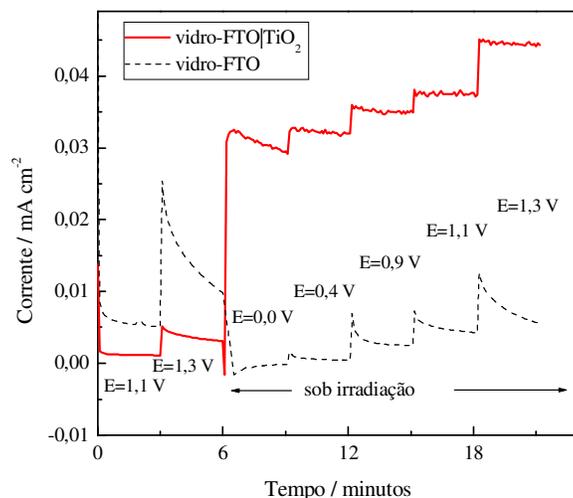


Figura 6.2. Variação da corrente gerada nos sistemas com eletrodo de vidro-FTO|TiO₂ e vidro-FTO em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 M contendo fenol 50 ppm, sob aplicação de diferentes valores de potencial, na ausência e sob radiação de 100 mW cm⁻².

Sob irradiação, porém, o sistema com eletrodo poroso apresentou corrente muito maior que seu substrato. Sob aplicação de 0,0 V, situação que corresponde à condição de FH, o sistema com eletrodo poroso apresentou corrente da ordem de 0,03 mA, enquanto que o substrato apresenta corrente aproximadamente nula. O aumento gradual do potencial aplicado (0,4; 0,9; 1,1 e 1,3 V), resultou em valores crescentes de corrente (0,032; 0,035; 0,038 e 0,045 mA, respectivamente).

A baixa corrente gerada sobre aplicação de potencial na ausência de irradiação pode ser atribuída à resistividade do filme poroso de TiO₂ à passagem de corrente.^[9] Sob irradiação, porém, o eletrodo de vidro-FTO|TiO₂ apresenta maior corrente quando comparado ao substrato, possivelmente devido à fotoatividade do filme poroso. A corrente gerada pode ser aumentada pela aplicação de valores maiores de potencial externo. Porém, deve-se avaliar o custo em aplicar um potencial acima do valor mínimo para oxidação do composto em estudo e considerar, ainda, que

potenciais mais altos podem reduzir o número de sítios ativos na superfície do fotocatalisador.^[10]

A influência da aplicação de potenciais muito elevados também foi observada neste trabalho. Para o eletrodo de vidro-FTO|TiO₂, aplicou-se durante 3 horas um potencial de 3,4 V com o potenciostato (valor correspondente ao apresentado pela célula de silício 1). Após este tratamento, análises por MEV indicaram a completa destruição do filme de TiO₂; este resultado foi confirmado por análise de EDX, que revelou ausência do pico característico de titânio.

Para avaliar as correntes geradas para o eletrodo poroso em solução aquosa de fenol 50 ppm, nas diferentes configurações investigadas, realizaram-se medidas de cronoamperometria (Fig. 6.3).

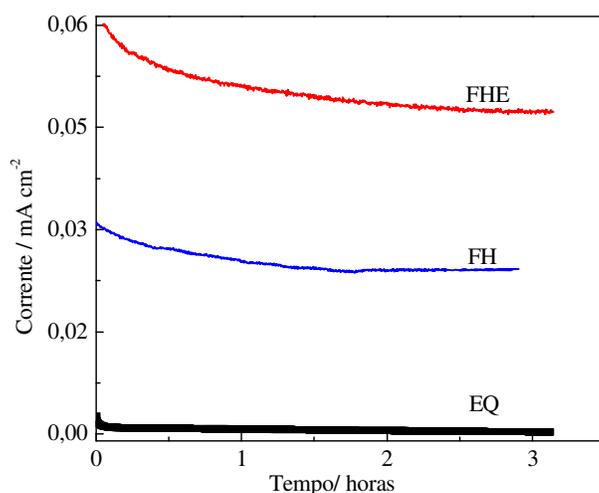


Figura 6.3. Variação da corrente com o tempo para eletrodo de TiO₂ em solução aquosa contendo 50 ppm de fenol. Configurações: ausência de radiação e E = 1,1 V (EQ); sob irradiação e E = 0 V (FH) e em configuração FH e conexão a uma célula solar (FHE).

Na condição de FH, i.e., com fotoeletrodo e CE em curto-circuito, (sob E = 0 V), o sistema apresentou V_{oc} = 0,60 V e I_{sc} 0,03 mA. Durante irradiação por 3 horas observou-se uma corrente anódica que variou de 0,030 a 0,025 mA. Na configuração para FHE, conectou-se uma célula

solar de TiO_2 /corante em série, que foi posicionada atrás da célula eletroquímica (nesta condição, a célula solar apresentava $V_{oc} = 0,38 \text{ V}$ e $I_{sc} = 0,64 \text{ mA}$). O sistema para FHE resultou em $V_{oc} = 1,0 \text{ V}$ e $I_{sc} = 0,060 \text{ mA}$; após 3 horas sob irradiação, a corrente diminuiu para $0,047 \text{ mA}$. No sistema FHE, a conexão da célula solar em série causa um aumento no valor de V_{oc} , que corresponde à soma dos valores individuais da célula solar e do sistema na condição FH. Por outro lado, a corrente gerada no sistema FHE é menor que obtida pela célula solar, devido à alta resistência da solução aquosa ao transporte de corrente. Para comparação, realizou-se a medida da corrente resultante da aplicação de $1,1 \text{ V}$ na ausência de radiação. Na condição EQ obteve-se uma corrente muito mais baixa, de cerca de $1 \mu\text{A}$ (Fig. 6.3). Ao final destes experimentos, avaliou-se o grau de degradação de fenol por medidas de COT e analisou-se a superfície dos eletrodos por MEV.

As medidas de COT revelaram que, para os sistemas FH e FHE, a degradação de fenol correspondeu a 12% e 24% , respectivamente. Para o sistema mantido sob aplicação de $1,1 \text{ V}$ na ausência de iluminação, observou-se a degradação de 5% da concentração de fenol em solução.

As análises de MEV revelaram que os eletrodos utilizados nas configurações FH e FHE não apresentaram alterações significativas na morfologia. A análise por emissão de raios-X (EDX) revelou que a superfície destes eletrodos era constituída apenas por Ti e O. Por outro lado, o eletrodo de vidro $\text{FTO}|\text{TiO}_2$ submetido à aplicação de $1,1 \text{ V}$ apresentou menor definição no contorno dos grãos (Figura 6.4). A análise revelou a presença de 8% de carbono (m/m) na composição da superfície.

Estes resultados indicam a presença de um filme orgânico na superfície do eletrodo. Provavelmente, a aplicação de $1,1 \text{ V}$ na ausência de luz resulta na deposição de um filme polimérico. A polimerização ocorre

em baixas correntes geradas e/ou quando a ruptura do anel aromático é lenta. Forma-se radical fenóxi, iniciador da polimerização, que ataca intermediários de reação, p. ex. benzoquinona e hidroquina, formando um filme fortemente aderido a superfície do fotocatalisador.^[7] Em princípio, o potencial de 1,1 V deveria ser suficiente para obter a eletro-oxidação do fenol, porém, a baixa corrente gerada pode não ter proporcionado a mineralização deste composto. Resultados similares já foram relatados em estudos de eletro-oxidação de fenol em anodos dimensionalmente estáveis de Ti/RuO₂-TiO₂, nos quais se observou a formação de polioxifenileno.^[11]

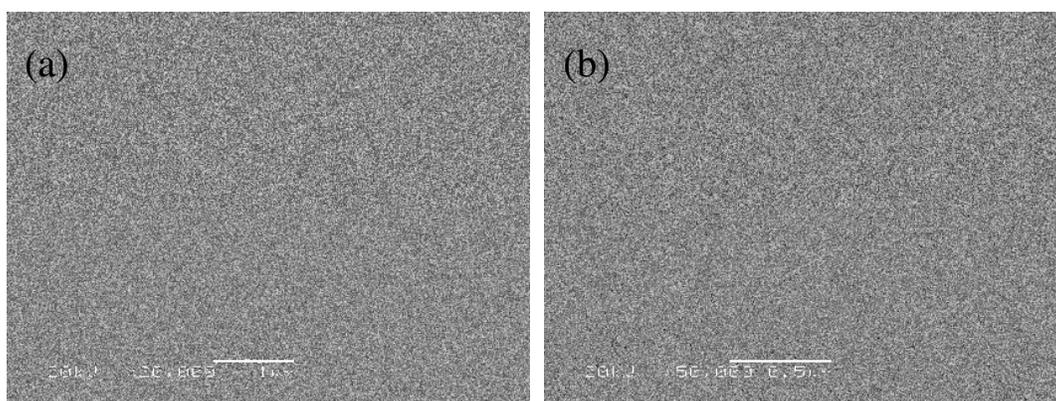


Figura 6.4. Imagens obtidas por MEV da superfície dos filmes submetidos à aplicação de 1,1 V. Magnitude de aumento de (a) 20.000 e (b) 45.000 vezes.

6.3.1.2. Degradação fotocatalítica de fenol sob radiação solar direta

Os resultados obtidos nos experimentos para investigar a degradação de fenol 50 ppm em Na₂SO₄ 0,1 M após 4 horas sob irradiação solar direta são mostrados na Tabela 6.1. Os valores de FH correspondem à média de 6 valores obtidos em replicata e, para FHE, à média dos 5 valores obtidos com as duas células de TiO₂/corante e média de 2 valores obtidos para cada célula de silício.

Tabela 6.1. Parâmetros dos sistemas nas configurações de FH e FHE sob radiação solar e porcentagem de mineralização de fenol.

	I_{sc}/mA	V_{oc}/V	% Mineraliz.	Replic.
Cel. TiO_2 /corante	$3,3 \pm 0,2$	$0,63 \pm 0,02$	-	2
Célula silício 1	$1,0 \pm 0,1$	$2,05 \pm 0,05$	-	1
Célula silício 2	$2,3 \pm 0,1$	$3,30 \pm 0,05$	-	1
FH	$0,11 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,02$	36 ± 4	6
FHE(TiO_2 /corante)*	$0,18 \pm 0,03$	$1,23 \pm 0,01$	$50,0 \pm 0,2$	5
FHE(silício)#	$0,31 \pm 0,04$	$3,2 \pm 0,6$	53 ± 6	2

* média de valores obtidos com 5 células eletroquímicas irradiadas.

média de valores obtidos com 2 células eletroquímicas irradiadas

Como anteriormente observado nos experimentos realizados em banco óptico, o sistema FHE apresenta um valor de potencial que equivale à soma dos potenciais da célula solar e do sistema FH. A comparação dos resultados revela que a configuração FHE promove maior grau de mineralização que a condição FH. Na ausência do TiO_2 (fotólise), obteve-se, em média, 14% de mineralização deste poluente. Considerando os sistemas FHE, observou-se que, a célula de silício forneceu maior energia elétrica que a célula de TiO_2 /corante, resultando em valores maiores de corrente e de potencial. Porém, o resultado final, em termos de porcentagem de degradação, foi muito semelhante para ambos os tipos de célula solar.

6.3.1.3. Degradação fotocatalítica de fenol sob radiação em simulador solar

O tratamento da solução contendo fenol também foi realizado sob irradiação com o simulador solar por 4 horas. Realizaram-se dois experimentos utilizando célula de TiO_2 /corante e um experimento com a célula de silício, ambos em duplicata. Os parâmetros que caracterizam os

sistemas e os resultados obtidos estão representados na Tabela 6.2. Os valores de FH correspondem à média de 6 experimentos e, para FHE, a média dos 4 valores obtidos com as duas células de TiO₂/corante e média de dois valores obtidos para as células de silício.

Tabela 6.2. I_{sc}, V_{oc} e porcentagens de mineralização de fenol 50 ppm sob radiação em simulador solar nas configurações de FH e FHE.

	I _{sc} /mA	V _{oc} / V	% Mineraliz.	Replic.
Cel. TiO ₂ /corante	3,1 ± 0,4	0,60 ± 0,01	-	2
Célula silício 1	1,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1	-	1
Célula silício 2	3,0 ± 0,1	3,3 ± 0,1	-	1
FH	0,11 ± 0,01	0,67 ± 0,02	32 ± 6	6
FHE(TiO ₂ /corante)*	0,22 ± 0,02	1,23 ± 0,03	78 ± 1	4
FHE(silício)#	0,41 ± 0,05	3,0 ± 0,4	63 ± 2	2

* média de valores obtidos com 4 células eletroquímicas irradiadas

média de valores obtidos com 2 células eletroquímicas irradiadas

A comparação dos valores na Tab. 6.2 revela que a configuração FHE é mais eficiente para a degradação de fenol que a condição FH. No entanto, o sistema FHE contendo a célula de TiO₂/corante apresentou melhor desempenho. É possível que, como a célula solar de silício fornece um potencial muito elevado, poderia ocorrer à inativação de parte dos grupos ativos na superfície do eletrodo (como observado quando aplicou-se 3,4 V com o potenciostato a um fotoeletrodo de TiO₂). Este fenômeno também foi observado por Duo e colaboradores^[12] quando utilizaram eletrodos de diamante na degradação de ácido acético. Cabe mencionar, porém, que este efeito não foi observado sob irradiação solar (Tabela 6.1).

De modo geral, a comparação dos resultados obtidos sob irradiação solar direta e com o simulador solar revela valores similares para a degradação de fenol por FH e fotólise. Porém, a condição FHE foi mais

eficiente sob irradiação com simulador solar para os sistemas construídos com ambas as células solares, TiO₂/corante e silício. Este resultado pode estar associado aos maiores valores de corrente gerados pelas células solares sob irradiação com o simulador solar.

A discrepância observada para os resultados obtidos na condição FHE pode estar relacionado a diferenças de temperatura e de intensidade de irradiação. Embora as configurações utilizadas tenham sido similares, a temperatura no simulador solar foi mantida aproximadamente constante em 33 °C, enquanto que, sob radiação solar, a temperatura variou até aproximadamente 50 °C. Além disso, a intensidade de irradiação da lâmpada de vapor metálico é maior que a intensidade de irradiação solar (aproximadamente 1000 W m⁻²)^[13], mesmo nos horários de maior intensidade.

O aumento da intensidade de radiação deveria aumentar não só a potência gerada pelas células solares, como também a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea e de fotólise.^[14] Portanto, a maior intensidade de radiação no simulador solar deveria promover a eficiência da degradação de fenol para todas as condições, i.e., FH, FHE e fotólise. Porém, foi observada apenas para o sistema FHE.

A análise do efeito da temperatura é mais complexa. Com relação à eficiência do processo de fotocatalise heterogênea, o aumento da temperatura pode aumentar a velocidade de recombinação do par e^-/h^+ e, conseqüentemente, reduzir a eficiência de degradação de fenol. Porém, o aumento da temperatura pode tornar mais eficiente à degradação de compostos orgânicos com alta energia de ativação. Neste caso, uma maior fração de moléculas do poluente apresentaria energia suficiente para reagir, além de aumentar também a frequência de colisões destas moléculas com os radicais hidroxila.^[15] Por outro lado, alguns estudos relatam que a

temperatura pode diminuir a adsorção do composto orgânico na superfície do TiO_2 ; este efeito seria esperado para o fenol, que adsorve fracamente através de ligação Ti-fenolato aos sítios ativos na superfície do fotocatalisador.^[16] No entanto, deve ser ressaltado que a influência da temperatura no processo de fotocatalise heterogênea deveria causar o mesmo efeito em ambos os sistemas, FH e FHE.

No que se refere à energia elétrica fornecida pelas células solares, o efeito da temperatura é distinto. Células de silício apresentam redução da eficiência quando expostas à temperatura elevada. Malik e Damit^[13], p.e.x., observaram uma diminuição de 0,06 no valor da eficiência de células solares de silício monocristalino para o aumento de 1 °C na temperatura. Neste trabalho, para as células de silício, observou-se que a energia gerada sob o sol foi menor que no simulador solar, comportamento coerente ao esperado, considerando que o simulador solar apresentou menor temperatura e maior intensidade de radiação que o sol. Por outro lado, para as células de TiO_2 /corante e eletrólito polimérico, o aumento da temperatura deveria promover a condutividade iônica do eletrólito polimérico, aumentando a fotocorrente e a potência gerada pelo dispositivo.^[17] Neste trabalho, a energia elétrica gerada pelas células de TiO_2 /corante foi similar em ambas as condições, provavelmente devido à compensação dos efeitos de intensidade luminosa e temperatura.

Para averiguar o efeito da temperatura sob a mesma intensidade de irradiação realizou-se um experimento no simulador solar a (55 ± 4) °C apenas para as configurações FH e FHE utilizando a célula de silício 1. Os valores de corrente e potencial gerados pela célula foram $I_{sc} = 1,35$ mA e $V_{oc} = 2,46$ V e, no sistema FHE, $I_{sc} = 0,11$ mA e $V_{oc} = 3,07$ V. O sistema FH apresentou $I_{sc} = 0,03$ mA e $V_{oc} = 0,52$ V. Os valores de corrente e potencial são, portanto, um pouco menores que aqueles observados a 33 °C.

Após 4 horas sob tratamento a 55 °C, ocorreu degradação de 50 % para FHE e 30 % para FH. Considerando que a porcentagem de degradação de fenol a 33 °C correspondeu a 63 % para FHE e 32 % para FH, conclui-se que um aumento de 20 °C na temperatura resultou em menor eficiência de degradação que foi mais pronunciada para o sistema FHE que para o FH.

6.3.1.4. Investigação dos intermediários de reação

Para analisar os possíveis intermediários da reação de decomposição de fenol nas soluções irradiadas realizaram-se análises por CLAE para quantificar fenol, benzoquinona e hidroquinona.

Após 4 h de tratamento por FH, determinou-se 0,17 mM de fenol (32 % do valor inicial), 0,079 mM de hidroquinona e 0,024 mM de benzoquinona (que correspondem a 15 e 5% da concentração inicial do poluente, que era 0,52 mM). Considerando que houve remoção de 32 % do COT (Tabela 6.2), então os 68 % de COT remanescente inclui, além dos produtos analisados por CLAE, outros intermediários de reação que não foram identificados (provavelmente ácidos alifáticos).^[11]

Para a solução submetida à FHE (célula de silício 2), determinou-se 0,1 mM de fenol remanescente, 0,066 mM de hidroquinona e 0,029 mM de benzoquinona, valores que correspondem a 19, 13 e 6 % em relação à concentração inicial de fenol. Considerando que havia a presença de 37 % de COT remanescente na solução tratada (Tab. 6.2), as análises de COT e CLAE indicam que, para o tratamento FHE, os subprodutos de degradação consistem apenas de fenol, benzoquinona e hidroquinona.

Para as amostras submetidas à condição de fotólise, obteve-se aproximadamente 10 % de mineralização (COT). Análises por CLAE indicaram a presença de 98 % de fenol remanescente e não foram detectados benzoquinona e hidroquinona.

Medidas de espectroscopia de absorção UV-Vis foram realizadas para amostras submetidas à decomposição nos sistemas FH e FHE, bem como para uma amostra de solução não irradiada.

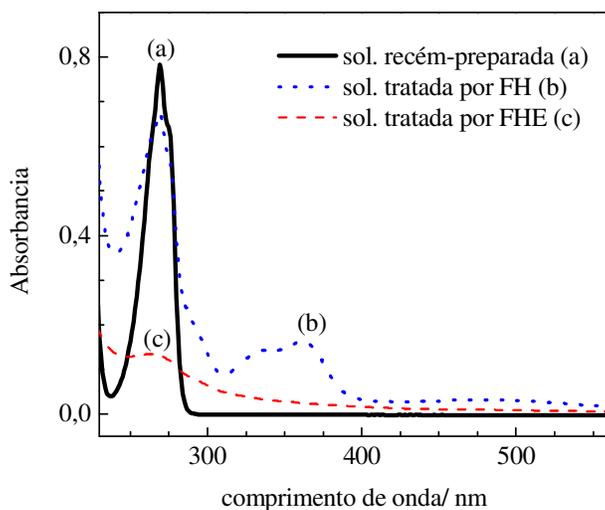


Figura 6.5. Espectros UV-Vis da solução recém preparada de fenol (a) e soluções submetidas aos processos de FH (b) e FHE (c).

A Fig. 6.5 revela que a amostra submetida à fotólise apresenta espectro idêntico ao da solução não irradiada (resultado coerente com as análises de CLAE). Após tratamento sob condição FH, observa-se pequena redução do pico de absorção em 270 nm, absorção característica de fenol^[18], e o aparecimento de novos picos de absorção entre 320 e 380 nm. Para a amostra tratada por FHE observa-se apenas um pico de baixa intensidade na região de 270 nm. Estes resultados são coerentes com aqueles obtidos por CLAE, que indicaram a presença de intermediários após tratamento por FH e alto grau de degradação por FHE.

Para comparar, determinaram-se os espectros de absorção para soluções de benzoquinona e hidroquinona (Fig. 6.6.). Os espectros apresentam os picos de absorção característicos para estes compostos em 245 e 288 nm, respectivamente.^[19] Porém, nos espectros das soluções

tratadas (Fig. 6.5), não foi possível identificar estas espécies, possivelmente devido à sobreposição de picos de absorção de outros compostos.

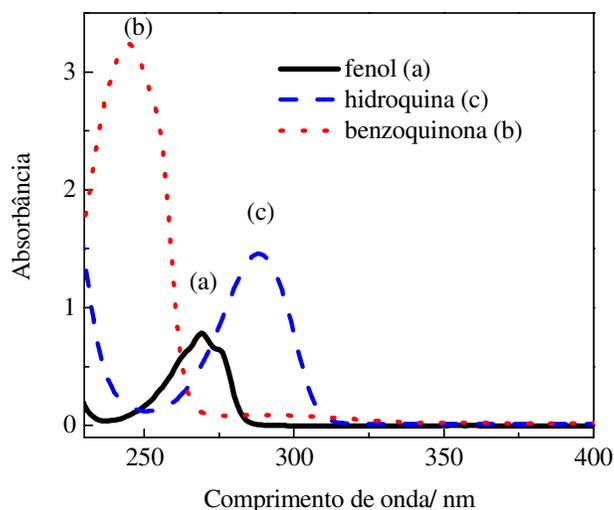


Figura 6.6. Espectros UV-Vis de soluções aquosas contendo 50 ppm de (a) fenol, (b) benzoquinona e (c) hidroquinona em Na_2SO_4 0,1M.

Resultados similares foram obtidos por O'Shea & Cardona^[18], que investigaram o tratamento de solução contendo fenol em condições de fotólise e FH mediada por TiO_2 por 20 h. Os autores observaram que o pico em 270 nm era menos intenso para a solução tratada por FH em comparação à fotólise, e, para as soluções investigadas, também não foi possível identificar claramente os picos de absorção característicos de benzoquinona e hidroquinona.

O mecanismo da degradação de fenol por processos fotocatalíticos e eletroquímicos tem sido bastante discutido na Literatura.^[20,21] O processo de oxidação inicia com a formação de radicais fenoxi, seguido da formação de hidroquinona e benzoquinona (Fig. 6.7). Se estes intermediários sofrerem oxidação, ocorre a ruptura do anel aromático resultando em ácidos orgânicos alifáticos (ácido maleico, succínico, oxálico). A oxidação

destes ácidos resulta na total mineralização do composto orgânico, i.e., a oxidação a CO₂.^[7, 22, 23]

A etapa limitante para completa mineralização de fenol está relacionada com a ruptura do anel aromático e oxidação a ácido maleico. Por outro lado, para processos eletroquímicos, dependendo das características do ânodo, os radicais fenoxi podem acumular na superfície do eletrodo e formar filmes poliméricos. Estes filmes poliméricos, refratários a oxidação, inativam a superfície do eletrodo.^[11, 24]

No processo fotocatalítico utilizando TiO₂, a radiação UV promove a separação de cargas elétron/lacuna. O elétron pode ser capturado pelo O₂ e a lacuna pode reagir com poluentes orgânicos e/ou gerar radicais •OH. A elevada concentração de radicais •OH na superfície de TiO₂ pode facilmente atacar o anel aromático, promovendo a completa oxidação do fenol. Uma outra contribuição para a degradação do composto orgânico pode ser obtida a partir do O₂ reduzido a O₂⁻, que, ao sofrer processos posteriores de redução gera HO₂⁻ e/ou H₂O₂.^[25]

Na fotocatalise eletroassistida, quando se aplica um potencial ao eletrodo de TiO₂, os elétrons fotogerados são conduzidos ao contra-eletrodo pelo circuito externo. No contra eletrodo pode ocorrer a redução de oxigênio, preferencialmente, ou a redução de H⁺ da solução.



A aplicação de um potencial possibilita que o processo fotocatalítico seja eletro-assistido o que resulta em maior eficiência. Como mencionado na revisão bibliográfica, o potencial aplicado ao eletrodo de TiO₂ induz a movimentação de elétrons e lacunas em direções opostas, minimizando sua recombinação, que é o principal fator limitante da eficiência da FH.^[20,21]

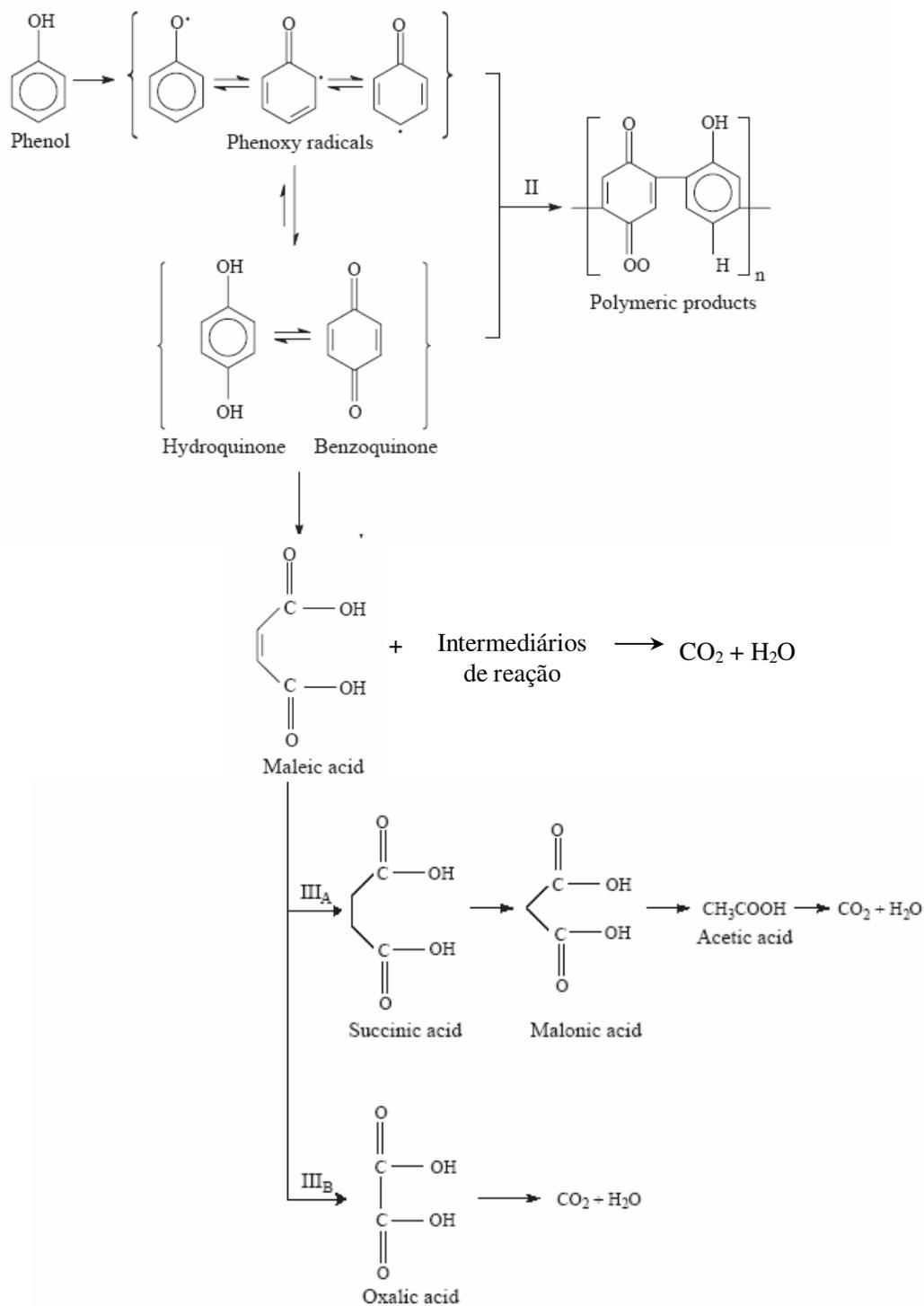


Fig. 6.7. Mecanismo proposto para o processo de oxidação de fenol em meio aquoso, adaptado dos mecanismos sugeridos por Li e col.^[111], Gattrell e Kirk^[26] e Comninellis e Pulgarin^[27].

6.3.1.5. Cinética de degradação de fenol nos sistemas de fotocatalise heterogênea e fotocatalise heterogênea eletro-assistida

A cinética de decomposição de fenol foi investigada para soluções contendo 50 ppm do poluente em solução aquosa 0,1 M de Na₂SO₄ nos sistemas de FHE, FH e fotólise sob irradiação com o simulador solar. Determinou-se o valor de COT para amostras submetidas a diferentes intervalos de tempo de irradiação (entre 15 minutos e 6 h). Para o sistema FHE, realizaram-se 3 conjuntos de experimentos. Os estudos com células de TiO₂/corante foi realizado uma vez em triplicata e, com células de silício, realizaram-se dois estudos, cada um com duplicata de amostras. Para o sistema FH, desenvolveram-se 3 experimentos, cada um em duplicata. Para cada um dos três conjuntos de experimentos realizados investigou-se também um “branco”, i.e., a degradação de fenol por fotólise.

Os valores médios do decaimento relativo de COT estão representados na Fig. 6.8. Para as configurações de FH e FHE, ao final de 6 h de irradiação, obteve-se mineralização de 70 e 94 %, respectivamente. Os resultados podem ser ajustados considerando cinética de primeira-ordem; para os sistemas FH e FHE, as constantes de velocidade correspondem a k_{obs} de 0,21 e 0,47 h⁻¹ (0,0035 e 0,0078 min⁻¹) respectivamente. Para a condição de fotólise, os dados obtidos depois de 4 h de irradiação foram mais elevados que os determinados em outros experimentos (Tabela 6.2) e, de modo geral, não apresentaram comportamento típico de cinética de primeira ordem (resultado coerente aos relatados na Literatura, como já foi mencionado na Revisão Bibliográfica).

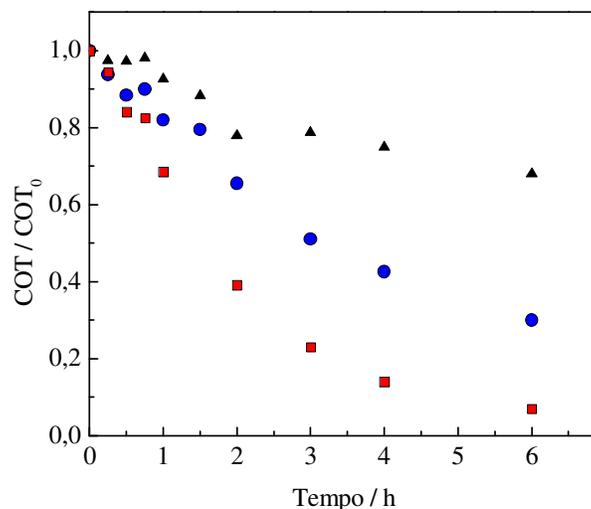


Figura 6.8. Variação relativa de COT para soluções aquosas de fenol 50 ppm tratadas por FHE (■), FH (●) e fotólise (▲) em simulador solar.

Em geral, a degradação de poluentes orgânicos por fotocatalise heterogênea exibe cinética de pseudo-primeira ordem, dependendo apenas da concentração da substância orgânica. Este comportamento é atribuído à elevada (e constante) concentração dos radicais $\bullet\text{OH}$ no sistema.^[28]

Existem diversos relatos referentes à degradação de fenol (ou compostos fenólicos) utilizando eletrodos de TiO_2 . Yang e colaboradores^[29] investigaram a degradação de pentaclorofenol 20 ppm utilizando eletrodos de nanotubos de Ti/TiO_2 e irradiação UV (lâmpada de Hg 300 W). Após 3 h de tratamento, obtiveram mineralização de 82 % para a condição FH e cerca de 100 % para FHE, com irradiação e aplicação de 0,6 V vs ECS (condição semelhante à utilizada neste trabalho). A decomposição por meio de fotólise apresentou eficácia ainda mais elevada, 57 %. A velocidade de decomposição do composto por fotoeletrocatalise ($k_{obs} = 0,0335 \text{ min}^{-1}$) foi maior que para fotocatalise ($k_{obs} = 0,0191 \text{ min}^{-1}$). O tratamento eletroquímico pela aplicação de 0,6 V vs ECS por 2 horas não resultou em degradação do pentaclorofenol. Embora os valores de velocidade de

degradação obtidos pelos autores sejam cerca de uma ordem de grandeza maiores que os obtidos neste trabalho, as condições experimentais não podem ser comparadas porque as fontes de irradiação são distintas e não há informações sobre a área ativa do eletrodo.

Na investigação da degradação de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, Quan e colaboradores^[3] utilizaram eletrodos de Ti/TiO₂ dopados com Pt. No processo de eletrocatalise, sob aplicação de 3,5 V vs ECS, a densidade de corrente obtida foi 2,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Na configuração FHE (irradiação UV e aplicação de potencial), os autores obtiveram inicialmente 52 $\mu\text{A cm}^{-2}$, que diminuiu até 30 $\mu\text{A cm}^{-2}$ após 5 horas. As porcentagens de mineralização resultantes foram 16, 27 e 53 % para os sistemas de eletrocatalise, FH e FHE, respectivamente. A reação de degradação nos sistemas de FH e FHE apresentou cinética de pseudo-primeira, com constantes de velocidade de 0,056 e 0,14 h^{-1} , respectivamente. Embora tenham sido determinados em condições experimentais distintas, a comparação dos resultados revela que os valores de corrente são similares aos obtidos neste trabalho sob irradiação no banco óptico (Fig. 6.3), porém, as constantes de velocidade são inferiores.

De modo geral, os resultados obtidos para a decomposição de fenol utilizando o sistema para tratamento de água por FHE constituído por eletrodo de vidro-FTO|TiO₂ conectado a uma célula solar são bastante promissores e apresentam a possibilidade de uma aplicação em maior escala para o tratamento de efluentes.

Referências:

¹ Augugliaro, V.; Litter, M.; Palmisano, L.; Soria, J.; "The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance". *J. Photochem. Photobiol. C*, **7** (2006) 127-144.

² Vinodgopal, K.; Kamat, P.V. "Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38** (1995) 401-410.

- ³ Quan, X.; Chen, S.; Su, J.; Chen, J.; Chen, G.; “Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode”. *Sep. Pur. Tech.*, **34** (2004) 73-79.
- ⁴ 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.
- ⁵ Veeresh, G. S.; Kumar, P.; Mehrotra, I.; “Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review”. *Water Res.*, **39** (2005) 154-170.
- ⁶ Mara T. Fukunaga. “Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da indústria produtora de fenol através da eletrólise foto-assistida”. Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP 2003.
- ⁷ Panié, V. V.; Dekanski A. B.; Vidakovic, T. R.; Miskovic-Stankovic, V. B.; Javanovic, B. Z.; “Oxidation of phenol on RuO₂-TiO₂/Ti anodes”. *J. Solid State Electrochem.*, **9** (2005) 43-54.
- ⁸ W. H. Leng, Z. Zhang, J. Q. Zhang, “Photoelectrocatalytic degradation of aniline over rutile TiO₂/Ti electrode thermally formed at 600°C”, *J. Molec. Catal A: Chem.*, **206** (2003) 239-252.
- ⁹ Lipp, L.; Pletcher, D.; “The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes”. *Electrochim. Acta*, **7** (1997) 1091-1099.
- ¹⁰ Zainal, Z.; Lee, C.Y.; “Properties and photoelectrocatalytic behaviour of sol-gel derived TiO₂ thin films”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **37** (2006) 19-25.
- ¹¹ Li, X.; Cui, Y.; Feng, Y.; Xie, Z.; Gu, Ji.; “Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes”. *Water Res.*, **39** (2005) 1972-1981.
- ¹² Duo, I.; Levy-Clement, C.; Fujishima, A.; Comminellis, C.; “Electron Transfer Kinetics on Boron-Doped Diamond Part I: Influence of Anodic Treatment”. *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 935-943.
- ¹³ Malik, A. Q.; Damit, S. J. B. H.; “Outdoor testing of single crystal silicon solar cells”. *Renewable Energy*, **28** (2003) 1433-1445.
- ¹⁴ Yang, L. & Liu, Z.; “Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy”. *Energy Conversion and Management*, **48** (2007) 882-889.
- ¹⁵ Zainal, Z.; Lee, C. Y.; Hussein, M. Z.; Kassim, A.; Azah Yusof, N. A.; “Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO₂ thin films: investigation on the effect of operational parameters”. *J. Hazard. Mater.*, **118** (2005) 197-203.
- ¹⁶ Robert, D.; Parra, S.; Pulgarin, C.; Krzton, A.; Weber, J. V.; “Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface”. *Appl. Surf. Sci.*, **167** (2000) 51-58.
- ¹⁷ Nogueira, A.F.; Longo, C.; De Paoli, M.A.; “Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives”. *Coord. Chem.Rev.* **248** (2004) 1455-1468.
- ¹⁸ O’Shea, K. E.; Cardona, C.; “The reactivity of phenol in irradiated aqueous suspensions of TiO₂. Mechanistic changes as a function of solution pH”. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **91** (1995) 67-72.
- ¹⁹ Sirajuddin; Bhangar, M. I.; Niaz, A.; Shah, A.; Rauf, A.; “Ultra-trace level determination of hydroquinone in waste photographic solutions by UV-Vis spectrophotometry”. *Talanta*, **72** (2007) 546-553.
- ²⁰ Arslan, G.; B. Yazici, B.; Erbil, M.; “The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol”, *J. Hazard. Mater.*, **124** (2005) 37-43.
- ²¹ Sobczykński, A.; Duczmal, Ł.; Zmudzinski, W.; “Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism”. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **213** (2004) 225-230.
- ²² Fino, D.; Jara, C. C.; Saracco, G.; Specchia, V.; Spinelli, P.; “Deactivation and regeneration of Pt anodes for the electro-oxidation of phenol”. *J. Appl. Electrochem.*, **35** (2005) 405-411.
- ²³ Carvalho, R. H.; Lemos, F.; Lemos, M. A. N. D. A.; Cabral, J. M. S.; Ramôa Ribeiro, F.; “Electro-oxidation of phenol on zeolite/graphite composite electrodes: Part 1. Electrochemical behaviour over NaY zeolite”. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **248** (2006) 48-52.
- ²⁴ Zaroni, M.V.B.; Sene, J.J.; Anderson, M.A.; “Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes”. *J. Photochem. Photobiol. A*, **157** (2003) 55-63.

-
- ²⁵ Leng, W. H.; Zhang, Z.; Zhang, J. Q.; "Photoelectrocatalytic degradation of aniline over rutile TiO₂/Ti electrode thermally formed at 600 °C". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **206** (2003) 239-252.
- ²⁶ Gattrell, M.; Kirk, D. W.; "The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode". *Can. J. Chem. Eng.*, **68** (1990) 997-1003.
- ²⁷ Comminellis, C.; Pulgarin, C.; "Anodic oxidation of phenol for waste water treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 703-708.
- ²⁸ Kusvuran, E.; Samil, A.; Atanur, O. M.; Erbatur, O.; "Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV". *Appl. Catal. B: Environ.*, **58** (2005) 211-216.
- 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: Gen.*, **301** (2006) 284-291.

CAPÍTULO 7
CONCLUSÕES GERAIS

CONCLUSÕES GERAIS

Desenvolveu-se um sistema para purificação de água que remove poluentes orgânicos de soluções aquosas por fotocatalise heterogênea eletroassistida. O sistema é constituído por um contra-eletródo de platina e um eletródo de filme poroso de TiO_2 nanocristalino, conectado em série a uma célula solar. O desenvolvimento deste trabalho consistiu em investigar as propriedades dos fotoeletródos de TiO_2 , das células solares e a atividade do sistema de purificação de água para a degradação de fenol.

Os filmes de TiO_2 nanocristalino depositados sobre eletródos de vidro-FTO apresentam transparência na região do visível, espessura de c.a. 2 a 3 μm , superfície uniforme e estrutura porosa. Na caracterização das suas propriedades eletroquímicas, estudos da reversibilidade de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução aquosa demonstraram que o eletródo de vidro-FTO/ TiO_2 apresentou comportamento característico de eletródos semicondutores do tipo-n. Sob irradiação policromática, observou-se que as propriedades eletroquímicas dependem da intensidade luminosa e do potencial aplicado ao eletródo. O aumento da intensidade de irradiação resulta em valores mais negativos de potencial de circuito aberto e no aumento da fotocorrente gerada. Em eletrólito inerte, Na_2SO_4 aquoso, o eletródo poroso apresenta uma corrente capacitiva baixa em um amplo intervalo de potencial, limitado entre -0,1 e 1,3 V (vs Ag/AgCl) devido às reações de desprendimento de hidrogênio e de oxigênio, respectivamente. A oxidação eletroquímica de fenol em solução aquosa foi observada a partir de 1,1 V sobre este eletródo.

A degradação de fenol foi investigada com auxílio de um potenciostato sob irradiação em um banco óptico (a 22 °C) utilizando eletródos de TiO_2 com área ativa de 1 cm^2 para o tratamento de 5 mL de solução aquosa contendo 50 ppm do poluente. Na ausência de irradiação e

sob aplicação de +1,1 V por um período de 3 h, o sistema apresentou corrente de c.a. 1 μ A. Análises por MEV e EDX indicaram a presença de um filme polimérico na superfície do eletrodo submetido ao tratamento eletroquímico; a determinação do Carbono Orgânico Total (COT) na solução tratada revelou a mineralização de 5 % do poluente. Na configuração de fotocátalise heterogênea (FH), sob irradiação policromática e aplicação de 0 V, o sistema apresentou corrente de curto-circuito $I_{sc} = 0,03$ mA e potencial de circuito aberto $V_{oc} = 0,6$ V. Para investigar a configuração de fotocátalise heterogênea eletro-assistida (FHE), uma célula solar de TiO_2 /corante ($I_{sc} = 0,64$ mA e $V_{oc} = 0,4$ V) foi conectada em série ao sistema FH. O sistema FHE apresentou $V_{oc} = 1,0$ V (valor que corresponde à soma dos potenciais apresentados pela célula solar e pelo sistema FH) e I_{sc} que diminuiu de 0,06 mA para 0,05 mA no decorrer do experimento. O tratamento da solução contendo fenol por 3 h nas condições FH e FHE não causou alterações significativas na morfologia da superfície dos fotoeletrodos e resultou na decomposição de 12 e 24 % do poluente para os sistemas FH e FHE, respectivamente.

Nos estudos conduzidos sob irradiação com lâmpada de vapor metálico do simulador solar (a 33 °C), fotoeletrodos de TiO_2 de 9 cm² foram utilizados para tratar 10 mL de solução aquosa contendo fenol por um período de 4 h. Experimentos realizados para caracterizar o simulador revelaram que sua intensidade de irradiação era superior aos valores relatados para a irradiação solar. Medidas de controle efetuadas na ausência do fotocatalisador revelaram a degradação de 10 % de fenol por fotólise. Para o sistema FH ($I_{sc} = 0,11$ mA e $V_{oc} = 0,67$ V), obteve-se a mineralização de 32 % do fenol. Células solares de TiO_2 /corante ($I_{sc} = 3,1$ mA, $V_{oc} = 0,6$ V) e de silício ($I_{sc} = 2,2$ mA, $V_{oc} = 3$ V) foram utilizadas para construir sistemas com configuração FHE, que apresentaram $I_{sc} = 0,22$ mA e $V_{oc} = 1,23$ V (célula de TiO_2 /corante) e $I_{sc} = 0,4$ mA e

$V_{oc} = 3 \text{ V}$ (célula de silício). Os valores de mineralização corresponderam a 78 % e 63 %, respectivamente. No estudo realizado a 55 °C, obteve-se mineralização de 30 % para a condição FH e 50 % para o sistema FHE construído com célula solar de silício; o aumento da temperatura diminui o desempenho da célula solar de silício e reduz a eficiência da configuração FHE para a degradação de fenol. Os sistemas também foram utilizados sob irradiação solar direta entre 11 e 15 horas; de modo geral, os valores de decomposição de fenol foram c.a. 10 a 20 % inferiores aos obtidos nos estudos realizados com o simulador solar, provavelmente devido à maior temperatura e menor intensidade de radiação.

Análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e Espectroscopia UV-Vis foram realizadas nas soluções de fenol irradiadas por 4 horas no simulador solar. Para a amostra submetida ao tratamento de fotólise, determinou-se 98 % de fenol remanescente por CLAE e um espectro idêntico ao de uma solução de fenol recém preparada, na qual identifica-se apenas um pico de absorção em 270 nm. Análises de CLAE para a amostra tratada por FH revelaram 32 % de fenol remanescente, 15 % de hidroquinona e 5 % de benzoquinona. Considerando que o valor de COT remanescente era de 68 %, conclui-se que a solução tratada também apresentava intermediários que não foram identificados, provavelmente ácidos alifáticos. No espectro UV-Vis observou-se uma diminuição no pico em 270 nm e uma banda de absorção entre 320 e 380 nm, que pode ser atribuída à sobreposição do pico da hidroquinona (288 nm) e de possíveis intermediários, não identificados, da reação de degradação do fenol. O espectro obtido para a solução tratada por FHE apresentou uma banda de absorção pouco intensa abaixo de 320 nm na qual se identifica o pico a 270 nm. Análises de CLAE identificaram 19 % de fenol remanescente, 13 % de hidroquinona e 6 % de benzoquinona. Considerando que o tratamento por FHE resulta em 37 % de COT remanescente, é provável que

os produtos da reação consistam predominantemente de fenol, benzoquinona e hidroquinona.

A degradação de fenol em solução aquosa com eletrodos de filme poroso de TiO_2 por FH e FHE apresenta cinética de pseudo-primeira ordem; a constante de velocidade de decomposição determinada utilizando o sistema FHE é aproximadamente duas vezes maior que a obtida na condição FH. Após 6 h de tratamento, os valores de mineralização corresponderam a 70 % para FH e 94 % para FHE. As soluções tratadas por fotólise apresentaram 35 % de mineralização do fenol.

De modo geral, o sistema para purificação de água desenvolvido neste trabalho apresentou resultados muito promissores para a degradação de fenol em banco óptico, simulador solar e irradiação solar direta. Os estudos realizados revelaram que a conexão de uma célula solar ao sistema FH permite assistir eletroquimicamente o processo de degradação de poluentes orgânicos por fotocatalise heterogênea. A energia elétrica gerada pela célula solar minimiza a recombinação do par elétron/lacuna no fotoeletrodo, tornando o sistema FHE mais eficiente. A conexão com uma célula solar é uma estratégia inovadora, porque permite que o sistema seja auto-suficiente na geração de energia, o que diminui os custos e amplia as possibilidades de aplicação no tratamento de efluentes.

CAPÍTULO 8.
SUGESTÕES PARA TRABALHOS
FUTUROS

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para prosseguimento dos estudos realizados neste trabalho incluem a investigação mais detalhada de diversos parâmetros que podem influenciar o processo de fotocatalise heterogênea eletro-assistida. Visando aprimorar o sistema desenvolvido, as sugestões para continuidade deste trabalho incluem investigar:

- a influência da energia elétrica aplicada externamente ao sistema de fotocatalise heterogênea, através de estudo sistemático do efeito do potencial e da corrente aplicados ao fotoeletrodo de TiO_2 ;
- o desenvolvimento de um sistema para tratamento da solução em fluxo, para torná-lo mais eficaz;
- a investigação da atividade fotocatalítica do sistema FHE na degradação de outros contaminantes de ambientes aquáticos, tais como corantes, fármacos, pesticidas e outros compostos orgânicos presentes em efluentes industriais e/ou domésticos.
- o dimensionamento dos parâmetros envolvidos no processo, tais como área ativa do fotoeletrodo, energia elétrica imposta pela célula (ou um módulo) solar e volume da solução tratada, visando o aumento de escala do sistema para possibilitar sua aplicação no tratamento de efluentes.