UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

CARLOS EDUARDO BONANCÊA

**Estudo espectroscópico de processos de
degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de
corantes**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
21/05/2010

CARLOS EDUARDO BONANCÊA

**Estudo espectroscópico de processos de
degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de
corantes**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

São Paulo

2010

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Bonancêa, Carlos Eduardo
B697e Estudo espectroscópico de processos de degradação
fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes / Carlos Eduardo
Bonancêa. -- São Paulo, 2010.
152p.

Tese (doutorado) -- Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Corio, Paola

1. Físico-química 2. Catálise : Físico-química 3. Eletroquímica
4. Fotoquímica 5. Espectroscopia molecular I. T. II. Corio, Paola,
orientador.

541.3 CDD

Carlos Eduardo Bonancêa

Estudo espectroscópico de processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Físico-Química).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico esta tese a meus pais
João e Fatima,
pelo apoio, encorajamento, amor e
principalmente pelos ensinamentos que
formaram os alicerces de minha história.

AGRADECIMENTOS

À Paolinha, não apenas pela orientação, dedicação e exemplo, mas pelo companheirismo e confiança depositada em meu trabalho. MUITO OBRIGADO!

À toda minha família. Em especial ao meu pai João pelo exemplo de ser humano a ser seguido. À minha mãe Fatima pela dedicação em todos os dias da minha vida. Aos meus irmãos Juliana e Henrique pela amizade e carinho. Aos meus cunhados, Adnã e Renata, meu muito obrigado.

Aos meus queridos sobrinhos, Kauã e Mariana, dois presentes que eu recebi durante esse período da minha vida.

À Prof. Márcia pelo exemplo de pessoa e pesquisadora.

Aos demais professores, Dalva, Mauro, Paulo Sérgio e Yoshio, pelas constantes discussões e principalmente por fazerem do LEM uma verdadeira família. Em especial ao Prof. Sala, a quem aprendi admirar e respeitar.

Não poderia esquecer o prof. Rômulo. Quem diria, chegamos juntos ao laboratório e hoje, professor. Parabéns mais que especial e muito obrigado pela companhia e amizade durante todo esse tempo.

Aos grandes amigos que aceitarem o desafio de virmos juntos para São Paulo. Carlinhos e Vá, sua valiosa amizade fizeram do meu dia a dia em São Paulo muito especial.

Um grande amigo. Eduardo, sua amizade tem um significado que vai além do fato de dividirmos o mesmo teto por mais de 3 anos.

Um companheiro para todas as horas. William, obrigado pelo carinho e apoio.

À toda a família LEM de hoje: Rômulo (coloquei você aqui também, pois foi aqui que te conheci), Celly, Gustavo, Dani, Fabi, Claudio, Fábio, Jean, Michele, Denise, Daniel, Deborah, Diego, Nathália, Thiago, Celso, Luiz, Daniela, Pedro, Bruno, Daniel

Davi, Bento e Cintia. Aos que passaram pelo laboratório, mas não menos importante: Marcelo Morlotti, Antônio Carlos, Gustavo Morari, Guilherme, Leonardo, Ricardo Millen, Ricardo Henrique, Luciano, Marcelo. A amizade de vocês todos foi uma das grandes conquistas desse período. Deixo aqui um agradecimento especial a Fabi pela ajuda imensa enquanto escrevia essa tese.

Não poderia esquecer os amigos que fiz em minhas aventuras como jogador de vôlei: Nara, Marcelo, James e Katia. Adoro vocês todos.

Como deixar de agradecer a pessoas tão especiais. Renata, Tiago, Day, Nina, Tati, quantos momentos inesquecíveis.

Em especial aos funcionários, Paulinho, Dona Elzita e Nivaldo, sem vocês esse laboratório simplesmente não funcionaria.

Aos amigos da secretaria de pós-graduação, Cibele, Milton, Emiliano e Marcelo pelo apoio e amizade.

Ao time de vôlei do IQ-USP, do qual me orgulho de fazer parte. Zozó, Murilo, PT, Luiz, Banzai, João, Simões, Guga, Black, Felipe, Gui, Lele, Marani, Marino, Camila, Tamara, Victor.

À FAPESP pela bolsa e apoio financeiro concedido. Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Química por ter me acolhido de braços abertos.

**"Deus nos fez perfeitos e não escolhe
os capacitados, capacita os escolhidos.**

**Fazer ou não fazer algo só depende
de nossa vontade e perseverança".**

Albert Einstein

RESUMO

Bonancêa, C. E. **Estudo espectroscópico de processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes**. 2010. 152p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho visa o estudo de processos de degradação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de corantes sobre dióxido de titânio. O enfoque está voltado ao uso de técnicas espectroscópicas, com especial destaque para o desenvolvimento de metodologias de espectroscopia vibracional Raman intensificada. Nesse sentido, tem-se em vista a investigação dos mecanismos envolvidos nos processos de fotodegradação e fotoeletrodegradação de corantes, através da identificação de intermediários e produtos de processos de degradação por técnicas de espectroscopia eletrônica e Raman. Os estudos de fotocatalise são também expandidos para ambientes eletroquímicos. Nos chamados processos fotoeletrocatalíticos, a combinação de processos eletroquímicos e fotoquímicos mostra-se bastante promissora para a degradação de poluentes orgânicos. O primeiro desafio no desenvolvimento desse trabalho foi construir o fotorreator adequado que permitisse a obtenção de amostras para serem analisadas por espectroscopia Raman, e apresentasse boa eficiência nos processos de fotocatalise e também fotoeletrocatalise. Encontrado o fotorreator adequado, investigamos o comportamento cinético dos processos foto(eleto)degradação de corantes, buscando verificar a dependência com o potencial eletroquímico aplicado, o efeito do eletrólito suporte, e a identificação de intermediários formados durante o processo de degradação. Analisamos também aspectos relacionados aos mecanismos de adsorção de corantes sobre a superfície do dióxido de titânio. Tais aspectos podem ser de significativa relevância no desenvolvimento de técnicas eficazes para o tratamento de poluentes orgânicos. Nossos estudos estiveram principalmente centrados em dois corantes: o azocorante verde de Janus e o corante antraquinônico alizarina vermelha S. Os resultados obtidos nos estudos da cinética dos processos fotoeletrocatalíticos sugerem que o efeito do potencial aplicado depende de maneira significativa da natureza química do corante. Observou-se uma tendência dos processos fotoeletrocatalíticos serem mais eficientes na remoção da coloração da solução corante do verde de Janus quando comparados aos fotocatalíticos. Tal tendência não foi observada para o corante alizarina vermelha S. Essa diferença de comportamento pôde ser relacionada à natureza das interações específicas de entre cada corante e a superfície do catalisador. Nossos estudos a respeito dos mecanismos envolvidos nos processos de degradação do verde de Janus revelaram que as primeiras etapas dos processos de fotodegradação e fotoeletrodegradação seguem mecanismos diferentes. Os resultados obtidos mostram que a degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 envolve entre suas etapas modificações na ligação azo desse corante ($\text{N}=\text{N}$), resultando na formação de um composto intermediário derivado da fenossafranina. No processo fotoeletrocatalítico, por outro lado, observa-se um mecanismo diferenciado o qual não envolve em suas etapas iniciais a quebra da ligação azo do corante.

Palavras-chave: corantes, fotocatalise, fotoeletrocatalise, espectroscopia Raman.

ABSTRACT

Bonancêa, C. E. **Spectroscopic study of photochemical and photoelectrochemical degradation processes of dyes**. 2010. 152p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry (Physical Chemistry). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work focuses on the study of photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation processes of dyes over titanium dioxide. The main approach is based on the use of spectroscopic techniques, with special emphasis to methodologies based on surface-enhanced Raman spectroscopy. Within this context, the mechanisms involved in the photodegradation and photoelectrodegradation of dyes are investigated by the identification of degradation intermediates through vibrational and electronic spectroscopies. In the so-called photoelectrocatalytic processes, the combination of electrochemical and photochemical processes is an interesting and promising approach for the degradation of a wide variety of organic pollutants. The first step in the development of the present work was to build a photo reactor that allowed the analysis of samples through Raman spectroscopy and presented a good efficiency for both photocatalytic and photoelectrocatalytic processes. We then investigated the kinetic behavior of the photo(electro)degradation of dyes in order to verify the dependence upon the electrochemical applied potential, the effect of the supporting electrolyte, and the identification of intermediate products formed during the degradation process. We also analyzed aspects related to the adsorption mechanisms of the dyes on the titanium dioxide surface. Such aspects can be relevant to the understanding and to the development of efficient techniques for the remediation of organic pollutants. Our studies focused mainly on two dyes: the azo dye Janus green and the anthraquinonic dye alizarin red S. The results obtained in the kinetic study of the photoelectrocatalytic processes suggest that the effect of the applied electrochemical potential strongly depends on the chemical nature of the investigated dye. We have observed that the decolorization of Janus green is favored for photoelectrocatalytic process as compared to the photocatalytic degradation. Such behavior was not observed for the anthraquinonic dye alizarin red S. This difference was related to the nature of the specific interactions between each dye and the catalyst surface. Our studies regarding the mechanisms of degradation revealed that the first steps of the photocatalytic and photoelectrocatalytic processes of Janus green followed different routes. The obtained results indicate that the degradation of Janus green in aqueous TiO_2 suspension involves changes in the azo bond ($\text{N}=\text{N}$), resulting in the formation of an intermediate compound derived from the phenosafranine structure, whereas for the photoelectrocatalytic process there are evidences of a different mechanism that does not involve the cleavage of the azo bond.

Keywords: dyes, photocatalysis, photoelectrocatalysis, Raman spectroscopy.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POAs – Processos Oxidativos Avançados

UV-VIS – Ultravioleta e Visível

E_0 – Energia da radiação incidente

E_s – Energia da radiação espalhada Stokes

E_{as} – Energia da radiação espalhada anti-Stokes

h – Constante de Planck

ν_v – Freqüência vibracional

ν_0 – Freqüência vibracional do estado fundamental

SERS – Surface Enhanced Raman Scattering

SERRS – Surface Enhanced Ressonance Raman Scattering

•OH – Radical hidroxila

CB – Banda de condução

VB – Banda de valência

e^- – Elétron

h^+ – Buraco

NHE – Eletrodo normal de hidrogênio

P25 – Dióxido de Titânio fornecido pela Degussa

FTO – óxido de estanho dopado com índio

λ – comprimento de onda

UV – Radiação Ultravioleta

UVA – Radiação Ultravioleta compreendida no intervalo de 315 a 400 nm

UVC – Radiação Ultravioleta compreendida no intervalo de 280 a 315 nm

AV – Alizarina Vermelha

AVS – Alizarina Vermelha Sulforada

FEN – Fenossafranina

VJ – Verde de Janus

IR – Infravermelho

SUMÁRIO

Súmula Curricular	12
1. Introdução	14
1.1. Indústria Têxtil	16
1.2. Padrões de Lançamento de Efluentes	18
1.3. Os Corantes	19
1.3.1. Corantes Reativos	21
1.3.2. Corantes Diretos	22
1.3.3. Corantes Básicos	22
1.3.4. Corantes Ácidos	23
1.3.5. Corantes sulfurosos	23
1.3.6. Corantes a cuba ou Vat	23
1.3.7. Corantes Dispersivos	23
1.4. Aspectos toxicológicos e ecológicos dos corantes têxteis	24
1.5. Tratamento de efluentes	25
1.5.1. Métodos de tratamento físico	28
1.5.1.1. Adsorção	28
1.5.1.2. Carvão ativado	29
1.5.1.3. Cucurbituril	29
1.5.1.4. Turfa	30
1.5.1.5. Madeira e resíduos celulósicos	30
1.5.1.6. Filtração com membrana	30
1.5.1.7. Troca iônica	31
1.5.1.8. Coagulação eletrocinética	31
1.5.1.9. Outros materiais	31
1.5.2. Métodos de tratamento biológico	32
1.5.2.1. Descoloração por fungos de decomposição branca ou white-rotfungi	32
1.5.2.2. Adsorção por biomassa microbiana viva ou morta	33
1.5.2.3. Outras culturas microbianas	33
1.5.2.4. Anaeróbio	34
1.5.3. Métodos de tratamento químico	34
1.5.3.1. Ozonização	34
1.5.3.2. Hipoclorito de sódio (NaOCl)	35
1.5.3.3. Processo eletroquímico	35
1.5.3.4. Processos oxidativos avançados (POA)	37
1.5.3.5. Fotoeletroquímica	40
1.6. Fundamentos da Espectroscopia Raman	44
1.7. Referências Bibliográficas	48
2. Objetivos	56
3. Parte experimental	57
3.1. Equipamentos	57
3.2. Materiais e reagentes	58
3.3. Procedimentos experimentais	58

3.3.1. Câmara de irradiação	58
3.3.2. Fotodegradação de corantes em fotorreator de Teflon ^R	59
3.3.3. Fotodegradação de corantes em fotorreator de borosilicato	59
3.3.4. Degradação fotolítica de corantes	59
3.3.5. Degradação fotocatalítica de corantes em suspensão de TiO ₂	60
3.3.6. Degradação fotocatalítica de corantes sobre filmes de TiO ₂	60
3.3.7. Degradação fotoeletrocatalítica de corantes sobre filmes de TiO ₂	60
3.3.8. Preparação dos filmes de TiO ₂	61
3.3.9. Preparação dos colóides de prata	62
3.4. Referências bibliográficas	62
4. Desenvolvimento do Fotorreator	63
4.1. Desenvolvimento do fotorreator de teflon	63
4.2. Desenvolvimento do Fotorreator de borosilicato	67
4.2.1. Aplicação do fotorreator de borosilicato	68
4.3. Referências bibliográficas	75
5. Degradação fotoeletroquímica de corantes	76
5.1. Degradação Fotoeletrocatalítica do verde de Janus sobre filmes de TiO ₂	78
5.2. Degradação Fotoeletrocatalítica do alizarina vermelha sobre filmes de TiO ₂	87
5.3. Estudo espectroscópico da adsorção de corantes em TiO ₂	96
5.3.1. Caracterização vibracional da adsorção do verde de Janus em TiO ₂	96
5.3.2. Caracterização vibracional da adsorção do alizarina em TiO ₂	100
5.3.3. Caracterização vibracional da adsorção da alizarina vermelha S em TiO ₂	104
5.4. Referências bibliográficas	110
6. Estudo da degradação do corante verde de Janus	112
6.1. Degradação fotoquímica do verde de Janus	112
6.2. Degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO ₂	113
6.3. Degradação fotocatalítica do verde de Janus sobre filmes de TiO ₂	121
6.4. Degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO ₂ e na presença de íons Cl ⁻	126
6.5. Comparação entre os processos fotocatalíticos em suspensão de TiO ₂ na presença e na ausência de íons cloreto	132
6.6. Degradação fotocatalítica do verde de Janus sobre filmes de TiO ₂ e na presença de íons Cl ⁻	135
6.7. Comparação entre os processos fotocatalíticos sobre filme de TiO ₂ na presença e na ausência de íons cloreto	142
6.8. Referências bibliográficas	145
7. Conclusão	148

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Carlos Eduardo Bonancêa

Local e data de nascimento: 08/11/1978 - Botucatu/SP - Brasil

EDUCAÇÃO

1998 - 2002 Graduação em Licenciatura Plena em Química.
Universidade Estadual de Londrina, UEL, Brasil

2003 - 2005 Mestrado em Química (Físico-Química).
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
Título: Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas, Ano de obtenção: 2005
Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CAPES, 2003 a 2005

Bolsista de Doutorado, FAPESP, 2005 a 2009

Professor Assistente, Universidade Cruzeiro do Sul, de 2009 até o presente.

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos)

1. LUCILHA, A. C., BONANCEA, C. E., BARRETO, W. J., TAKASHIMA, K.
Adsorption of the diazo dye Direct Red 23 onto a zinc oxide surface: A spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A*. 75, (2010), 389–393
2. BONANCÊA, C. E., NASCIMENTO, G. M., SOUZA, Michele Lemos de, TEMPERINI, Marcia L A, CORIO, P.
Surface-enhanced Raman study of electrochemical and photocatalytic degradation of the azo dye Janus Green B. *Applied Catalysis B, Environmental*. 77, (2008), 339-345.
3. BONANCÊA, C. E., NASCIMENTO, G. M., SOUZA, Michele Lemos de, TEMPERINI, Marcia L A, CORIO, P.
Substrate development for surface-enhanced Raman study of photocatalytic degradation processes: Congo red over silver modified titanium dioxide films. *Applied Catalysis B, Environmental*. 69, (2006), 34-42.
4. SANTANA, H. de, BONANCÊA, C. E., TAKASHIMA, K.
Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Química Nova*. 26, (2003), 807-811.

PUBLICAÇÕES (Resumos em Congressos)

1. BONANCEA, C. E., CORIO, P.

Influência dos íons cloreto no processo de fotodegradação corante Verde de Janus.
1º Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman, 2009, São Pedro - SP

2. BONANCEA, C. E., CORIO, P.

Influência dos íons cloreto no processo de fotodegradação corante Verde de Janus sobre TiO_2 .

31ª Reunião Anual da sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindoia - SP.

3. SOUZA, M. L. de, BONANCÊA, C. E., CORIO, P.

Electrochemical behavior of organic dyes investigated by Raman scattering.
XXIst International Conference on Raman Spectroscopy, 2008, Londres.

4. BONANCÊA, C. E., SOUZA, M. L. de, BIATO, L. E. R., CORIO, P.

Surface-enhanced Raman study of photocatalytic degradation of organic dyes.
XXIst International Conference on Raman Spectroscopy, 2008, Londres.

5. BONANCÊA, C. E., BIATO, L. E. R., CORIO, P.

Estudo dos processos de degradação Fotocatalítica e Fotoeletrocatalítica do corante Verde de Janus sobre filmes de TiO_2 .

31ª Reunião Anual da sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindoia - SP.

6. BONANCÊA, C. E., BIATO, L. E. R., SOUZA, M. L. de, CORIO, P.

Estudo do processo de fotodegradação do verde de Janus sobre TiO_2 por técnicas de espectroscopia Raman e absorção no Uv-Vis.

IV Encontro sobre aplicações ambientais de processos oxidativos avançados, 2007, Cubatão - SP.

7. BONANCÊA, C. E., SOUZA, M. L. de, BIATO, L. E. R., CORIO, P.

Estudo do comportamento eletroquímico da alizarina através de técnicas de espectroscopia vibracional e eletrônica.

29ª Reunião Anual da sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindoia - SP.

8. BONANCÊA, C. E., SOUZA, M. L. de, BIATO, L. E. R., CORIO, P.

Surface-enhanced Raman study of photocatalytic degradation and electrochemical properties of Nile blue dye.

II Worksop - Modern Topics in Raman Spectroscopy, 2006, São Paulo - SP.

9. BONANCÊA, C. E., SOUZA, M. L. de, NASCIMENTO, G. M., TEMPERINI, M. L A, CORIO, P.

Estudo dos processos de óxido-redução do verde de Janus por espectroscopia Raman intensificadas (SERS)

XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2005, Londrina - PR

1. Introdução

Há quem veja a Terra como o Planeta Água, considerando o volume de recursos hídricos nela existente. No entanto, a escassez de água constitui um dos maiores desafios da humanidade nos tempos atuais. O volume total de água na Terra é estimado em 1,34 bilhões de km³, mas somente 2,5% deste valor correspondem à água doce, sendo que boa parte desta água (cerca de 69%) forma as calotas polares, geleiras e neves eternas que cobrem os cumes das montanhas altas da Terra^{1,2}. As águas utilizadas para consumo humano e para as atividades sócio-econômicas são obtidas de rios, lagos, represas, representam em conjunto apenas 0,01% do suprimento total de água^{1,2}, mesmo assim, até pouco tempo, a água era considerada um recurso abundante e praticamente inesgotável. Esta concepção mostrou-se equivocada, e as mudanças geoclimáticas têm alterado a disponibilidade de água potável. Muitas destas mudanças são decorrentes das atividades humanas (desmatamento, emprego indiscriminado de defensivos agrícolas, assoreamento de rios e nascentes, poluição da atmosfera, etc.).

Os problemas de distribuição geográfica irregular e de má conservação da qualidade dos recursos hídricos fazem com que, em todo o mundo, cerca de 1,1 bilhão de pessoas sofram com a falta de água para as suas necessidades mínimas e 2,4 bilhões não dispõem de programas de tratamento de água^{1,2}. Mesmo levando em conta a pequena porcentagem de água doce disponível, a água é um dos recursos naturais mais utilizados pelo homem. É fundamental para o abastecimento público, processos produtivos industriais, agropecuária (responsável por 70% do consumo da água em nosso país), recreação e, infelizmente, como depósito de uma série de resíduos inerentemente produzidos durante as atividades antropogênicas¹. Segundo o WWF³, Fundo Mundial de Preservação da Vida Selvagem, um terço da população mundial poderá ficar sem água dentro dos próximos anos se não forem adotadas medidas de preservação e proteção dos mananciais.

O Brasil é um país privilegiado se levarmos em conta a disponibilidade de recursos hídricos, pois possui cerca de 12% da água doce disponível no mundo, os quais, entretanto, são extremamente mal distribuídos. Desse total, cerca de 80% concentram-se na Amazônia, sendo que, os 20% restantes são desigualmente distribuídos, atendendo a grande maioria da população do nosso país^{2,3}. Toda essa

preocupação com a escassez faz da água um dos recursos naturais mais importantes e valorizados do Planeta, sendo imprescindível para a geração e manutenção de todas as formas de vida nele existentes. Não obstante, uma das agressões mais impactantes aos recursos hídricos é a falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos que constantemente são despejados nos corpos d'água sem nenhum processo de remediação.

A indústria têxtil se destaca neste contexto, principalmente em razão do seu elevado consumo de água e do descarte de resíduos contendo espécies fortemente coloridas e pouco biodegradáveis (os corantes), muitas das quais apresentam elevado potencial carcinogênico e mutagênico, como por exemplo os azo corantes. Estes corantes são uma importante fonte de contaminação ambiental^{4,5}. É estimado que de 1 a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e liberados no efluente, o que é uma fonte dramática de poluição estética e ambiental, resultando na interferência da vida aquática^{6,7}. Tendo em vista todos esses problemas, este trabalho tem como foco principal o estudo de processos de degradação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de corantes de sobre dióxido de titânio, com enfoque no uso de técnicas espectroscópicas, com especial destaque para o desenvolvimento de metodologias de espectroscopia vibracional Raman. As estruturas químicas dos corantes utilizados nesse trabalho estão representadas na figura 1.1.

Figura 1.1 - Fórmulas moleculares dos corantes utilizados.

A seguir, trataremos com um pouco mais de detalhes esse importante seguimento industrial, por serem os corantes nosso principal objeto de estudo no presente trabalho.

1.1. Indústria Têxtil

O setor têxtil, responsável pela produção de tecidos e roupas, gera um grande volume de despejos altamente poluidores, com elevada carga orgânica, cor acentuada e diversos produtos tóxicos ao homem e ao meio ambiente⁸.

A indústria têxtil em geral requer grandes quantidades de água, corantes e outros compostos em sua complexa cadeia de produção. Os principais problemas ambientais das indústrias têxteis estão relacionados com a utilização de azo-corantes, os quais são sintéticos e resistentes à degradação natural, além de possuírem caráter mutagênico e carcinogênico. A preocupação com a estética e a qualidade do ambiente atingido por efluentes coloridos leva à busca de alternativas de descoloração, o que constitui um dos grandes desafios enfrentados nos dias de hoje. Os despejos gerados variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, maquinários, processos e técnicas, tudo isso aliado à demanda do consumidor. Esses despejos e resíduos gerados são tóxicos à biota aquática, diminuem a quantidade de oxigênio dissolvido, e modificam as propriedades e características dos cursos d'água⁹.

Dentro do setor industrial brasileiro as atividades têxteis estão em destaque, embora a sua importância econômica seja indiscutível, existem algumas peculiaridades que fazem com que o seu potencial poluente seja bastante significativo, principalmente em razão do elevado consumo de água e do baixo aproveitamento dos insumos. Em geral, estima-se que aproximadamente 90% das espécies químicas utilizadas no beneficiamento de fibras, incluindo os corantes, são eliminadas nos efluentes após cumprirem a sua função. Estes fatores levam à geração de grandes volumes de efluentes, os quais se caracterizam por apresentar elevada carga orgânica⁹.

Nos efluentes líquidos o efeito do corante é de fácil percepção visual, mesmo em baixas concentrações (da ordem de 1 mg.L⁻¹), e atrai o público como também autoridades relacionadas à proteção ambiental. Os parâmetros relativos aos

corantes e seus efluentes relacionam-se ao conteúdo de metais pesados, coloração, biodegradabilidade e toxicidade para organismos aquáticos. Vários contaminantes são adicionados acidentalmente ou deliberadamente à água, ar e alimentos, e a exposição a estes contaminantes ocorre frequentemente e em altas concentrações, sendo necessária a realização de análises para diminuição destes riscos ambientais⁹.

Na indústria de beneficiamento têxtil, na qual se usam grandes volumes de água e se produzem efluentes de maneira intensiva, são cada vez mais frequentes medidas internas para o tratamento de efluentes. Nesse caso, são preferidas tecnologias de tratamento que tornam possível reciclar o efluente tratado no processo de produção e, sempre que possível, também os materiais com valor comercial contidos no efluente^{10,11}.

A água é utilizada na indústria têxtil como meio de transporte para os produtos que entram no processo, bem como para a remoção dos excessos daqueles produtos considerados indesejáveis para o fio ou para o tecido^{10,11}.

A maior parte da carga contaminante contém impurezas inerentes à matéria prima têxtil, tais como produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento. A qualidade e a quantidade de carga contaminada se encontra intimamente relacionada com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos crus^{10,11}.

As cargas poluidoras variam de acordo com o processo produtivo e podem ser avaliadas em termos de DQO (Demanda química de oxigênio). As maiores quantidades de cargas vêm da etapa de tingimento, onde grande parte dos corantes não se fixam às fibras do tecido, contribuindo para as altas cargas poluidoras nos despejos têxteis¹².

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. Em indústrias têxteis o tingimento pode ser realizado por processos contínuos ou descontínuos. No processo contínuo, o tecido, depois de impregnado num banho contendo corantes, é espremido entre dois rolos e seco. No processo descontínuo, o tecido fica num movimento de vaivém, enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros, ao mesmo tempo em que passa por um tanque contendo as tintas e produtos auxiliares¹³.

A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre, usualmente, em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tingimento envolve como operação final, uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes¹³. Os despejos do tingimento são variados, por causa dos diferentes tipos de corantes e da maneira pela qual são aplicados: são geralmente volumosos, têm forte coloração e, alguns, podem ser tóxicos. Sua DBO é geralmente baixa, mas pode atingir 37% da carga total em algumas fábricas¹⁴. Cerca de 90% dos produtos utilizados no processamento têxtil são removidos do produto final. As maiores perdas vêm dos banhos não completamente esgotados e dos corantes não fixados às fibras¹⁵.

1.2. Padrões de Lançamento de Efluentes

A resolução do CONAMA nº 357/05, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, não fixa valores máximos para o parâmetro de cor. Entretanto, estabelece que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode haver alteração. A inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento, entretanto, pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento, especialmente quando as fiscalizações são feitas exclusivamente em função das características do efluente¹⁶.

A Lei Federal nº 9.433/97, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelece que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes em corpos hídricos em todo país. É crescente, portanto, a preocupação dos consumidores industriais em reduzir o volume de água utilizada. Neste contexto, o reuso de água no processo produtivo torna-se uma meta a ser alcançada. Os efluentes oriundos de processos de tinturaria apresentam uma limitação evidente para a reutilização no próprio processo: a qualidade requerida da água para o tingimento é alta em termos de ausência de cor. O processo de tratamento

empregado deverá ter alta eficiência em remoção de cor para tornar possível a reutilização¹⁷.

1.3. Os Corantes

Corantes são substâncias normalmente aplicadas em solução e que se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Preferencialmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem. Também devem apresentar fixação uniforme com as fibras em todo o substrato. Podem-se utilizar duas formas diferentes para colorir um objeto: cobrindo-o com uma determinada substância colorida, ou fazendo com que o objeto seja atacado por um composto, de modo a alterar a sua coloração superficial. Deste modo podemos diferenciar pigmentos, que não são solúveis no substrato resultando na cor do recobrimento deste, de corantes, que são solúveis no substrato¹⁸.

A importância dos corantes dentro da sociedade é evidente. Eles estão presentes em praticamente todos os produtos utilizados no nosso dia a dia. Aproximadamente 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são usados industrialmente^{13,19,20,21}, atingindo um consumo anual de cerca de 7×10^5 ton no mundo e 26.500 ton somente no Brasil.

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja função é conferir determinada cor à fibra do tecido (substrato) sob condições operacionais previamente estabelecidas. Os corantes têxteis são substâncias que se fixam às fibras de substrato têxtil, reagindo ou não com este componente durante o processo de tingimento. As fibras têxteis é que governam os mecanismos de fixação da molécula cromófora ao substrato e constituem a base para a classificação dos corantes têxteis em categorias. Para cada tipo de fibra, exige-se uma determinada categoria de corante²².

Até metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de produtos naturais como folhas, flores, frutos de várias plantas e substâncias extraídas de animais. A indústria de corantes teve início no século XVI na Europa, tendo o seu primeiro corante sintético desenvolvido apenas em 1856 por William Henry Perkin na Inglaterra¹³. Naturalmente, as propriedades de muitas destas substâncias estavam longe do ideal e este fato, juntamente com a indisponibilidade comercial das fontes

de suprimento, encorajaram a busca por corantes sintéticos com propriedades superiores. Descobertas viáveis surgiram rapidamente, e os corantes naturais foram quase que completamente substituídos pelos sintéticos no início do século XX. Hoje, praticamente todos os corantes e pigmentos comerciais disponíveis são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos inorgânicos importantes. Todos os anos centenas novos compostos coloridos são descritos na literatura, para uma multiplicidade de aplicações²³.

Existem numerosas estruturas químicas de corantes. A classificação detalhada é feita no Color Index (C.I.), publicação que divide os corantes em 25 classes estruturais, entre as quais se destacam as classes de corantes azo. Indubitavelmente os corantes do tipo azo constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor. A versatilidade desta classe deve-se grandemente à facilidade com que os compostos azo podem ser sintetizados e ao fato de apresentarem boas características de fixação e custo acessível²³.

Corantes do tipo azo são caracterizados pela dupla ligação entre átomos de nitrogênio ($-N=N-$) presentes na estrutura molecular do corante. A cor do corante azo é determinada pelas ligações azo que estão associados aos grupos cromóforos. Esses corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida. São corantes de difícil biodegradabilidade. Os corantes azo constituem a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria têxtil. São substratos coloridos, pouco solúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo, a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (por exemplo, naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade²³.

A classificação dos corantes pode ser pelo tipo de fibra, tais como corantes para *nylon*, algodão, poliéster, etc.; pelos métodos de aplicação no substrato, ou seja, pela maneira que eles são fixados à fibra têxtil (corantes diretos, reativos, à

cuba, etc.), e de acordo com a sua estrutura química, como por ex.: azo, antraquinona, indigóides, etc.)²⁴. Uma molécula de corante possui em sua estrutura duas partes importantes, sendo uma delas o grupo cromóforo, responsável pela sua coloração. As classes químicas responsáveis pela coloração de um corante mais empregadas em escala industrial são: azo-corantes, antraquinonas e os derivados de ftalocianinas e indigóides²⁴. A outra parte da molécula de um corante, não menos importante, é responsável pela sua fixação sobre a fibra. São conhecidas atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação, como por exemplo, ácido, direto, básico, de enxofre e reativos dentre outros. Os corantes reativos são os mais utilizados, e são assim chamados devido a sua capacidade de formar ligações covalentes com a fibra.

Cerca de 60% dos corantes utilizados nas indústrias têxteis são azo corantes. Essa classe de corante se caracteriza pela presença de grupo -N=N- ligado a sistemas aromáticos, sendo que a função azo inclui os principais tipos de corantes reativos. Os corantes reativos apresentam um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas²⁴.

No processo de tingimento de tecidos são utilizados vários corantes, dentre os quais, os principais grupos são classificados segundo o tipo de interação com a fibra têxtil de acordo com Guaratini & Zanoni¹³ e Poullos & Aetopoulou²⁵, os quais são descritos a seguir.

1.3.1. Corantes Reativos

Corantes utilizados principalmente em fibras celulósicas possuem um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras da celulose e com grupos amino das poliamidas. Existe uma grande variedade de tipos de corantes reativos; entretanto, aqueles que possuem como grupos cromóforos as funções azo e antraquinona e como grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila são os principais representantes. Nesta classe de corantes, a interação com a fibra é feita através de uma ligação covalente onde o grupo nucleofílico do corante é substituído pelo grupo hidroxila da celulose.

Este grupo de corantes apresenta como principal característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de ligações covalentes entre o corante e a fibra, ligação esta que, confere grande estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante, onde o processo de coloração se opera através de outros mecanismos. Os corantes reativos são usados principalmente na etapa de tingimento e estamparia de fibras celulósicas. Reagem quimicamente com algodão, viscose, linho, lã e seda. Estas espécies de corantes são conhecidas como as mais problemáticas em efluentes têxteis por serem de difícil remoção, alta solubilidade e baixa biodegradabilidade.

1.3.2. Corantes Diretos

Este grupo de corantes se caracteriza por ser solúvel em água e capaz de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações do tipo Van der Waals. A afinidade do corante pelo substrato pode ser aumentada utilizando um eletrólito, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou, a dupla-ligação conjugada que favorece o aumento da adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe é constituída principalmente por corantes contendo um ou mais grupo azo (diazó, triazo e etc.). Nas últimas décadas os fabricantes de corantes não realizaram um grande número de pesquisas envolvendo corantes reativos, quando comparado com a grande comercialização desta classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo residual do corante nos efluentes.

1.3.3. Corantes Básicos

Também conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina. São utilizados em papel e fibras acrílicas.

1.3.4. Corantes Ácidos

Os corantes ácidos são um grande grupo de corantes iônicos portadores de grupos sulfônicos. Estes grupos ionizáveis tornam o corante solúvel em água e são de grande importância no método de aplicação do corante na fibra têxtil. No processo de fixação, o corante se liga à fibra através de uma troca iônica, que envolve o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

1.3.5. Corantes sulfurosos

A característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas solúveis numa solução de sulfeto de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor. Apresentam resíduos tóxicos, baixo preço e boas propriedades de fixação. São usados em fibras celulósicas.

1.3.6. Corantes a cuba ou Vat

Praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, insolúvel. O exemplo mais comum é o índigo. Tem aplicação no algodão, rayon e linho.

1.3.7. Corantes Dispersivos

Classe de corantes insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micrômetros). Durante o processo de fixação, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno e conhecido, pois influencia diretamente o processo e a qualidade da fixação do

corante na fibra. Geralmente o processo de fixação ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias, que possuem a função de estabilizar a suspensão do corante, facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para a tintura de fibras sintéticas, tais como acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

1.4. Aspectos toxicológicos e ecológicos dos corantes têxteis

Quando não tratados adequadamente e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases²⁶. Entretanto, a ampla utilização de corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente, é tida como um dos maiores problema ambientais envolvendo essa classe de compostos. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de intermediários com reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico²⁷.

Aproximadamente 3000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido mais produzidos. Contudo, a literatura indica que devido às dificuldades econômicas, países em desenvolvimento como Brasil, México, Índia e Argentina, ainda produzem alguns corantes à base de benzidinas (ex. Congo Red 14) de grande interesse econômico²⁸. Os principais mecanismos de biotransformação envolvendo azo corantes são baseados principalmente em modificações devido a processos de oxidação, redução, hidrólise, cuja velocidade de degradação é acelerada através de processos catalíticos enzimáticos. Corantes azo podem ser solúveis em água e seguem preferencialmente um metabolismo centrado em processos de redução e a formação de amina aromática como principal produto na clivagem da ligação $-N=N-$. A natureza carcinogênica desta amina formada pela ação da enzima reductase está relacionada à formação de produtos finais como benzidina, o-dianisidina, o-toluidina, etc¹³.

Outro grupo de corantes que merece destaque são os corantes reativos e/ou grupos cromóforos di-azo portadores de grupos sulfonados. Embora a alta

solubilidade deste tipo de corante minimize a absorção no organismo, esses corantes são elaborados para reagirem eficientemente com substâncias portadoras de grupos aminas e hidroxila, presentes nas fibras naturais, mas também presente nos organismos vivos (proteínas, enzimas, etc). Uma vez que os azo-corantes representam cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados no mundo, a necessidade de novas tecnologias de tratamento é absolutamente essencial¹³.

1.5. Tratamento de efluentes

Vários critérios, além da afinidade por certa fibra têxtil, influenciam na aplicação de um determinado corante. O processo de tingimento é um dos fatores. Em sua maioria, esses processos podem ser divididos em três categorias (contínuo, semicontínuo e por esgotamento), o que também vai ser determinante na escolha do corante adequado. Em particular, os corantes são identificados como os compostos mais problemáticos em efluentes têxteis por serem de difícil remoção, alta solubilidade e baixa biodegradabilidade.

Uma parte considerável dos corantes utilizados é perdida durante o processo de tingimento. Se esse resíduo for descartado diretamente no meio ambiente sem o devido tratamento, poderá gerar sérios problemas ambientais. Além dos problemas relacionados com a liberação de substâncias tóxicas, ou de espécies químicas que podem ser transformadas em compostos nocivos por processos naturais, os efluentes derivados das atividades de tingimento apresentam forte coloração. Esta é uma característica que, além de representar uma fonte de poluição visual, oferece sérios riscos de impacto ambiental, principalmente em função da interferência nos ciclos biológicos aquáticos fundamentais²⁹, ocasionando prejuízos incalculáveis ao meio ambiente. Além disso, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente a dos azo-corantes, e seus produtos de degradação (tais como aminas aromáticas), são altamente carcinogênicos³⁰.

A legislação ambiental vem se tornando cada vez mais rigorosa, e com isso as indústrias estão sendo obrigadas a tratar seus efluentes antes do descartá-los no meio ambiente, evitando problemas ecológicos e toxicológicos mais sérios^{29,31,32,33}. No entanto, os processos atuais para o tratamento de efluentes adotados pela

indústria em alguns casos não apresentam a eficiência desejada e precisam ser reavaliados.

Devido à extrema complexidade e diversidade dos compostos que podem ser encontrados nos efluentes é que surge uma preocupação constante em desenvolver processos direcionados a uma aplicação de tratamentos mais adequada. Em função deste fato é que muitas alternativas têm sido estudadas. Os métodos convencionais empregados para o tratamento de efluentes líquidos podem ser divididos em três categorias: químicos, físicos e biológicos⁸.

Os métodos químicos são baseados na reação do corante com alguma substância que o converta em uma substância menos prejudicial ambientalmente. Os métodos físicos procuram a remoção do corante por meio de retenção deste em algum meio adsorvente ou filtrante. Por último, os métodos biológicos utilizam oxidação através de bactérias em condições aeróbias ou anaeróbias³⁴.

Entre os processos destrutivos, os sistemas biológicos são os mais utilizados, em função, especialmente, do custo mais acessível e da facilidade de implantação. Em indústrias têxteis de médio e grande porte, os processos de tratamento são normalmente baseados em sistemas físico-químicos seguidos de tratamento biológico por lodos ativados. Este tipo de sistema apresenta eficiências altas, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes¹⁴. Entretanto alguns tipos de corantes, especialmente os da classe azo, não são degradados aerobicamente. Infelizmente, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo o reaproveitamento do lodo³⁵. Além dos corantes propriamente ditos, a presença de metais pesados e sulfetos torna inviável o reaproveitamento do lodo³⁶.

O tratamento de efluentes industriais contendo corantes nem sempre é uma tarefa fácil e, tem se mostrado estafante e desafiadora, principalmente pela estabilidade que certos corantes apresentam³⁷. Processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, floculação, dentre outras, são as principais técnicas para descoloração de rejeitos.

As indústrias têxteis de pequeno porte normalmente adotam processos que envolvem a coagulação química, adsorção em carbono ativado e, menos frequentemente, processos de ultrafiltração para o tratamento de seus efluentes. Já nas indústrias de maior porte, os processos biológicos são os mais utilizados.

Os processos fundamentados na coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente. Métodos baseados na adsorção em carbono ativado apresentam uma maior eficiência, no entanto, em função da superfície química do carbono ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico torna-se um problema. Além das desvantagens aqui apresentadas, é importante salientar que os processos anteriormente citados, assim como todos os métodos baseados em processos físicos de separação, correspondem a sistemas não-destrutivos, e a disposição final das fases sólidas representam, ainda, um problema. Adotando-se uma visão prevencionista, o tratamento efetivo do resíduo contendo corantes ou pigmentos só se faz quando houver a destruição da espécie colorida³⁸.

Dentro do contexto de processos destrutivos, os processos biológicos merecem um lugar de destaque, principalmente em função da relativa facilidade em implementar sistemas capazes de operar em grande escala, sendo assim os mais utilizados pelos diversos segmentos da indústria. Os processos de tratamentos biológicos são baseados na degradação dos compostos presentes no efluente pela ação enzimática de microorganismos, através de processos bioquímicos²⁹.

O grande problema da utilização de tratamentos biológicos pela indústria têxtil é o fato dos corantes utilizados serem cada vez mais resistentes aos mais diversos fatores do nosso cotidiano como suor, sabão, água, luz e agentes oxidantes. Esta alta estabilidade torna essas moléculas bastante resistentes aos processos de biodegradação²⁹. O emprego de métodos químicos e biológicos combinados no tratamento de efluentes têxteis é uma alternativa que tem se mostrado bastante promissora³⁹.

Em parte da indústria têxtil, os processos de tratamento são baseados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação e coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, no entanto, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvidos é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento.

Outros métodos para o tratamento de efluentes têxteis podem ser citados, como a utilização de oxidantes clorados que podem, no entanto formar produtos

tóxicos, ou não-biodegradáveis. A utilização de ozônio pode ser eficiente, pois age direto nos centros nucleofílicos do corante, destruindo sua estrutura ressonante responsável pela cor. Tal processo, porém, apresenta alto custo⁴⁰.

Estudos apontaram que a utilização da técnica fotoquímica, baseada na utilização de radiação UV, não se mostrou eficiente na degradação do índigo, assim como, o efeito isolado do peróxido de hidrogênio. Entretanto, esses mesmos estudos relatam que um tratamento combinando UV/H₂O₂ é eficiente na decomposição do índigo⁴¹. Sistemas como UV/H₂O₂, são bastante conhecidos e tratados comumente como Processos Oxidativos Avançados (POA). Esses processos são baseados na geração do radical reativo ($\bullet$ OH), que pode promover a degradação de corantes ou outros compostos orgânicos em poucos minutos. O tratamento de poluentes orgânicos em ambientes aquáticos por POA tem se mostrado uma alternativa bastante promissora para ser utilizada em efluentes têxteis.

1.5.1. Métodos de tratamento físicos

Os processos físicos são caracterizados pela separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (extração por solventes e adsorção), além de separação molecular, que utiliza membranas seletivas (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise)⁴².

Os métodos físicos têm grande aplicabilidade no tratamento de efluentes têxteis, principalmente através da utilização de carvão ativado como adsorvente e no tratamento com membranas⁴³.

Em geral, o tratamento físico permite uma depuração dos efluentes. No entanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nesta nova fase, embora o volume seja drasticamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados⁴⁴.

1.5.1.1. Adsorção

A técnica de adsorção recentemente tem recebido atenção devido à sua eficiência na remoção de poluentes estáveis. A adsorção produz um efluente de alta

qualidade, e é um processo economicamente viável. A descoloração pode ser um resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, sendo influenciado por muitos fatores físico-químicos, tais como, interação corante/sorvente, área da superfície do sorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH, e tempo de contato⁴⁵.

1.5.1.2. Carvão ativado

É um método usado pela adsorção para a remoção de corantes, sendo muito efetivo para adsorvente catiônico, corante mordente e ácido, e possui uma menor efetividade para corantes dispersos, diretos, vat e reativos. O desempenho do método depende do tipo de carvão usado e a característica do efluente. A taxa de remoção pode ser melhorada usando grande quantidade de carbono. Embora a regeneração ou reutilização resulte em uma diminuição do desempenho, a eficiência na remoção do corante torna-se imprevisível e dependente da quantidade de carbono utilizada⁴⁵.

O carvão ativado, assim como outros métodos de remoção de corantes, pode ser um método apropriado para um tipo de efluente e ineficiente para outro. O carvão ativado deve ser reativado ou a disposição do material concentrado deve ser providenciada. A reativação resulta na perda de 10 a 15% do adsorvente⁴³.

1.5.1.3. Cucurbituril

O cucurbituril é um polímero cíclico de glicoluril. O cucurbituril apresenta uma boa capacidade de sorção para vários tipos de corantes têxteis. Sua estrutura é complexa, na forma de compostos aromáticos. Além da adsorção, outro mecanismo é proposto baseado em interações hidrofóbicas ou a formação de agregados cucurbituril-corante-cátion. Para ser viável industrialmente, o cucurbituril necessita ser incorporado em um leito fixo de sorção. Como muitos outros métodos químicos, o custo é a principal desvantagem⁴⁵.

1.5.1.4. Turfa

A turfa é um material de origem vegetal, parcialmente decomposto, encontrado em camadas, geralmente em regiões pantanosas e também sobre montanhas (turfa de altitude). A turfa possui habilidade para adsorver metais de transição e compostos orgânicos polares de efluentes contendo corantes. Pode ser vista como um adsorvente viável em países como a Irlanda e Reino Unido, onde existe material disponível em grande quantidade. A turfa não requer ativação, diferente do carvão ativado, e alia custo muito menor⁴⁵.

1.5.1.5. Madeira e resíduos celulósicos

A madeira possui boa capacidade de adsorção para corantes ácidos, mas devido à sua dureza não é um adsorvente tão bom como outros sorventes disponíveis e, além disso, requer um longo tempo de contato⁴⁶. Os adsorventes derivados da madeira e resíduos celulósicos têm a vantagem de serem baratos, e, portanto, a regeneração não seria necessária, sendo o adsorvente saturado queimado para geração de energia. Entretanto, apresentam o problema da hidrólise e/ou solubilização da celulose, o que acabaria por aumentar a DQO do efluente⁴⁶.

1.5.1.6. Filtração com membrana

Este método tem a capacidade de clarificar, concentrar e o mais importante separar o corante do efluente. Este método tem alguns aspectos especiais que não compete com outros métodos: resistência à temperatura e condições químicas e biológicas adversas. O resíduo concentrado obtido após a separação é um problema; mais o alto investimento inicial, a possibilidade de obstrução e a necessidade de reposição da membrana são as principais desvantagens⁴⁵.

Este método de filtração é adequado para a recirculação da água dentro de uma planta industrial se o efluente contiver baixas concentrações de corantes, mas é incapaz de reduzir a quantidade de sólido dissolvido, o que faz a reutilização da água uma tarefa difícil⁴⁵.

1.5.1.7. Troca iônica

A troca iônica não tem sido amplamente utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes, principalmente devido à impossibilidade dos trocadores de remover uma grande variedade de corantes. A água residuária é passada através da resina trocadora de íons até que os sítios de troca estejam saturados. Corantes catiônicos e aniônicos podem ser removidos desta forma. As vantagens deste método incluem a manutenção da resina na regeneração, a recuperação do solvente após o uso e a remoção de corantes solúveis. A maior desvantagem é o custo. Solventes orgânicos são caros, e o método de troca iônica não é efetivo para corantes dispersos⁴⁵.

1.5.1.8. Coagulação eletrocinética

Este é um método que envolve a adição de sulfato ferroso ou cloreto férrico, permitindo uma excelente remoção de corantes diretos de efluentes. Infelizmente resultados ruins com corantes ácidos e o custo do sulfato ferroso e cloreto férrico fazem com que esse método não seja muito utilizado. A concentração ótima do coagulante é dependente da carga estática do corante na solução. A remoção do lodo formado, como parte da coagulação, é um problema. Ocorre a produção de grandes quantidades de lodo e isto acarreta altos custos de disposição⁴⁵.

1.5.1.9. Outros materiais

O uso de outros substratos, tais como sílica gel (corantes básicos), argilas, casca de arroz, etc., para a remoção de corante pode ser muito vantajoso por serem materiais disponíveis e econômicos. Estes são economicamente atrativos para remoção de corante, comparados com carvão ativado. Esses materiais são também baratos e a regeneração não se faz necessária⁴⁵.

1.5.2. Métodos de tratamento biológico

Os processos biológicos são, sem dúvida, os mais utilizados pelas indústrias, pela sua eficiência e pela possibilidade de remediar grandes quantidades de efluentes. São processos baseados na nutrição de microorganismos os quais proliferam na presença de resíduos utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio. Devido a sua versatilidade, podem ser usados em uma ampla classe de compostos orgânicos poluentes⁴⁴.

Em rotinas de tratamento existem os processos de oxidação biológica aeróbia (lagoas de estabilização, sistemas de lodos ativados), anaeróbia (reatores anaeróbios), mista (fossas sépticas e digestão de lodo)¹⁴. Sendo assim, uma das preocupações relacionadas a este tipo de tratamento oxidativo convencional está associada ao tipo de efluente o qual é de difícil degradação. Em virtude da presença de corantes, pigmentos, surfactantes entre outros, que comprometem a viabilidade da implantação deste tipo de tratamento por não serem biodegradáveis, as espécies contaminantes podem ficar adsorvidas no lodo gerado, fazendo com que o mesmo não possa ser reaproveitado⁸.

1.5.2.1 Descoloração por fungos de decomposição branca ou *white-rotfungi*

Fungos de decomposição branca ou *white-rotfungi* são aqueles organismos capazes de degradar a lignina, o polímero estrutural encontrado em plantas lenhosas. Os fungos de decomposição branca mais estudados em termos de degradação xenobiótica são os *Phanerochaete chrysosporium*. Este fungo é capaz de degradar toxinas, bifenilas policloradas e outros compostos organoclorados. Estudos demonstram que o *P. chrysosporium* pode descolorir efluentes de têxteis em até 99% em 7 dias⁴³. Fungos de decomposição branca são capazes de degradar corantes usando enzimas, tais como as ligninas peroxidases (LiP), peroxidases manganês dependentes (MnP). Outras enzimas usadas para este propósito incluem enzimas produtoras de H₂O₂, tais como glicose-1-oxidase e glicose-2-oxidase, junto com lacase e uma enzima fenoloxidase. Estas são as mesmas enzimas usadas para a degradação da lignina⁴⁵. Azocorantes não são prontamente degradados por

microorganismos, mas podem ser degradados pelo *Phanerochaete chrysosporium*. Outros fungos, como *Hirschioporus larincinus*, *Inonotus hispidus*, *Phlebia tremellosa* e *Coriolus versicolor* também descoram efluentes contendo corantes⁴³.

Apesar dos fungos de decomposição branca terem provado remover a cor de fermentações líquidas, a produção de enzimas também demonstrou ser pouco confiável. Isto se deve principalmente ao ambiente pouco familiar das fermentações líquidas. A habilidade de utilizar estes fungos em seu ambiente natural significa que eles são mais eficazes em fermentação em estado sólido⁴³.

1.5.2.2. Adsorção por biomassa microbiana viva ou morta

A acumulação de substâncias químicas por biomassa microbiana é chamada de bioacumulação. Bactérias mortas e fungos foram usados com o propósito de remover a cor de efluentes contaminados com corantes. Corantes têxteis variam grandemente em suas composições e, portanto suas interações com os microorganismos dependem da composição de um corante em particular e da composição específica de certa biomassa. Pode-se dizer que certos corantes têm especial afinidade por certas espécies de microorganismos⁴³.

1.5.2.3. Outras culturas microbianas

Culturas bacterianas mistas de uma grande variedade de habitats também podem descorar o cromóforo diazo das moléculas de corantes em 15 dias. Os corantes são descoloridos por bactérias anaeróbicas em 24-30 horas, usando células livres crescentes ou na forma de biofilmes em vários materiais suportados. Estes microorganismos têm a limitação de requererem um processo de fermentação, e, portanto são incapazes de tratar volumes maiores de efluentes têxteis⁴⁵.

A habilidade de bactérias de metabolizar corantes do tipo azo tem sido investigada por um grande número de grupos de estudo. Sob condições aeróbicas os azocorantes não são metabolizados prontamente. Entretanto, os produtos intermediários formados por este processo de degradação resultaram em ruptura dos caminhos metabólicos e os corantes não foram realmente mineralizados. Sob condições anaeróbicas, como em sedimentos anóxicos, muitas bactérias reduzem

azocorantes pela ação de redutases citoplasmáticas solúveis não específicas, conhecidas como azo redutases. Estas enzimas resultam na produção de aminas aromáticas não coloridas, as quais podem ser tóxicas, mutagênicas e possivelmente carcinogênicas para animais⁴³. Evidências sugerem que processos adicionais podem ser envolvidos na redução de azocorantes. Muitas bactérias reduzem uma variedade de azocorantes sulfonados e não-sulfonados sob condições anaeróbias⁴³.

1.5.2.4. Anaeróbio

A biorremediação anaeróbica ajuda na descoloração de azocorantes e outros corantes solúveis em água. Esta descoloração envolve a reação de com hidrogênio em vez de oxigênio molecular livre em sistemas anaeróbicos. Tipicamente a degradação anaeróbica produz metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. A degradação anaeróbica de corantes têxteis produz apenas a redução azo, sendo que a mineralização efetiva do mesmo não ocorre⁴⁵.

1.5.3. Métodos de tratamento químico

O método de tratamento químico geralmente é utilizado associado a outro tipo de tratamento, seja ele físico ou biológico⁴⁷. Esse tipo de tratamento é utilizado, por exemplo, no tratamento de água destinada ao consumo humano⁴⁸.

Dentre os processos químicos de tratamento podemos citar a incineração e a precipitação, que são bem discutíveis, visto que a precipitação, assim como os métodos físicos, promovem somente uma mudança de fase do composto, não eliminando completamente o problema ambiental. Já a incineração, além de ser de alto custo, pode levar a formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente⁴⁴.

1.5.3.1. Ozonização

O ozônio começou a ser utilizado em meados da década de 70, e é um agente oxidante muito bom devido à alta instabilidade, com potencial de oxidação de 2,07 eV, comparado com o cloro que possui um potencial de 1,36 eV e com o H₂O₂

que possui um potencial de 1,77 eV. A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. Este método mostra melhores resultados na oxidação de moléculas de corantes que apresentam dupla ligação. Uma grande vantagem do ozônio é que ele pode ser aplicado em estado gasoso e não aumenta o volume do efluente e lodo⁴⁹.

Os grupos cromóforos nos corantes são geralmente compostos orgânicos formados com dupla ligação que podem ser quebradas formando moléculas menores, resultando na redução da coloração. Essas pequenas moléculas podem ter propriedades tóxicas ou carcinogênicas e assim a ozonização usada em conjunto com um processo físico pode resolver o problema⁴⁹. Um pré-tratamento da água com ozônio como um passo intermediário de tratamentos contínuos tem sido proposto nos últimos anos como uma alternativa em potencial para a descolorização e parcial mineralização do efluente têxtil. Contudo, a instabilidade química do ozônio necessita da sua geração no local do tratamento o que pode requerer um significativo gasto de capital⁴⁹.

1.5.3.2. Hipoclorito de sódio (NaOCl)

Este método consiste no ataque aos grupos amina da molécula do corante através do Cl, que é adicionado e provoca a quebra da ligação azo, sendo impróprio para corantes dispersos. Aumentando a concentração de cloro, aumenta-se a descoloração. O uso de cloro para remoção de corante é menos frequente devido ao efeito negativo de formação de aminas aromáticas que são cancerígenas ou outras moléculas tóxicas⁴⁵.

1.5.3.3. Processo eletroquímico

A eletroquímica é uma técnica que oferece opções viáveis para eliminar compostos tóxicos contidos em efluentes aquosos. Mostra-se bastante eficiente quando usada na recuperação de metais pesados por meio de reações de redução catódica, além da oxidação de diversos compostos orgânicos presentes em efluentes industriais⁵⁰. Esta técnica apresenta-se como um “processo limpo”, ou seja, sem geração de lodos, uma vez que o principal reagente é o elétron. É um

método aplicado para o tratamento de efluentes por ser versátil, seguro e ter um custo efetivo, facilidade de automação e compatibilidade ambiental⁵⁰.

A oxidação eletroquímica consiste na eletrólise do efluente, onde ocorre a transferência de elétrons entre o composto poluente e o eletrodo, e através desta transferência ocorrem reações do tipo redox que transformam o poluente em produtos menos prejudiciais à saúde e pouco agressivos ao meio ambiente. A oxidação pode ocorrer através da eletro-geração de um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio, ozônio, oxigênio; ou através da oxidação sobre uma superfície catalítica⁵¹.

Nos últimos 30 anos, o processo de despoluição eletroquímico tem sofrido um grande avanço e tem se mostrado como uma boa alternativa para a eliminação de compostos orgânicos tóxicos contidos em vários tipos de efluentes aquosos⁵². Poluentes orgânicos recalcitrantes, como EDTA e lignina, presentes em efluentes industriais, foram tratados por oxidação eletroquímica, resultando na eficiente remoção da cor e na redução da demanda química de oxigênio⁵².

Estudos da degradação de fenol também se destacam por esse composto ser bastante tóxico e estar presente em uma variedade de efluentes industriais, além de servir como sistema modelo para estudos na degradação de compostos afins, pois apresenta uma estrutura semelhante a uma série de outros compostos orgânicos^{53,54}.

Muitos pesquisadores realizaram estudos com a aplicação do processo eletroquímico para a degradação de fenol, com a utilização de diferentes tipos de materiais de eletrodo, como a platina, grafite, dióxido de chumbo. Em alguns destes estudos, foram apresentados mecanismos de oxidação eletroquímica deste composto orgânico, que se transforma em benzoquinona e hidroquinona, os quais são os principais intermediários aromáticos e podem oxidar-se a ácidos alifáticos, como o ácido oxálico, malêico, entre outros, e possivelmente até sua completa mineralização⁵⁵.

Durante a descarga da água ocorre a formação de radicais hidroxilas que ficam adsorvidos na superfície do ânodo, tanto em meio ácido como em meio alcalino^{52,56,57,58}. Porém, na presença do composto orgânico, o radical hidroxila adsorvido fisicamente pode promover a mineralização do composto orgânico ou dar origem ao chamado superóxido ou óxido superior que, também pode promover a

decomposição do composto orgânico ou, na ausência do composto orgânico, se decompor liberando oxigênio. Existe uma competição entre a reação de oxidação de compostos orgânicos e a reação de evolução de oxigênio. Portanto, conclui-se que o material do eletrodo é fundamental no desenvolvimento e na aplicação dos processos eletroquímicos para o tratamento dos poluentes presentes em meios aquosos.

1.5.3.4. Processos oxidativos avançados (POA)

Vários métodos são propostos para a geração de espécies oxidantes, principalmente o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$) pelo seu alto poder de oxidação como podemos verificar na Tabela 1.1⁵⁹.

Tabela 1.1 - Potencial de oxidação (E°) de algumas espécies químicas.

Oxidante	E° / V
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Permanganato	1,67
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,50

Fonte: CAREY, 1992

Os processos de oxidação avançada são caracterizados pela produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Estes radicais são extremamente reativos ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), de vida curta e não seletivos⁶⁰.

Os processos oxidativos avançados podem ser empregados isoladamente ou em combinação com tratamentos físico-químicos ou biológicos, e podem ser empregados como pré ou pós-tratamento, conforme o objetivo a ser alcançado. Caso sejam empregados de forma isolada, é desejável realizar uma oxidação completa das substâncias, de forma a torná-las minimamente ofensivas do ponto

de vista ambiental. Combinando-se os processos avançados com um tratamento prévio ou posterior, pretende-se, em geral, apenas a transformação dos compostos tóxicos e/ou recalcitrantes em substâncias biodegradáveis ou em substâncias facilmente elimináveis por processos físico-químicos⁶¹.

Os POA podem ser divididos em processos heterogêneos e homogêneos. Nos homogêneos, o catalisador e a fase aquosa (efluente) se encontram misturados fisicamente em uma mesma fase, e a sua separação representa um problema em potencial. O problema se deve ao fato de ser necessária a adição de um processo de separação para o isolamento do catalisador no final do processo, o que na maioria dos casos torna os processos homogêneos economicamente inviáveis. Já nos processos heterogêneos, o catalisador e a fase aquosa se encontram em fases diferentes, e apresentam vantagens por propiciarem uma maior facilidade na separação⁶².

A geração de radicais hidroxilas é a principal característica dos POA, pois estes reagem rápida e indiscriminadamente com a maioria dos compostos orgânicos. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem terminar, no caso ideal, na completa mineralização dos compostos orgânicos⁶³. Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores ou ainda o reagente de Fenton⁶⁴.

Entre os POA, os processos de fotocatalise heterogênea utilizando materiais semicondutores merecem destaque por se apresentarem como métodos eficientes e bastante gerais para a decomposição de poluentes orgânicos em água ou ar^{65,66}. Dentre os materiais semicondutores, um dos mais utilizados é o dióxido de titânio, TiO_2 , devido a algumas propriedades convenientes: apresenta baixo custo, é relativamente inerte e bastante eficiente nos processos de fotocatalise^{67,68,69,70}. Em aplicações práticas, o TiO_2 pode ser usado em suspensão ou ainda fixo sobre um suporte estacionário. Esse último procedimento torna o processo de fotodegradação mais prático, eliminando as etapas de filtração necessárias quando o mesmo é utilizado em suspensão^{71,72,73}. Pode-se assim, construir reatores adequados para o tratamento de águas em sistemas fechados.

Os métodos de fotocatalise baseiam-se na incidência de radiação com comprimento de onda adequado sobre um material semiconductor, promovendo os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Desse modo, um par *elétron-buraco* é formado e é responsável pelo início do processo da degradação dos compostos orgânicos⁷⁴, conforme representado na figura 1.2.

Figura 1.2 – Representação do princípio de fotocatalise em uma partícula de TiO_2 .

Na presença do oxigênio molecular dissolvido, e da água, formam-se radicais hidroxila, superóxido e outras espécies altamente reativas, as quais participam da oxidação dos contaminantes orgânicos. Assim, quando soluções aquosas contendo impurezas orgânicas são expostas a radiações eletromagnéticas com energia adequada, na presença de partículas de TiO_2 , as moléculas orgânicas se decompõem – idealmente levando à formação de CO_2 e H_2O . Outra possibilidade em termos de mecanismos seria a oxidação ou redução direta das moléculas orgânicas adsorvidas sobre o semiconductor⁷⁵ conforme, representado na figura 1.3.

Figura 1.3 - Princípio de fotocatalise em uma partícula de TiO_2 .

A compreensão, por exemplo, de quão importante é o mecanismo de degradação que envolve a oxidação direta, em relação a outro mecanismo que envolve a formação do radical hidroxila, pode ajudar no desenvolvimento de melhores catalisadores.

Entretanto, quando o TiO_2 é utilizado em aplicações práticas, o processo de degradação pode ser incompleto. É, portanto, importante que se saiba quais são os produtos finais e intermediários formados para cada classe de poluentes, e que sejam avaliados os possíveis danos que essas espécies químicas possam causar ao meio ambiente.

1.5.3.5. Fotoeletroquímica

A combinação de processos eletroquímicos e fotoquímicos é uma abordagem que, nos últimos anos, tem se mostrado bastante promissora para a degradação de poluentes orgânicos. Nos chamados processos fotoeletrocatalíticos aplica-se um potencial eletroquímico a um eletrodo, sobre o qual encontra-se depositado o fotocatalisador. A utilização dessa abordagem permite conseguir uma separação mais eficiente das cargas geradas fotoquimicamente, aumentando o tempo de meia-vida dos pares *elétron-buraco*. No contexto das aplicações ambientais, alguns estudos já foram feitos visando a aplicação de uma tecnologia baseada nesses processos para a remediação ambiental de danos causados por corantes gerados por indústrias têxteis^{76,77,78}.

No caso da degradação fotoeletrocatalítica, a natureza química do eletrólito suporte é de fundamental importância. De fato, os mecanismos de degradação

podem ser diferentes, conforme o eletrólito suporte utilizado. Foi demonstrado que o processo de fotodegradação eletroquímica de azocorantes pode ser favorecido pela presença de NaCl como eletrólito suporte, devido à geração de espécies altamente reativas, tais como $\bullet\text{Cl}_2$, $\bullet\text{Cl}$, e $\bullet\text{OH}$, diretamente responsáveis por reações de degradação da molécula orgânica⁸. Por outro lado, compostos organoclorados (potencialmente tóxicos) podem resultar desse processo, o que seria uma característica indesejável nos casos de aplicações em larga escala.

O processo fotoeletroquímico consiste na combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico, ou seja, a aplicação de uma corrente ou potencial juntamente com a iluminação de uma superfície semicondutora. Na fotoeletrólise, os únicos reagentes envolvidos são os fótons e os elétrons e tem-se revelado bastante eficiente na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), os quais oxidam compostos orgânicos presentes nos efluentes aquosos. Essa tecnologia apresenta algumas vantagens em relação aos tratamentos convencionais, pois não requer a adição de produtos químicos, não há geração de lodo e nem subprodutos tóxicos, além de promover a despoluição em curto espaço de tempo^{77,79,80,81}.

Estudos realizados com a utilização do processo fotoeletroquímico mostraram a eficiência desta tecnologia ao tratar efluentes que apresentam colorações intensas, como a de uma indústria papaleira e têxtil, e a de chorume de lixo doméstico⁸¹.

A combinação dos processos, eletroquímico e fotocatalítico, possibilita a geração de mais radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), os quais ficam adsorvidos na superfície do eletrodo. Essa combinação de processos tem mostrado um efeito sinérgico, onde as velocidades de degradação são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais⁸⁰.

O emprego da combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico, conjugado ao biológico, pode contribuir de maneira acentuada para a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes presentes nos efluentes aquosos, além da remoção da cor em efluentes provenientes da indústria têxtil. Portanto, o processo fotoeletroquímico para o tratamento de poluentes químicos representa uma nova concepção em tratamento de rejeitos aquosos⁸⁰.

O monitoramento da eficiência de tratamentos, quando se trata de redução de cor, geralmente utiliza-se análise de espectro da absorção de luz no visível da amostra pesquisada. Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer como dispersão, absorção, fluorescência, fosforescência e reações fotoquímicas⁷⁷.

A degradação fotoeletroquímica pode ser considerada uma extensão dos processos de catálise heterogênea, apresentando vantagens em relação aos mesmos, pela aplicação de potencial sobre o eletrodo no qual o fotocatalisador se encontra depositado. A aplicação de um potencial anódico externo pode contribuir significativamente com o processo de degradação por dois motivos. Primeiro porque maximiza o processo de separação de cargas, coletando os elétrons fotogerados, e, paralelamente, porque favorece o surgimento de outras espécies de elevado poder oxidante⁸². Essa configuração permite uma separação mais efetiva das cargas fotogeradas, permitindo assim um aumento no tempo de meia vida do par elétron-buraco, e, portanto favorecendo a eficiência do processo. Na figura 1.4 é apresentado um esquema que demonstra a separação de cargas em processos fotoeletroquímicos. Em teoria, as lacunas podem ser preservadas graças à migração preferencial para a superfície do TiO_2 , enquanto os elétrons são descarregados eletroquimicamente.

Figura 1.4 - Representação esquemática do processo de separação de cargas e de geração do radical hidroxila na superfície de um eletrodo contendo filme semicondutor.

Por esses motivos, alguns estudos têm sido realizados sobre a aplicação desse tipo de sistema no tratamento de efluentes contendo corantes. Carneiro e colaboradores³¹ mostraram que a degradação fotoeletroquímica do azocorante alaranjado reativo 16 pode levar a 100% da remoção da coloração em 20 minutos de tratamento. Segundo Jiang e colaboradores⁸³, a oxidação de metanol sobre eletrodos de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado também pode ser favorecida pela aplicação de potencial, acoplando um sistema eletroquímico.

Os resultados obtidos em um estudo exploratório indicam que a eficiência do processo fotoquímico pode ser significativamente aumentada aplicando simultaneamente o processo eletroquímico. Segundo Pelegrini e colaboradores⁷⁷, a utilização desse processo combinado permite a descolorização total do corante azul reativo 19 e 50% de mineralização em 120 minutos de reação.

Zanoni e colaboradores⁷⁶ demonstraram que o processo fotoeletrocatalítico leva a uma descoloração mais rápida e completa do corante alaranjado de Remazol brilhante 3R com uma significativa mineralização de 70% após 3 horas de tratamento. Da mesma maneira, Luo e colaboradores⁷⁸ provaram a eficiência superior dos processos fotoeletroquímicos em relação aos fotoquímicos.

Tendo em vista esses resultados, nosso trabalho visa o estudo de processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica sobre filmes de TiO₂ suportado sobre FTO (óxido de estanho dopado com flúor) através de técnicas espectroscópicas como Raman, SERS (*surface-enhanced Raman scattering*) e absorção no UV-Vis.

Em estudos realizados pudemos, com o auxílio da espectroscopia Raman, contribuir para uma melhor compreensão do processo de fotodegradação dos corantes vermelho do Congo e Verde de Janus adsorvidos sobre o TiO₂. Nossos estudos revelaram que as primeiras etapas dos processos de fotodegradação dos dois corantes seguem mecanismos diferentes: enquanto no caso do vermelho do Congo há evidências de oxidação, no caso do verde de Janus as evidências apontam para um processo de redução⁸⁴.

Existe um número bastante significativo de trabalhos envolvendo o estudo de processos de fotodegradação por TiO₂ de diferentes moléculas, dentre as quais podemos destacar fenol, cloro-fenóis e outros compostos organoclorados, além dos corantes⁶⁵. A abordagem principal utilizada na maioria desses estudos consiste na caracterização da degradação e de seus parâmetros cinéticos através de

espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. No presente trabalho, estamos propondo a utilização da espectroscopia vibracional, a qual pode contribuir com um grande número de informações adicionais para esse tipo de estudo. As técnicas Raman e SERS permitem monitorar não apenas a degradação dos cromóforos, mas também caracterizar os intermediários de reação e os produtos formados. Apresentam-se, portanto, como técnicas complementares às já tradicionalmente utilizadas nessa área de pesquisa.

O estudo de processos químicos de degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas, em diferentes condições, também pode se beneficiar da utilização de métodos espectroscópicos e eletroquímicos. A compreensão dos aspectos químicos fundamentais envolvidos nesses processos de importância ambiental é relevante, tanto para a caracterização dos produtos formados (que podem, eles próprios, apresentar impacto ambiental), como para melhorar a eficiência dos métodos de degradação utilizados.

1.6. Fundamentos da Espectroscopia Raman

As aplicações analíticas de técnicas espectroscópicas em questões ambientais têm experimentado significativo aumento nos últimos anos. Existem várias razões que podem explicar esse crescimento; dentre elas, podemos destacar:

- a disponibilidade de instrumentos mais baratos e mais sensíveis;
- o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas intensificadas, com sensibilidade extremamente alta, como por exemplo o Raman Ressonante e SERS, capazes de atingir até mesmo resolução em nível de moléculas individuais;
- a necessidade de métodos alternativos, capazes de resolver problemas além do alcance de outras técnicas;
- os atrativos oferecidos por técnicas espectroscópicas associadas a técnicas de separação;
- as necessidades decorrentes do estudo de problemas de complexidade cada vez maior, que exigem combinações de diferentes técnicas.

Entre as grandes vantagens das técnicas espectroscópicas vale ressaltar o fato de que, de maneira geral, são técnicas não destrutivas. Por essa e outras razões, têm sido muito usadas em aplicações *in situ* e em tempo real.

A espectroscopia de espalhamento Raman e a espectroscopia de absorção no infravermelho são duas técnicas complementares e muito utilizadas no estudo das propriedades vibracionais de moléculas em fase sólida, líquida ou gasosa⁸⁵. A espectroscopia Raman, em particular, apresenta uma série de características que a tornam conveniente para diversas aplicações:

- requer pouca preparação de amostras (o *laser* incide diretamente sobre a amostra);
- possibilita a análise de espécies em solução aquosa (a água tem pouca interferência);
- possibilita a utilização de fibras ópticas para análise remota;
- pode ser usada para uma vasta gama de materiais, orgânicos e inorgânicos;
- moléculas e espécies químicas apresentam uma *impressão digital* espectroscópica – isto é, o conjunto dos modos vibracionais das amostras está univocamente relacionado à sua identidade química;
- permite a identificação e a quantificação de espécies químicas;
- possui alta sensibilidade.

No espalhamento Raman, uma radiação monocromática interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Essa variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais. Mesmo a molécula passando de um estado vibracional para outro, o fenômeno de espalhamento é fisicamente diferente da absorção no infravermelho. A espectroscopia de absorção no infravermelho é um processo de ressonância, sendo que um espectro é obtido quando a frequência da radiação incidente multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença entre dois estados vibracionais da molécula. Na espectroscopia Raman, a atividade de um determinado modo vibracional está associada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente, com o movimento de vibração. Já no caso da espectroscopia de absorção no infravermelho, deve ser considerada a variação do momento de dipolo intrínseco da molécula com a vibração⁸⁵.

Os mecanismos de espalhamento para o efeito Raman e Rayleigh podem ser esquematicamente representados conforme mostra a figura 1.5.

Figura 1.5 - Esquema representativo dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman).

No espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton incidente de energia $h\nu_0$ interage com a molécula já num estado vibracional excitado, levando-a a um estado intermediário (não necessariamente um nível energético próprio da molécula) e é espalhado com energia $h(\nu_0 + \nu_v)$, onde ν_v é a diferença de energia entre os dois níveis vibracionais. No espalhamento Rayleigh, o fóton incidente e o espalhado apresentam os mesmos valores de energia, ou seja, o espalhamento é elástico e não fornece nenhum dado vibracional sobre a molécula. Já no espalhamento Raman Stokes o fóton incidente interage com a molécula em seu estado fundamental e é espalhado com energia $h(\nu_0 - \nu_v)$. Por apresentar intensidade relativamente maior do que o espalhamento anti-Stokes, na grande maioria das vezes os espectros Raman são obtidos na região do espalhamento Stokes. A frequência vibracional é obtida a partir da diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhada⁸⁵.

As técnicas modernas de espectroscopia incluem um poderoso conjunto de técnicas intensificadas, as quais permitem a observação de moléculas adsorvidas em superfícies (normalmente metálicas) em concentrações menores que uma monocamada.

Uma característica bastante importante da espectroscopia Raman é a sua baixa seção de choque, que pode experimentar uma grande intensificação,

aumentando de maneira significativa a sensibilidade da técnica, quando a molécula em questão encontra-se adsorvida sobre uma superfície metálica com determinadas características. Trata-se do espalhamento Raman intensificado pela superfície, ou SERS (*surface-enhanced Raman scattering*). A existência desse efeito permite o uso da espectroscopia Raman de forma muito mais abrangente, abrindo possibilidades de aplicação da espectroscopia vibracional para análise nas escalas de nano-, pico- e femtograma⁸⁶.

No efeito SERS, o sinal Raman de espécies adsorvidas em superfícies metálicas é intensificado por diversas ordens de magnitude, facilitando a observação do espectro de um pequeno número moléculas. A técnica SERS torna-se portanto muito mais sensível do que o espalhamento Raman normal.

A área de SERS tem sido uma das que mais experimentou avanços dentre as pesquisas em espectroscopia Raman nos últimos anos. No caso do estudo de corantes, podemos nos beneficiar do uso do efeito Raman ressonante, o qual permite a obtenção de espectros com ainda maior sensibilidade. Para isso é necessário que a molécula apresente uma banda intensa de transferência de carga na região da radiação *laser* excitante. Para os corantes ocorre, a banda de absorção eletrônica ocorre invariavelmente na região do visível, na qual estão a maior parte das radiações *lasers* usadas em nosso trabalho. Assim, existe também a possibilidade da intensificação SERS se combinar com o efeito Raman ressonante. Dessa maneira, os dois efeitos serão multiplicativos, e teremos o chamado efeito SERRS (*Surface-enhanced **resonance** Raman scattering*).

Historicamente, as aplicações analíticas das técnicas Raman eram limitadas por sua relativa baixa sensibilidade, se comparadas, por exemplo, a técnicas de fluorescência. Desenvolvimentos recentes, entretanto, tiveram impacto particularmente importante no sentido de mudar essa tendência: grandes intensificações do sinal Raman foram observadas em experimentos SERS em superfícies especialmente preparadas. Dessa forma, o aperfeiçoamento das técnicas SERS possibilitou recentemente a detecção do espectro vibracional de uma única molécula, fenômeno já descrito em um grande número de trabalhos.⁸⁷ Assim, a técnica já é sensível o suficiente para competir com técnicas baseadas em fluorescência, com as quais já eram obtidos há mais tempo espectros de moléculas isoladas. Entretanto, considerando-se a riqueza de informações contidas em um

espectro vibracional, em comparação com um espectro de fluorescência, é de se esperar que a técnica SERS se torne cada vez mais importante na área de detecção química. No momento, SERS é uma técnica analítica bem estabelecida, aplicável à química de superfícies. Por meio dessa técnica, é possível determinar a identidade, a ligação e a orientação de moléculas adsorvidas. Do ponto de vista de análise química, os mais interessantes aspectos da técnica SERS são *sensibilidade* e *seletividade*.

Muitas aplicações interessantes referem-se ao uso do efeito SERS na área ambiental, como ferramenta analítica. Duas de suas características o tornam bastante conveniente para ser utilizado neste campo. Por um lado, o efeito SERS é muitas vezes acompanhado por uma forte extinção da fluorescência (característica de muitas moléculas interesse ambiental), o que permite estender o grupo de compostos estudados por espectroscopia Raman. Além disso, a alta sensibilidade da técnica permite também que sejam obtidos espectros de moléculas em concentrações da ordem de 10^{-10} mol L⁻¹.

1.7. Referências Bibliográficas

-
- ¹ Revista digital da água, do saneamento e do meio ambiente [homepage]. Porto Alegre: Editora Cecy Oliveira; 2004. [citado fev 2006]. Disponível em: <http://www.aguaonline.com.br>. Portal ambiental da América Latina [homepage]. [citado abr 2010]. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./agua/doce/index.html&conteudo=./agua/doce/recursoshidricos.html>.
 - ² Machado CJS. Recursos hídricos e cidadania no Brasil: limites, alternativas e desafios. Ambient Soc (Campinas) 2003;6:121-136.
 - ³ Fundo mundial da natureza [homepage]. Brasília: WWF-Brasil; 1996. [citado jan 2006]. Disponível em: <http://www.wwf.org.br/wwf/opencms/site/index.htm>.
 - ⁴ Souza, CRL. Degradação de corantes reativos e remediações de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico [dissertação]. Curitiba: Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná; 2006.

-
- ⁵ Cervantes TNM, Zaia DAM, de Santana H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. *Quím Nova* (São Paulo) 2009;32:2423-2428.
- ⁶ Vautier M, Guillard C, Herrmann JM. Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine. *J Catal* (San Diego) 2001;201:46-59.
- ⁷ de Souza SMAGU, Peruzzo LC, de Souza AAU. Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. *Appl Math Model* (New York) 2008;32:1711-1718.
- ⁸ Zamora P, Kuns AP, Moraes SG, Duran N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím Nova* (São Paulo) 2002;25:78-82.
- ⁹ Cisneros RL, Espinoza AG, Litter MI. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere* (Oxford) 2002;48:393-399.
- ¹⁰ Melo AR. Uso integrado e eficiente da água nas indústrias têxteis catarinenses [tese]. Florianópolis: Departamento de Química de Universidade Federal de Santa Catarina; 2008.
- ¹¹ Sauer T. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil [dissertação]. Florianópolis: Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina; 2002.
- ¹² Peres CS, Abrahão AJ. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. *Quím Têxtil* (Barueri) 1998;21:22-39.
- ¹³ Guaratini CCI, Zanoni MV. Corantes Têxteis. *Quim Nova* (São Paulo) 2000;23:71-78.
- ¹⁴ Braile PM, Cavalcanti JEWA. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: CETESB; 1993.
- ¹⁵ Martins GBH. Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina [dissertação]. Florianópolis: Departamento de Engenharia de Produções e Sistemas; 1997.
- ¹⁶ Kao CM, Chou MS, Fang WL, Liu BW, Huang, BR. Regulating colored textile wastewaters by 3/31 wavelength admittance methods in Taiwan. *Chemosphere* (Oxford) 2001;44:1055-1063.
- ¹⁷ Menzel U, Bock D. Tratamento de efluentes industriais. Apostila do curso ministrado pela Universität Stuttgart. Curitiba: 2003.
- ¹⁸ BARCELLOS, I. O. Química Têxtil II. 183 p. Blumenau, 2004.

-
- ¹⁹ Spadaro JT, Gold MH, Renganathan V. Degradation of azo dye by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete-Chrysosporium*. *Appl Environ Microb* (Washington) 1992;58:2397-2401.
- ²⁰ Nigam P, Marchant R. Selection of a substratum for composing biofilm system of a textile-effluent decolorizing bacteria. *Biotechnol Lett* (England) 1995;17:993-996.
- ²¹ Nigam P, Banat I, M, Singh D, Marchant R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochem* (Oxford) 1996;31:435-442.
- ²² Twardokus RG, Souza AAU, Souza SMAGU. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. *Quím Têxtil* (Barueri) 2005;79:32.
- ²³ Edwards JC. Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater [dissertação]. Virgínia: Department of Civil and Environmental Engineering of Institute and State University; 2000.
- ²⁴ Catanho M, Malpass GRP, Montheo AJ. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de corantes têxteis. *Quim Nova* (São Paulo) 2006;29:983-989.
- ²⁵ Poullos I, Aetopoulou I. Photocatalytic degradation of the textile reactive orange 16 in the presence of TiO_2 suspensions. *Environ Technol* (London) 1999;20:479-487.
- ²⁶ Zanoni MV, Carneiro PA. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje* (Campinas) 2001;29:61-64.
- ²⁷ Pinheiro HM, Touraud E, Thomas O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes Pigments* (Oxford) 2004;61:121-39.
- ²⁸ Souza CRL. Degradação de corantes reativos e remediações de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico [dissertação]. Curitiba: Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná; 2006.
- ²⁹ Banat IM, Nigam P, Shing D, Marchant R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technol* (Oxford) 1996;58:217-227.
- ³⁰ Brown MA, Devito SC. Predicting azo-dye toxicity. *Crit Rev Env Sci Tec* (Washington) 1993;23:249-324.

-
- ³¹ Carneiro PA, Osugi ME, Sene JJ, Anderson MA, Zanoni MVB. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. *Electrochim Acta* (Oxford) 2004;49:3807-3820.
- ³² Chu W. Dye removal from textile dye wastewater using recycled alum sludge. *Water Res* (Oxford) 2001;35:3147-3152.
- ³³ Bromley-Challenor KCA, Knapp JS, Zhang Z, Gray NCC, Hetheridge MJ, Evans MR. Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions. *Water Res* (Oxford) 2000;34:4410-4418.
- ³⁴ Freitas KR. Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil [dissertação]. Santa Catarina: Departamento de Química de Universidade Federal de Santa Catarina; 2002.
- ³⁵ Sottoriva PRS. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados [dissertação]. Curitiba: Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná; 2002.
- ³⁶ Valdevivere PC, Bianchi R, Vestraete W. Treatment and reuse wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *J Chem Technol Biot* (Sussex) 1998;72:289-302.
- ³⁷ Chu W, Ma CW. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. *Water Res* (Oxford) 2000;34:3153-3160.
- ³⁸ Al-Degs Y, Khraisheh MAM, ALLEN SJ, Ahmad MN. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res* (Oxford) 2000;34:927-935.
- ³⁹ Kunz A, Reginatto V, Durán N. Combined treatment of textile effluent using the sequence *Phanerochaete chrysosporium*-ozone. *Chemosphere* (Oxford) 2001;44:281-287.
- ⁴⁰ Ciardelli G, Ranieri N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Res* (Oxford) 2001;35:567-572.
- ⁴¹ Galindo C, Jacques P, Kalt A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *J Photoch Photobio A* (Lausanne) 2001;141:47-56.

-
- ⁴² Barreto M. Degradação de espécies de relevância ambiental por processos oxidativos avançados [dissertação]. Curitiba: Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná; 2001.
- ⁴³ 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. *Bioresource Technol* (Oxford) 2001;77:247-255.
- ⁴⁴ Freire RS, Pelegrini R, Kubota LT, Duran N, Peralta-Zamora P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim Nova* (São Paulo) 2000;23:504-511.
- ⁴⁵ Nigam P, Robinson T, McMullan G, Marchant R. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol* (Oxford) 2001;77:247-255.
- ⁴⁶ Sun G, Xiangjing XU. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Ind Eng Res* (Washington) 1997;36:808-812.
- ⁴⁷ Karrer NJ, Ryhiner G, Heinzle E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. *Water Res* (Oxford) 1997;31:1013-1020.
- ⁴⁸ Camel V, Bermond A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Res* (Oxford) 1998;32:3208-3222.
- ⁴⁹ Balcioglu IA, Arslan I. Treatment of textile waste water by heterogeneous photocatalytic oxidation processes. *Environ Technol* (Istanbul) 1997;18:1053-1059.
- ⁵⁰ Boudenne JL, Cerclier OO. Performance of carbon black-slurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation. *Water Res* (Oxford) 1999;33:494-504.
- ⁵¹ Alvarez-Gallegos A, Pletcher D. The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: the removal of phenols and compounds from aqueous effluents. *Electrochim Acta* (Oxford) 1999;44:2483-2492.
- ⁵² Simond O, Comninellis CH. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using Nafion[®] as electrolyte. *Electrochim Acta* (Oxford) 1997;42:2013-2018.

-
- ⁵³ Gao J, Liu Y, Yang W, Pu L, Yu J, Lu Q. Oxidative degradation of phenol in aqueous electrolyte induced by plasma from a direct glow discharge. *Plasma Sources Sci T (Bristol)* 2003;12:533-538.
- ⁵⁴ Pu L, Gao J, Yang W, Li Y, Yu J, Huang D. Oxidative degradation of 4-chlorophenol in aqueous induced by plasma with submersed glow discharge electrolysis. *Plasma Sci Technol (Beijing)* 2005;7:3048-3050.
- ⁵⁵ Garbellini GS, Salazar-Banda GR, Avaca LA. Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais. *Quím Nova (São Paulo)* 2008;31:123-133.
- ⁵⁶ Savall A. Electrochemical treatment of industrial organic effluents. *Chimia (Basel)* 1995;49:23-27.
- ⁵⁷ Comninellis CH, De Batisti A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *J Chim Phys PCB (Paris)* 1996;93:673-679.
- ⁵⁸ Fóti G, Gandini D, Comninellis CH. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. *Curr Top Electrochem (Trivandrum)* 1997;5:71-91.
- ⁵⁹ Carey JH. An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater. *Water Pollut Res J Can* 1992;27:1-21.
- ⁶⁰ Oppenländer T. Photochemical purification of water and air. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2003.
- ⁶¹ Gogate PR, Pandit AB. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv Environ Res (Oxford)* 2004;8:553-597.
- ⁶² Pirkanniemi K, Sillanpää M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere (Oxford)* 2002;48:1047-1060.
- ⁶³ Nogueira RFP, Jardim WF. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quím Nova (São Paulo)* 1998;21:69-72.
- ⁶⁴ Freire RS, Pelegri R, Kubota L, Duran N, Peralta-Zamora P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim Nova (São Paulo)* 2002;23:504-511.
- ⁶⁵ Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental Applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev (Washington)* 1995;95:69-96.

-
- ⁶⁶ Stafford U, Gray KA, Kamat PV. Photocatalytic degradation of organic contaminants: Halophenols and related model compounds. *Heterogen Chem Rev (Sussex)* 1996;3:77-104.
- ⁶⁷ Santana H, Bonancêa CE, Takashima K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Quim Nova (São Paulo)* 2003;26:807-811.
- ⁶⁸ Pelizzetti E, Minero C, Piccinini P, Vicenti M. Phototransformations of nitrogen-containing organic-compounds over irradiated semiconductor-metal oxides-nitrobenzene and atrazine over TiO_2 and ZnO . *Coordin Chem Rev (Lausanne)* 1993;125:183-193.
- ⁶⁹ O'Shea KE, Beightol S, Garcia I, Aguiar M, Kalen DV, Cooper WJ. Photocatalytic decomposition of organophosphonates in irradiated TiO_2 suspensions. *J Photoch Photobio A (Lausanne)* 1997;107:221-226.
- ⁷⁰ Texier I, Ouazzani J, Dalaire J, Giannotti C. Study of the mechanisms of the photodegradation of atrazine in the presence of two photocatalysts: TiO_2 and $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$. *Tetrahedron (Oxford)* 1999;55:3401-3412.
- ⁷¹ Su L, Lu Z. Photochromic and photocatalytic behaviors on immobilized TiO_2 particulate films. *J Photoch Photobio A (Lausanne)* 1997;107:245-248.
- ⁷² Hidaka H, Nagaoka H, Nohara K, Shimura T, Horishi S, Zao J, Serpone N. A mechanistic study of the photoelectrochemical oxidation of organic compounds on a TiO_2/TCO particulate film electrode assembly. *J Photoch Photobio A (Lausanne)* 1996;73:98-78.
- ⁷³ Vinodigopal K, Stanford V, Gray KA, Kamat PV. Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO_2 particulate films. *J Phys Chem (Washington)* 1994;98:6797-6803.
- ⁷⁴ Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photoch Photobio A (Lausanne)* 1997;108:1-35.
- ⁷⁵ Kamat PV, Meisel D. Nanoscience opportunities in environmental remediation. *C R Chimie (Paris)* 2003;6:999-1007.

-
- ⁷⁶ Zanoni MVB, Sene JJ, Anderson MA. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. *J Photoch Photobio A (Lausanne)* 2003;157:55-63.
- ⁷⁷ Pelegrini R, Zamora PP, de Andrade AR, Reyes J, Duran N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Appl Catal B-Environ (Amsterdam)* 1999;22:83-90.
- ⁷⁸ Luo J, Hepel M. Photoelectrochemical degradation of naphthol blue Black diazo dye on WO₃ film electrode. *Electrochim Acta (Oxford)* 2001;46:2913-2922.
- ⁷⁹ Denaro AR. Model for glow discharge electrolysis. *Electrochim Acta (Oxford)* 1975;20:669-673.
- ⁸⁰ Pelegrini RT, Freire RS, 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 (Washington)* 2001;35:2849-2853.
- ⁸¹ Bertazzoli R, Pelegrini RT. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Quím Nova (São Paulo)* 2002;25:477-482.
- ⁸² Kamat PV. Photoinduced transformations in semiconductor-metal nanocomposite assemblies. *Pure Appl Chem (Triangle Park)* 2002;74:1693-1706.
- ⁸³ Jiang DL, Zhao HJ, Jia ZB, Cao JL, John R. Photoelectrochemical behavior of methanol oxidation at nanoporous TiO₂ film electrodes. *J Photoch Photobio A (Lausanne)* 2001;144:197-204.
- ⁸⁴ Bonancêa CE, do Nascimento GM, de Souza ML, Temperini MLA, Corio P. Surface-enhanced Raman study of electrochemical and photocatalytic degradation of the azo dye Janus Green B. *Appl Catal B-Environ (Amsterdam)* 2008;77:339-345.
- ⁸⁵ Sala O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. São Paulo: Editora UNESP;1995. p.13-48.
- ⁸⁶ de Faria DLA, Temperini MLA, Sala O. Vinte anos de efeito SERS. *Quím Nova (São Paulo)* 1999;22:541-552.
- ⁸⁷ Kneipp K, Kneipp H, Itzan I, Dasari RR, Feld MS. Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. *Chem Rev (Washington)* 1999;99:2957-2976.

2. Objetivos

Os objetivos gerais deste trabalho estão relacionados à temática da análise de processos de fotodegradação e fotoeletrodegradação catalítica de corantes por meio de técnicas espectroscópicas. Entre eles, incluem-se:

- desenvolvimento de uma metodologia voltada para a caracterização de produtos de degradação catalítica;
- estudo dos mecanismos envolvidos nos processos de degradação e fotoeletrodegradação de corantes sobre dióxido de titânio, através da incidência de radiação ultravioleta, potenciais eletroquímicos, ou ambos;
- identificação espectroscópica de intermediários de processos de fotodegradação e fotoeletrodegradação.

Entre os objetivos específicos estão:

- desenvolvimento e otimização de uma cela espectroeletroquímica para medidas fotoeletrodegradação. O foco do seu desenvolvimento está voltado para a caracterização das amostras por espectroscopia vibracional;
- estudo vibracional detalhado (Raman ressonante, SERS, infravermelho) das moléculas de interesse;
- emprego da metodologia desenvolvida no estudo espectroscópico dos processos de degradação do corante de interesse.

Além disso, o desenvolvimento de metodologias para a investigação de problemas ambientais por meio da técnica de espectroscopia Raman, deverá ser estudado em associação com outras técnicas (tais como espectroscopia de absorção no infravermelho e UV-Vis e espectrometria de massa) para efeito de comparação ou de complementação entre técnicas.

3. Parte experimental

3.1. Equipamentos

- Espectrômetro Micro-Raman Renishaw System 3000, com detector do tipo CCD (*charge coupled device*), resolução de 2 cm^{-1} , acoplado a um microscópio Olympus BTH-2 e equipado com uma objetiva com aumento de 50 vezes;
- Espectrômetro Micro-Raman Renishaw System In Via class B, com detector do tipo CCD, acoplado a um microscópio Leica DM 2500M, equipado com objetivas com aumento de 5, 20, 50 e 100 vezes e com redes de difração de 1800 linhas/mm;
- *laser* He-Ne (Spectra Physics, modelo 127), radiação em 632,8 nm;
- *laser* de argônio (Spectra Physics, modelo 543), radiações em 514,5 e 488,0 nm;
- Espectrofotômetro Shimadzu UV-3101PC, com lâmpada de halogênio (infravermelho próximo e visível) e de deutério (ultravioleta), equipado com detectores do tipo fotomultiplicadora (ultravioleta e visível) e cela de PbS (infravermelho próximo);
- Potenciostato Galvanostato EG&G-PAR modelo 273A;
- Potenciostato Galvanostato EG&G-PAR modelo 263A;
- Espectrômetro BOMEM MB-100 utilizando resolução de 4 cm^{-1} na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} ;
- Lâmpada de vapor de mercúrio Philips de alta pressão de 125 W desprovida de bulbo externo. Tais lâmpadas apresentam uma fluência na região do UVA (320 a 400 nm) de $1,25\text{ mW cm}^{-2}$ e na região do UVC (200 a 280 nm) de $0,361\text{ mW cm}^{-2}$ (estes valores foram determinados posicionando-se a fonte luminosa exatamente a 20 cm do detector dos radiômetros – UV *Light Meter Instrutherm*, modelos MRUR 200 e MRUR 202).

3.2. Materiais e reagentes

- Dióxido de titânio (TiO_2) – Degussa P25^R (75% anatase e 25% rutila)
- Cloreto de sódio (NaCl) – Quimis
- Verde de Janus ($\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClN}_6$) – Merck
- Alizarina vermelha S ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{SNa}$) – Fluka
- Alizarina ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) – Sigma-Aldrich
- Fenossafranina ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClN}_4$) – Sigma-Aldrich
- Nitrato de prata (AgNO_3) – Merck
- Borohidreto de sódio (NaBH_4) – Merck
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) – Cinética
- Triton x-100 – Serva
- Acetilacetona – Sigma-Aldrich
- Óxido estanho dopado com flúor – FlexiTec

3.3. Procedimentos experimentais

3.3.1. Câmara de irradiação

Os experimentos de fotodegradação foram realizados em uma câmara de irradiação confeccionada em madeira, como pode ser observado na foto apresentada na figura 3.1. A câmara de irradiação é totalmente fechada para que a radiação ultravioleta fique contida em seu interior.

Figura 3.1 - Câmara de irradiação.

No interior da câmara de irradiação é colocado o fotorreator contendo o corante nas condições desejadas. Como será apresentado nessa tese, foram testados dois fotorreatores escolhidos com base em trabalhos descritos na literatura.

3.3.2. Fotodegradação de corantes em fotorreator de Teflon^R

Ao fotorreator, são adicionados 300 mL de solução contendo o corante e o TiO₂ nas condições desejadas. Em seguida, o fotorreator é colocado na câmara de irradiação e o sistema irradiado com radiação ultravioleta. Alíquotas das soluções são retiradas em função do tempo para serem analisadas posteriormente. Mais detalhes do fotorreator de Teflon^R serão apresentados no Capítulo 4, item 4.1, destinado à descrição de seu desenvolvimento e avaliação.

3.3.3. Fotodegradação de corantes em fotorreator de borosilicato

Em cada ensaio, 160 mL de uma solução contendo o corante e o TiO₂ nas condições desejadas são adicionadas ao fotorreator. Em seguida, o mesmo é colocado na câmara de irradiação e acoplado ao sistema de refrigeração e irradiado com radiação ultravioleta. Alíquotas da solução são retiradas em função do tempo, para serem analisadas posteriormente. Mais detalhes do fotorreator de borosilicato serão apresentados na parte da tese destinada ao seu desenvolvimento e teste.

3.3.4. Degradação fotolítica de corantes

A degradação fotolítica, ou fotólise, consiste na quebra de moléculas orgânicas pela simples incidência de radiação eletromagnética, ou seja, sem a presença de um catalisador. O fenômeno consiste na absorção de fótons pela molécula, gerando espécies eletronicamente excitadas. Essas espécies tendem a formar radicais que reagem com o oxigênio na solução promovendo a decomposição do composto⁸⁸.

Esses estudos foram realizados no fotorreator de borosilicato, adicionando ao mesmo 160 mL de solução $5,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ do corante. Em seguida, o fotorreator foi montado conforme será descrito no item 4.2 do capítulo 4, colocado na câmara

de irradiação e acoplado ao banho termostático para o controle da temperatura em aproximadamente 25°C. Alíquotas da solução foram retiradas em função do tempo de irradiação e analisadas posteriormente.

3.3.5. Degradação fotocatalítica de corantes em suspensão de TiO_2

Nesses estudos, foram adicionados ao fotorreator 160 mL de solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ do corante e 0,160 g de TiO_2 , quantidade suficiente para que a concentração de catalisador seja de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. Em seguida, o fotorreator é montado conforme descrito no item 4.2 do capítulo 4, colocado na câmara de irradiação e acoplado ao banho termostático para o controle da temperatura em aproximadamente 25°C. Alíquotas do corante fotodegradado foram retiradas em função do tempo de irradiação e analisadas posteriormente.

3.3.6. Degradação fotocatalítica de corantes sobre filmes de TiO_2

O arranjo experimental utilizado no estudo da degradação fotocatalítica de corantes sobre filmes de TiO_2 se diferencia do arranjo apresentado no item anterior pela substituição do semicondutor em pó, por um filme TiO_2 preparado conforme descrito no item 3.3.8. O filme de TiO_2 foi fixado no interior compartimento reacional do fotorreator, de maneira que a radiação UV incida diretamente sobre o mesmo. Ao fotorreator foram adicionados 160 mL de uma solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ do corante a ser degradado. Assim como descrito nos item anterior, o fotorreator foi colocado na câmara de irradiação e acoplado ao banho termostático para controle da temperatura a 25°C. Da mesma forma, alíquotas da solução de corante fotodegradado foram retiradas em função do tempo de irradiação e analisadas posteriormente.

3.3.7. Degradação fotoeletrocatalítica de corantes sobre filmes de TiO_2

Um arranjo experimental parecido com o descrito no item anterior foi utilizado nos estudos da fotodegradação de corantes com aplicação de potencial eletroquímico. Alguns ajustes foram necessários para que pudéssemos acoplar um

potenciostato ao sistema fotocatalítico durante o processo de fotodegradação. As principais mudanças realizadas foram ajustar no interior do fotorreator um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e um eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho utilizado foi o próprio filme de TiO_2 depositado sobre o substrato de FTO (óxido de estanho dopado com flúor), o qual foi fixado ao sistema com o auxílio de uma haste de cobre e um pequeno conector na forma de jacaré. O contra eletrodo consiste de uma tela de platina de 3x6 cm, fixado o mais próximo possível do eletrodo de trabalho, sem bloquear a incidência da radiação sobre o filme de TiO_2 . O eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo de calomelano saturado, cujo contato com o interior da solução foi feito com a utilização de um capilar de Lugin, contendo a mesma solução eletrolítica da solução problema. À solução de corante foi adicionado, como eletrólito, NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Os eletrodos foram acoplados ao potenciostato para o controle eletroquímico do sistema e, assim como nos arranjos apresentados anteriormente, o fotorreator foi colocado na câmara de irradiação e acoplado ao banho termostático para o controle da temperatura a 25°C . Da mesma forma, alíquotas da solução degradada foram retiradas em função do tempo de irradiação e analisadas posteriormente.

3.3.8. Preparação dos filmes de TiO_2

Os filmes de TiO_2 foram preparados conforme o procedimento descrito por Santana e col.⁸⁹. Tal procedimento consiste inicialmente na preparação de uma solução com 0,19 mL de NH_4OH e 0,17 mL de H_2O_2 (30%), diluídos para 5 mL com água deionizada. Esta solução foi adicionada a 0,175 g de TiO_2 e aquecida a 75°C sob agitação magnética por aproximadamente 1 hora, ou, até a formação de um gel. Para aumentar a fluidez desse gel e melhorar a sua aderência sobre a superfície de FTO, foram adicionadas 1 gota de Triton X-100 e 3 gotas de acetilacetona. Em seguida, o gel foi cuidadosamente depositado sobre uma área de 6x4 cm dos substratos de FTO com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Após a secagem dos filmes em estufa por aproximadamente 20 minutos, estes foram levados a uma mufla e sinterizados a 400°C por 2 horas.

3.3.9. Preparação dos colóides de prata

O colóide de prata utilizado na obtenção dos espectros Raman foi preparado conforme procedimento descrito por Creighton e col.⁹⁰, apresentado brevemente a seguir. Preparam-se duas soluções distintas: a primeira, preparada pela dissolução de 17,0 mg de AgNO_3 em 100 mL de água e a segunda, pela dissolução de 24,0 mg de NaBH_4 em 300 mL de água. A solução de NaBH_4 é borbulhada com N_2 e colocada em um banho ultra-sônico contendo gelo. Em seguida, a solução de AgNO_3 é lentamente adicionada a solução de NaBH_4 para evitar a agregação das nanopartículas formadas. Após a mistura, a solução é cuidadosamente aquecida com o objetivo de eliminar o excesso de BO_3^- presente. O colóide de Ag formado deve ser armazenado a baixas temperaturas e na ausência de luz para evitar a agregação das nanopartículas⁹⁰.

3.4. Referências bibliográficas

-
- ⁸⁸ Tiburtius ERL, Peralta-Zamora P, Leal ES. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quim Nova* (São Paulo) 2004;27:441-446.
- ⁸⁹ Santana H, Bonancêa CE, Takashima K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Quim Nova* (São Paulo) 2003;26:807-811.
- ⁹⁰ Creighton JA, Blatchford CG, Albrecht MG. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. *J Chem Soc Farad T 2* (Cambridge) 1979;75:790-798.

4. Desenvolvimento do Fotorreator

4.1. Desenvolvimento do fotorreator de teflon

O desenvolvimento desse fotorreator foi baseado em vários modelos apresentados na literatura. Sua escolha foi feita por apresentar resultados satisfatórios com respeito a sua utilização em processos de fotodegradação e fotoeletrodegradação. Para a janela de irradiação foi adquirido um disco de quartzo com 7,0 cm de diâmetro e espessura de 0,2 cm. A utilização do quartzo é necessária pelo fato desse material não absorver a radiação ultravioleta utilizada durante o processo de fotodegradação.

O fotorreator foi confeccionado a partir de um cilindro de Teflon^R de 11 cm de diâmetro por 20 cm de comprimento. Todas as modificações necessárias realizadas no cilindro foram feitas por um técnico especializado na oficina localizada no próprio Instituto de Química da USP. Pronto, o fotorreator apresentou uma capacidade total de aproximadamente 400 mL. Para melhor visualização e compreensão do sistema, na figura abaixo são apresentadas duas fotos, sendo uma das partes do fotorreator desmontado e outra do mesmo montado, pronto para ser utilizado.

Figura 4.1 - Fotos do fotorreator de Teflon^R. A) Partes do fotorreator desmontado e B) montado.

Na figura 4.1A podemos observar dois orifícios presentes no fotorreator, um deles possui uma rosca que, com o auxílio de uma tampa, é fixado o disco de quartzo, formando assim a janela pela qual a radiação UV penetrará no interior do

sistema. O outro orifício se encontra na parte superior do fotorreator, e é necessário para que os reagentes possam ser adicionados, e principalmente, para que seja possível acomodar os eletrodos nos experimentos fotodegradação, os quais são acoplados a um sistema eletroquímico. Depois de montado, o fotorreator é colocado sobre um agitador magnético, de modo que a janela de quartzo fique disposta à frente da lâmpada UV, como pode ser observado na figura 4.1B.

Testes preliminares foram realizados para avaliar a viabilidade da utilização desse sistema. Foi realizada a fotodegradação da alizarina vermelha S em suspensão de TiO_2 , assim como no estudo realizado por Liu e colaboradores⁹¹. Ao fotorreator foram adicionados 300 mL de uma solução $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ do corante alizarina vermelha S contendo e a quantidade adequada para uma suspensão de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 . O sistema foi irradiado por 240 minutos, e em tempos pré-determinados foram obtidas alíquotas da amostra fotodegradada, cujos espectros de absorção no UV-Vis são apresentados na figura 4.2.

Figura 4.2 - Espectros de absorção eletrônica no UV-Vis das amostras da solução de alizarina vermelha S (AVS) em função do tempo de irradiação. $[\text{AVS}] = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Na figura 4.2 podemos observar a progressiva diminuição da banda de absorção em 415 nm, que deixa de ser detectada após cerca de 45 minutos de incidência de radiação UV. A partir de 90 minutos de fotodegradação, podemos observar também o desaparecimento das intensas bandas de absorção da molécula na região do ultravioleta. Esses resultados indicam que o tratamento da alizarina vermelha S nas condições indicadas, leva a perda da coloração em 45 minutos e sugerem ainda a completa degradação da molécula após cerca 90 minutos de irradiação do sistema.

Com esses resultados, comprovamos a eficiência do fotorreator quando utilizado no processo de fotodegradação. No entanto, foram encontradas dificuldades em controlar o aumento temperatura do sistema durante a irradiação, que passou de 26 para 60° C durante o processo de irradiação. O aumento da temperatura do sistema, provocado pelo aquecimento da lâmpada, faz com que um tratamento cinético do processo fotodegradação fique comprometido. Para contornar a dificuldade de controle de temperatura, foi acoplado à câmara de irradiação um sistema de exaustão, constituído por uma ventoinha colocada na parte de traz da mesma. O efeito esperado com a remoção do ar quente formado no interior da câmara era a diminuição do efeito de aquecimento exagerado do sistema durante o processo de fotodegradação. No entanto, os resultados obtidos não se mostraram eficientes, como será apresentado a seguir.

Na figura 4.3 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras de alizarina vermelha S em função do tempo de irradiação. Assim como no experimento representado pela figura 4.2, 300 mL de solução de alizarina vermelha S $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 foram adicionados ao fotorreator. Em seguida, o sistema foi irradiado pela lâmpada de UV com o sistema de exaustão ligado. Alíquotas foram retiradas em função do tempo e analisadas por espectroscopia de absorção no UV-Vis.

Figura 4.3 - Espectros de absorção no UV-Vis do processo de degradação fotocatalítica da alizarina vermelha S nos tempos estabelecidos. Foi utilizado o fotorreator de Teflon^R com sistema de exaustão, [AVS] = $2,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ e 1,0 g.L⁻¹ de TiO₂.

Como pode ser observado na figura 4.3, a utilização do sistema de exaustão diminuiu a eficiência o processo de fotodegradação da alizarina vermelha S, quando comparado com os resultados apresentados na figura 4.2. A utilização do sistema de exaustão não levou a completa degradação da molécula, mesmo com 240 minutos de irradiação UV. Esse resultado foi observado devido à utilização do sistema de exaustão, que não permitiu o aquecimento adequado da lâmpada de vapor de mercúrio, diminuindo assim a intensidade de radiação UV emitida. Com a diminuição da intensidade de radiação UV que atinge o interior do fotorreator, diminuimos também a eficiência do processo de fotocatalise promovida pelo TiO₂.

Encontrar o fotorreator adequado, tendo em vista os objetivos do nosso trabalho foi uma das maiores dificuldades do desenvolvimento do tema dessa tese. Com o fotorreator de Teflon^R, nos deparamos com o problema de aquecimento

sistema. A solução encontrada foi utilização de um novo fotorreator, cuja escolha se baseou nos trabalhos realizados pelo grupo do Prof. Dr. Renato S. Freire e da Profa. Dra. Maria V. Zaroni. Com esse sistema, o controle da temperatura e sua utilização em sistemas de foto e fotoeletrodegradação se mostrou bastante eficiente, como será demonstrado com os resultados apresentados em seguida.

4.2. Desenvolvimento do Fotorreator de borosilicato

Devido a dificuldade no controle da temperatura durante o processo de fotodegradação catalisado por TiO_2 , deparamos com a necessidade de adotar um fotorreator que suprisse o problema de controle da temperatura. Na figura 4.4, são apresentadas algumas fotos do fotorreator escolhido e, que será empregado nos experimentos de fotodegradação.

Figura 4.4 - Fotorreator de borosilicato (com camisa para controle da temperatura).

Na figura 4.4A, podemos observar que o reator de borosilicato é constituído por um compartimento onde ocorre o processo fotocatalítico, representado na figura

4.4A pelo número 1. O compartimento fotocatalítico é envolvido por uma camisa também de borosilicato, número 2, por onde circula a água responsável pelo controle da temperatura do sistema. Nessa camisa, podemos observar uma entrada e uma saída para a água, respectivamente os números 3 e 4. O número 5 indica uma entrada direta para o interior do fotorreator. Por essa entrada, é possível injetar gases e assim realizar experimentos em atmosferas controladas. A entrada número 5 está conectada a uma placa de vidro poroso, que forma o fundo do compartimento reacional, onde é adicionada a solução do composto a ser degradado juntamente com o fotocatalisador. Ainda na figura 4.4A, podemos observar outra camisa (número 6) também confeccionada em borosilicato (também possuímos uma camisa idêntica confeccionada em quartzo), a qual é colocada dentro da solução a ser tratada. No interior dessa camisa é colocada a lâmpada de vapor de mercúrio para irradiação da solução catalítica. Em 7 pode ser observada a tampa a qual é acondicionada a camisa número 6 e, onde são acomodados os eletrodos no sistema fotoeletroquímico.

Na figura 4.4B, podemos observar o fotorreator montado, e na figura 4.4C temos todo o sistema utilizado nos experimentos de fotodegradação. O sistema é constituído pela câmara de irradiação confeccionada em madeira, um banho termostático, utilizado para o controle da temperatura e o fotorreator. Com esse sistema, o controle da temperatura se mostrou bastante eficiente, como será demonstrado através dos resultados apresentados a seguir.

4.2.1. Aplicação do fotorreator de borosilicato

No início, devido às dificuldades experimentais, optou-se pela utilização da circulação de água proveniente da torneira no controle da temperatura do processo de fotodegradação. Os resultados obtidos não foram os esperados, no entanto alguns detalhes merecem ser apresentados e discutidos. Na figura 4.5, apresentamos os espectros de absorção no UV-Vis das amostras provenientes de uma solução de fenossafranina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ fotodegradada, em função do tempo de irradiação para quatro concentrações diferentes de TiO_2 (0; 0,5; 1,0 e 1,5 g.L^{-1}).

Figura 4.5 - Degradação fotocatalítica da fenossafarina utilizando o fotorreator de borosilicato e controle de temperatura por circulação de água da torneira. $[\text{FEN}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

O controle da temperatura do sistema realizado pela circulação de água da torneira não se mostrou o mais adequado. A temperatura do sistema observada durante o processo de fotodegradação da fenossafranina (figura 4.5) apresentou uma variação dependente da água da torneira, ou seja, não conseguimos obter temperaturas reprodutíveis para o resfriamento do sistema.

Mesmo sabendo dos fatores cinéticos relacionados com a variação da temperatura, assumimos que, nos experimentos apresentados na figura 4.5, a temperatura variou igualmente do início ao fim do processo. Na figura 4.5 A temos o processo de fotodegradação da fenossafranina na ausência de TiO_2 , onde pudemos observar que, mesmo sem o catalisador, a molécula é degradada fotoquimicamente pela incidência UV. Nas figuras 4.5 B, C e D, são apresentadas as degradações fotocatalíticas da fenossafranina para 0,5; 1,0 e 1,5 g.L^{-1} de TiO_2 . A completa degradação da fenossafranina foi observada para as diferentes concentrações de TiO_2 em 240 minutos de incidência da irradiação, fato verificado pelo completo desaparecimento das bandas de absorção da molécula, principalmente na região do visível. Comparando as figuras 4.5 A, B, C e D constatamos que, o processo fotocatalítico é mais eficiente na degradação da fenossafranina, comparado com os processos fotoquímicos.

Na figura 4.6 apresentamos o decaimento da concentração de fenossafranina em função do tempo de irradiação para as 4 concentrações de TiO_2 apresentadas na figura 4.5.

Figura 4.6 - Decaimento da absorbância da solução de fenossafranina apresentada na figura 4.5, medida em 520 nm e em função do tempo de irradiação. Concentração inicial de $[FEN] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[TiO_2] = 0; 0,5; 1,0$ e $1,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Na figura 4.6, fica evidente a diferença nas velocidades de degradação da fenossafranina com e sem a presença do fotocatalisador. No entanto, a variação na concentração de TiO_2 parece não apresentar influência significativa na velocidade da reação, dentro da faixa investigada. Os resultados não foram comparados em termos de constante de velocidade em virtude da dificuldade em controlar a temperatura.

Para um melhor controle da temperatura durante o processo de fotodegradação, foi acoplado ao sistema fotocatalítico um banho termostático. Na figura 4.7, são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis de amostras provenientes da degradação de uma solução de fenossafranina $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em função do tempo de irradiação e na ausência e presença de TiO_2 $1,0 \text{ g.L}^{-1}$. A utilização do banho termostático se mostrou bastante eficiente no controle da

temperatura, a qual manteve-se em $25 \pm 1,5^\circ \text{C}$. Esses resultados mostram que a utilização do banho termostático permite o controle eficiente da temperatura.

Figura 4.7 - Degradação fotocatalítica da fenosafranina utilizando o fotorreator de borosilicato com banho termostático acoplado. $[\text{FEN}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Na figura 4.7A, temos a degradação da fenossafarina sem a presença de fotocatalisador. Assim como na figura 4.5A, podemos observar que mesmo sem a presença do TiO_2 , a molécula é degradada fotoquimicamente devido a incidência da radiação UV. Na figura 4.7B são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis da solução de fenossafarina e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 para os vários tempos de irradiação, onde é possível observar a completa degradação da molécula já em 240 minutos. Comparando as figuras 4.7 A e B, fica clara a diferença na velocidade de fotodegradação da fenossafarina na presença e ausência do TiO_2 . Na figura 4.8, temos a curva do decaimento da concentração de fenossafarina em função do tempo de irradiação, representada pela diminuição da absorbância da solução em 520 nm.

Figura 4.8 - Decaimento da absorbância da solução de fenossafarina apresentada na figura 4.7 medida em 520 nm, em função do tempo de irradiação. Concentração inicial de $[\text{FEN}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{TiO}_2] = 0$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Na figura 4.8, fica evidente a diferença nas velocidades de degradação da fenossafarina com e sem a presença do fotocatalisador. Como o fotorreator

apresentou bons resultados em relação ao processo de degradação fotocatalítica e controle de temperatura, foi o escolhido para ser utilizado no estudo dos processos de fotodegradação e fotoeletrodegradação dos corantes descritos na sequência desse trabalho. No capítulo seguinte, mostraremos a adaptação realizada no fotorreator para sua utilização nos processos fotoeletroquímicos e os resultados obtidos.

4.3. Referência bibliográfica

- ⁹¹ Lui G, Li X, Zhao J, Horikoshi S, Hikada H. Photooxidation mechanism of dye alizarin red in TiO₂ dispersions under visible illumination: an experimental and theoretical examination. J Mol Catal A – Chem (Amsterdam) 2000;153:221-229.

5. Degradação fotoeletroquímica de corantes

A adaptação do fotorreator de borosilicato para a utilização em processos de degradação fotoeletroquímica se mostrou um grande desafio, devido ao objetivo do nosso trabalho. Ou seja, necessitávamos de um reator que satisfizesse as seguintes necessidades: ser direcionado a obtenção de amostras para serem analisadas por espectroscopia Raman e eficiente no processo de fotocatalise e também fotoeletrocatalise. Na fotoeletrocatalise, foi necessário adaptar o fotorreator para que em seu interior fosse possível colocar de maneira adequada os eletrodos utilizados em sistemas eletroquímicos. Ou seja, no interior do fotorreator precisou-se ajustar, um filme de FTO-TiO₂ com área de 6 x 4 cm como eletrodo de trabalho, além de uma tela de platina de 3 x 6 cm como contra eletrodo, e do eletrodo de calomelano de referência.

Neste capítulo apresentamos os resultados da utilização do fotorreator de borosilicato, descrito no capítulo anterior, em processos fotoeletroquímicos de degradação de corantes. A combinação de processos eletroquímicos e fotoquímicos é uma abordagem que, nos últimos anos, tem se mostrado bastante promissora para a degradação de poluentes orgânicos. Nos chamados processos fotoeletrocatalíticos, aplica-se um potencial eletroquímico a um eletrodo sobre o qual encontra-se depositado o fotocatalisador. A utilização dessa abordagem permite uma separação mais eficiente das cargas geradas fotoquimicamente, aumentando o tempo de meia-vida dos pares *elétron-buraco*. No contexto das aplicações ambientais, alguns estudos já foram feitos visando a aplicação da tecnologia baseada nesses processos para a remediação ambiental de danos causados por corantes gerados por indústrias têxteis⁹². A combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico possibilita a geração de mais radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), os quais ficam adsorvidos na superfície do eletrodo. Essa combinação de processos tem mostrado um efeito sinérgico, onde as velocidades de degradação são até uma ordem de grandeza maior quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais⁹³.

O comportamento eletroquímico do sistema FTO-TiO₂ foi investigado por voltametria cíclica em solução de NaCl 0,25 mol.L⁻¹, na ausência de corantes. Na figura 5.1 é apresentado o voltamograma cíclico de uma solução aquosa de NaCl

0,25 mol.L⁻¹, obtido com velocidade de varredura de 50mV.s⁻¹. Na sua obtenção, foram utilizados como eletrodo de trabalho, o filme FTO/TiO₂, como contra eletrodo, uma tela de platina e como referência, um eletrodo de calomelano.

Figura 5.1 - Voltamograma cíclico de uma solução de NaCl 0,25 mol.L⁻¹ obtido com velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. Eletrodo de trabalho – filme de FTO/TiO₂. Contra eletrodo – tela de platina de 3x6 cm. Eletrodo de referência – eletrodo de calomelano.

No voltamograma cíclico apresentado Figura 5.1, podemos observar o início do processo referente a semi-reação de desprendimento de oxigênio ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) para potenciais acima de +1,3 V e para potenciais mais negativos que -0,45 V, o início do processo referente a semi-reação de desprendimento de hidrogênio ($2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Também é necessário levar em consideração a semi-reação de formação de gás cloro ($\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$), para potenciais anódicos acima +1,3 V, devido a alta concentração de NaCl utilizada nos experimentos⁹⁴. Estes

valores de potenciais foram considerados como parâmetros para a reprodução das condições de trabalho, devido a necessidade de testar o contato elétrico dos eletrodos antes de cada experimento de fotoeletrocatalise.

Apresentamos na sequência, resultados obtidos para o processo de fotoeletrocatalise dos corantes verde de Janus e alizarina vermelha S.

5.1. Degradação Fotoeletrocatalítica do verde de Janus sobre filmes de TiO_2

A degradação fotoeletroquímica pode ser considerada uma extensão dos processos de catálise heterogênea, apresentando vantagens em relação aos mesmos pela aplicação de potencial sobre o eletrodo no qual o fotocatalisador se encontra depositado. A aplicação de um potencial anódico externo pode contribuir significativamente com o processo de degradação, primeiro porque maximiza o processo de separação de cargas, coletando os elétrons foto-gerados, e, paralelamente, porque favorece o surgimento de outras espécies de elevado poder oxidante⁹⁵.

Para encontrar os potenciais adequados a serem utilizados nos processos de degradação fotoeletrocatalítica do corante verde de Janus, é muito importante compreender o comportamento do sistema FTO/ TiO_2 /NaCl na presença do corante. Como esse objetivo, na figura 5.2 é apresentado o voltamograma cíclico de uma solução de verde de Janus $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Na obtenção do voltamograma cíclico, foram utilizados como eletrodo de trabalho, o filme de FTO/ TiO_2 , como contra eletrodo, uma tela de platina e como referência, um eletrodo de calomelano.

Figura 5.2 - Voltamograma cíclico de uma solução de verde de Janus $5,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ e NaCl 0,25 mol.L⁻¹. Parâmetros experimentais: velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹; eletrodo de trabalho – filme de FTO/TiO₂; contra eletrodo – tela de platina de 3x6 cm; eletrodo de referência – eletrodo de calomelano.

Podemos observar no voltamograma apresentado na figura 5.2 que durante a varredura para potenciais positivos surge um pico de correntes catódicas para potenciais acima de 1,0 V. Esse pico deve estar relacionado a um processo de transferência de carga envolvendo o verde de Janus. Isso significa que existe uma janela de potenciais eletroquímicos compreendida entre os potenciais -0,2 V e +1,0 V, onde não ocorrem processos de transferência de carga. Sendo assim, qualquer potencial que se encontre nesse intervalo pode ser adotados para analisarmos o seu efeito na degradação fotoeletroquímica do verde de Janus. Os potenciais eletroquímicos escolhidos foram +0,5 e +1,0 V em relação ao eletrodo de calomelano.

Na figura 5.3 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras de verde de Janus fotodegradadas, sem a aplicação de potencial eletroquímico, sobre filmes de TiO_2 . As amostras foram coletadas em função do tempo de irradiação, a partir de uma solução de verde de Janus $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 5.3 - Espectros de absorção no UV-Vis das amostras de verde de Janus fotodegradadas, para os diferentes tempos de irradiação indicados na figura. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , sem a aplicação de potencial eletroquímico e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

A figura 5.3 mostra o comportamento do processo de degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 em meio de cloreto de sódio, o qual, envolve o decaimento da banda de absorção do corante em função do tempo de irradiação. Como a diminuição da banda de absorção em 590 nm é proporcional a degradação do corante nas condições apresentadas, obtemos 79,2% de descoloração com 480 minutos de irradiação.

Na figura 5.4 é apresentada a curva cinética da degradação fotocatalítica do verde de Janus em função do tempo de irradiação, avaliada pelo decaimento da banda de absorção com máximo em 590 nm. Na mesma figura, apresentamos ainda a curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de reação, a partir da qual foi possível obter a constante de velocidade para a degradação fotocatalítica do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 e na presença de íons cloreto.

Figura 5.4 - Decaimento da absorbância da solução do verde de Janus apresentada na figura 5.3, medida em 590 nm e em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 5.4 observamos que o processo de fotocatalise do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 na presença de NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ segue um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Sendo assim, da curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de irradiação obtivemos a constante de velocidade observada, com o valor de $2,83 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R = 0,997$) nas condições apresentadas.

Na figura 5.5 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras da fotoeletrodegradação do verde de Janus, aplicando um potencial eletroquímico de +0,5 V sobre filmes de TiO_2 , em relação ao eletrodo de calomelano. Essas amostras foram coletadas em função do tempo de irradiação, a partir de uma solução de verde de Janus $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 5.5 - Espectros de absorção no UV-Vis das amostras de verde de Janus fotoeletrodegradadas para os diferentes tempos de irradiação indicados na figura. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , $E = + 0,5 \text{ V}$ vs. calomelano e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

A figura 5.5 mostra o comportamento do processo de degradação fotoeletrocatalítica do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 em meio de cloreto de sódio e com a aplicação do potencial de + 0,5 V contra o eletrodo de calomelano. Como a diminuição da banda de absorção em 590 nm é proporcional degradação do corante nas condições apresentadas obtemos 87,6% de descoloração com 480 minutos de irradiação.

Na figura 5.6, é apresentada a curva cinética da degradação fotoeletrocatalítica do verde de Janus em função do tempo de irradiação, avaliada pelo decaimento da banda de absorção cujo máximo de absorção é em 590 nm. Na mesma figura, apresentamos ainda, a curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de reação, da qual foi possível obter a constante de velocidade para a fotoeletrodegradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 , na presença de íons cloreto e com um potencial aplicado de + 0,5 V contra eletrodo de calomelano.

Figura 5.6 - Decaimento da absorbância da solução do verde de Janus apresentada na figura 5.5, medida em 590 nm e em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , $E = + 0,5 \text{ V}$ vs. calomelano e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 5.6 observamos que o processo de fotoeletrocatalise do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 na presença de NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e com um potencial aplicado de + 0,5 V segue um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Sendo assim, da curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de

irradiação obtivemos a constante de velocidade observada, com o valor de $4,01 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R = 0,9887$) nas condições apresentadas.

Na figura 5.7, são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras de corante ao longo do processo de fotoeletrodegradação, aplicando um potencial eletroquímico de + 1,0 V sobre filmes de TiO_2 . Essas amostras foram coletadas em função do tempo de irradiação, a partir de uma solução de verde de Janus $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 5.7 - Espectros de absorção no UV-Vis das amostras de verde de Janus fotoeletrodegrada para os diferentes tempos de irradiação indicados na figura. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , $E = + 1,0 \text{ V}$ vs. calomelano e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

A figura 5.7 mostra o comportamento do processo de degradação fotoeletrocatalítica do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 em meio de cloreto de sódio e, com a aplicação de + 1,0 V contra o eletrodo de calomelano. Como a diminuição da banda de absorção em 590 nm é proporcional degradação do corante

nas condições apresentadas, obtemos 89,5% de descoloração com 480 minutos de irradiação.

Na figura 5.8 é apresentada a curva cinética da degradação fotoeletrocatalítica do verde de Janus, em função do tempo de reação, avaliada pelo decaimento da banda de absorção com máximo em 590 nm. Na mesma figura, apresentamos ainda, a curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de reação, da qual foi possível obter a constante de velocidade para a fotoeletrodegradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 , na presença de íons cloreto e com um potencial aplicado de + 1,0 V, contra eletrodo de calomelano.

Figura 5.8 - Decaimento da absorbância da solução do verde de Janus apresentada na figura 5.7, medida em 590 nm e em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , $E = +1,0 \text{ V}$ vs. calomelano e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 5.8, observamos que o processo de fotoeletrocatalise do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 na presença de NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e com um potencial aplicado de + 1,0 V, segue um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem.

Sendo assim, da curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de irradiação obtivemos a constante de velocidade observada, com o valor de $4,58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R = 0,9887$) nas condições apresentadas.

A comparação entre os processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos para a degradação do verde de Janus é apresentada na figura 5.9. As curvas foram plotadas na figura abaixo, a partir da absorbância da banda em 590 nm, medidas nas figuras 5.3, 5.5 e 5.7, em função do tempo de reação.

Figura 5.9 - Decaimento da absorbância da solução de verde de Janus para os processos de degradação fotocatalítica, sem aplicação de potencial eletroquímico, e fotoeletroquímico, com aplicação de + 0,5 e + 1,0 V vs eletrodo de calomelano. Condições experimentais: $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 5.9, podemos observar certa tendência dos processos fotoeletrocatalíticos serem mais eficientes na remoção da coloração da solução do verde de Janus, quando comparados ao processo fotocatalítico, como esperado. Na tabela abaixo comparamos as porcentagens de degradação e as constantes de velocidades observadas para os casos apresentados anteriormente.

Tabela 5.1 – Resumo dos resultados dos processos de degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO₂ em diferentes potenciais aplicados.

E (V vs. Calomelano)	k _{obs} (min ⁻¹)	% descoloração
0	2,83 x 10 ⁻³	79,2
0,5	4,01 x 10 ⁻³	87,6
1,0	4,58 x 10 ⁻³	89,5

Analisando os valores apresentados na tabela 5.1, constatamos que, tanto as porcentagens de descoloração como as constantes de velocidade observadas para os processos fotoeletrocatalíticos apresentaram valores superiores aos obtidos no processo fotocatalítico, nas condições apresentadas.

5.2. Degradação Fotoeletrocatalítica da alizarina vermelha sobre filmes de TiO₂

Para encontrar os potenciais adequados a serem utilizados nos processos de degradação fotoeletrocatalítica do corante alizarina vermelha, é muito importante compreender o comportamento do sistema FTO/TiO₂/NaCl na presença desse corante. Como esse objetivo, na figura 5.10 é apresentado o voltamograma cíclico de uma solução de alizarina vermelha 5,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹ em NaCl 0,25 mol.L⁻¹. Na obtenção do voltamograma cíclico, foram utilizados como eletrodo de trabalho, o filme FTO/TiO₂, como contra eletrodo, uma tela de platina e como referência, um eletrodo de calomelano.

Figura 5.10 - Voltamograma cíclico de uma solução de alizarina vermelha $5,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ e NaCl 0,25 mol.L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. Eletrodo de trabalho – filme de FTO/TiO₂. Contra eletrodo – tela de platina de 3x6 cm. Eletrodo de referência – eletrodo de calomelano.

Na Figura 5.10, podemos observar que não ocorrem processos de transferência de carga para a molécula de alizarina, como observado para o verde de Janus. O voltamograma cíclico apresentado na figura 5.10 é semelhante ao apresentado na figura 5.1, ou seja, sem a presença do corante. Isso significa que existe uma janela eletroquímica, que vai de - 0,2 V até + 1,3 V em relação ao eletrodo de calomelano, no qual não ocorrem processos de transferência de carga e, que podem ser adotados para analisarmos o efeito do potencial na degradação fotoeletroquímica da alizarina vermelha. Sendo assim, os potenciais eletroquímicos escolhidos para serem avaliados foram + 0,5 e + 1,0 V em relação ao eletrodo de calomelano, assim como para o verde de Janus.

Na figura 5.11 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras alizarina vermelha fotodegradadas sobre filmes de TiO₂, sem a aplicação de potencial eletroquímico. As amostras foram coletadas em função do tempo de

irradiação, a partir de uma solução de alizarina vermelha [AVS] = $5,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ e NaCl 0,25 mol.L⁻¹.

Figura 5.11 – Espectros de absorção no UV-Vis das amostras de alizarina vermelha fotodegradada, para os diferentes tempos de irradiação indicados na figura. Condições experimentais: [AVS] = $5,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, [NaCl] = 0,25 mol.L⁻¹, filme de TiO₂ de 24 cm², sem a aplicação de potencial eletroquímico e T $\cong$ 25°C.

A figura 5.11 mostra que o comportamento do processo de degradação da alizarina vermelha sobre filmes de TiO₂ em meio de cloreto de sódio envolve o decaimento da banda de absorção do corante em função do tempo de irradiação. Como a diminuição da banda de absorção em 257 nm é proporcional degradação do corante, nas condições apresentadas, obtivemos 92,3% de descoloração com 480 min de irradiação.

Na figura 5.12 é apresentada a curva cinética da degradação fotocatalítica da alizarina vermelha em função do tempo de irradiação, avaliada pelo decaimento da banda de absorção com máximo em 257 nm. Na mesma figura também apresentamos a curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de

reação, da qual foi possível obter a constante de velocidade para a degradação fotocatalítica da alizarina vermelha sobre filmes de TiO_2 na presença de íons cloreto.

Figura 5.12 - Decaimento da absorbância da solução de alizarina vermelha apresentada na figura 5.11, medida em 257 nm e em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[\text{AVS}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 5.12 observamos que o processo de fotocatalise da alizarina vermelha sobre filmes de TiO_2 , na presença de NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ segue um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Sendo assim, da curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de irradiação obtivemos a constante de velocidade observada, com o valor de $9,95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R = 0,9985$) nas condições apresentadas.

Na figura 5.13 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras provenientes da fotoeletrodegradação da alizarina vermelha, aplicando um potencial eletroquímico de $+ 0,5 \text{ V}$ sobre filmes de TiO_2 , em relação ao eletrodo de calomelano. Essas amostras foram coletadas em função do tempo de irradiação, a partir de uma solução alizarina vermelha $[\text{AVS}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 5.13 - Espectros de absorção no UV-Vis das amostras de alizarina vermelha fotoeletrodegrada, para os diferentes tempos de irradiação indicados na figura. Condições experimentais: $[AVS] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[NaCl] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , $E = + 0,5 \text{ V}$ vs. calomelano e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

A figura 5.13 mostra o comportamento do processo de degradação fotoeletrocatalítica da alizarina vermelha sobre filmes de TiO_2 em meio de cloreto de sódio e com a aplicação de $+ 0,5 \text{ V}$. Como a diminuição da banda de absorção em 257 nm é proporcional degradação do corante nas condições apresentadas, obtemos uma porcentagem de descoloração do corante de $94,2 \%$ com 480 minutos de irradiação.

Na figura 5.14 é apresentada a curva cinética da degradação fotoeletrocatalítica da alizarina vermelha em função do tempo de reação, avaliada pelo decaimento da banda de absorção centrada em 257 nm . Na mesma figura, também apresentamos a curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de reação, da qual foi possível obter a constante de velocidade para a

fotoeletrodegradação da alizarina vermelha sobre filmes de TiO_2 , na presença de íons cloreto e com um potencial aplicado de + 0,5 V contra eletrodo de calomelano.

Figura 5.14 - Decaimento da absorbância da solução de alizarina vermelha apresentada na figura 5.13 medida em 257 nm em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[\text{AVS}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , $E = + 0,5 \text{ V}$ vs. calomelano e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 5.14 observamos que o processo de fotoeletrocatalise da alizarina vermelha sobre filmes de TiO_2 , na presença de NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e com um potencial aplicado de +0,5 V segue um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Sendo assim, da curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de irradiação obtivemos a constante de velocidade observada, com o valor de $10,16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R = 0,9928$) nas condições apresentadas.

Na figura 5.15, são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras de corante fotodegradadas aplicando um potencial eletroquímico de + 1,0 V sobre filmes de TiO_2 , em relação ao eletrodo de calomelano. Essas amostras

foram coletadas em função do tempo de irradiação, a partir de uma solução de alizarina vermelha $[AVS] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 5.15 - Espectros de absorção no UV-Vis das amostras de alizarina vermelha fotoeletrodegrada, para os diferentes tempos de irradiação indicados na figura. Condições experimentais: $[AVS] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , $E = +1,0 \text{ V}$ vs. calomelano e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

A figura 5.15 mostra o comportamento do processo de degradação fotoeletrocatalítica da alizarina vermelha sobre filmes de TiO_2 em meio de cloreto de sódio e com a aplicação de $+1,0 \text{ V}$ contra o eletrodo de calomelano. Como a diminuição da banda de absorção em 257 nm é proporcional degradação do corante nas condições apresentadas, obtemos 92,3% de descoloração com 480 min de irradiação.

Na figura 5.16 é apresentada a curva cinética da degradação fotoeletrocatalítica da alizarina vermelha em função do tempo de reação, avaliada pelo decaimento da banda de absorção cujo máximo de absorção é centrado em 257 nm . Na mesma figura, também apresentamos a curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de reação, da qual foi possível obter a constante

de velocidade para a fotoeletrodegradação da alizarina vermelha sobre filmes de TiO_2 na presença de íons cloreto e com um potencial aplicado de + 1,0 V contra eletrodo de calomelano.

Figura 5.16 - Decaimento da absorbância da solução de alizarina vermelha apresentada na figura 5.15 medida em 257 nm, em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[\text{AVS}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , $E = + 1,0 \text{ V}$ vs. calomelano e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 5.16, observamos que o processo de fotoeletrocatalise da alizarina vermelha sobre filmes de TiO_2 , na presença de NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e com um potencial aplicado de +1,0 V, segue um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Sendo assim, da curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de irradiação obtivemos a constante de velocidade observada, com valor foi de $12,32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R = 0,9960$) nas condições apresentadas.

A comparação entre os processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos para a degradação da alizarina vermelha é apresentada na figura 5.17. As curvas foram

plotadas na figura abaixo, a partir da absorbância da banda em 257 nm, medidas nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13, em função do tempo de reação.

Figura 5.17 - Decaimento da absorbância da solução de alizarina vermelha para os processos de degradação fotoquímica, sem aplicação de potencial eletroquímico, e fotoeletroquímico, com aplicação de +0,5 e +1,0 V vs eletrodo de calomelano. Condições experimentais: $[AVS] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 , e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Diferentemente do comportamento observado no caso do corante verde de Janus, nas curvas apresentadas na figura 5.17, fica difícil identificar os efeitos relacionados ao potencial aplicado na degradação da alizarina vermelha. Na tabela a 5.2 são apresentadas as porcentagens de degradação e as constantes de velocidades observadas para os casos apresentados anteriormente.

Analisando os valores apresentados na tabela 5.2, constatamos que as constantes de velocidade observadas para os processos fotoeletrocatalíticos de degradação da alizarina vermelha apresentaram valores superiores aos obtidos do processo fotocatalítico, nas condições apresentadas. Já, quando analisamos em

termos de porcentagem de degradação, essa tendência não é observada, pois os valores encontrados nos diferentes casos são muito próximos.

Tabela 5.2 - Resumo dos resultados obtidos nos processos de degradação da alizarina vermelha S sobre filmes de TiO₂ em diferentes potenciais aplicados.

E (V vs. Calomelano)	K _{obs} (min ⁻¹)	% descoloração
0	9,95 x 10 ⁻³	92,3
0,5	10,16 x 10 ⁻³	94,2
1,0	12,32 x 10 ⁻³	92,3

Em síntese, o comportamento da degradação dos corantes em relação ao potencial aplicado foi diferente para os dois casos estudados. No caso do verde de Janus, a fotoeletrocatalise se mostrou mais eficiente tanto na velocidade, quanto na porcentagem de degradação. Já, no caso da alizarina vermelha, foi observada uma pequena vantagem na utilização da fotoeletrocatalise somente em relação às velocidades de degradação, sendo que as porcentagens de descoloração obtidas foram muito parecidas para a fotodegradação e fotoeletrodegradação do corante.

A seguir, apresentaremos um estudo do processo de adsorção dos corantes verde de Janus e alizarina vermelha em TiO₂, o qual, poderá servir de base para uma possível explicação dos diferentes comportamentos observados no estudo da degradação fotoeletroquímica desses corantes.

5.3. Estudo espectroscópico da adsorção de corantes em TiO₂

5.3.1. Caracterização vibracional da adsorção do verde de Janus em TiO₂

Apresentamos a seguir uma atribuição tentativa dos principais modos vibracionais do corante verde de Janus, baseada na comparação com as moléculas de azobenzeno e fenazina, cujas fórmulas estruturais são representadas a seguir.

Figura 5.18 - Fórmulas estruturais do azobenzeno e da fenazina.

A tabela 5.3 apresenta os principais modos vibracionais do azobenzeno e da fenazina obtidos da literatura e do verde de Janus, bem como sua atribuição tentativa obtida por comparação.

Tabela 5.3 - Modos normais de vibração (em cm^{-1}) observados nos espectros Raman da fenazina, do azobenzeno e do verde de Janus, e atribuição tentativa dos modos vibracionais para o verde de Janus.

Fenazina⁹⁶ $\lambda_0 = 530,9 \text{ nm}$ (cm^{-1})	Azobenzeno^{97,98} $\lambda_0 = 1064,0 \text{ nm}$ (cm^{-1})	Verde de Janus $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ (cm^{-1})	Atribuição
	525		
608	---	604	fenazina
	632		
		681	fenazina ou azo
732			
	1000		
1010			
---	---	1093	fenazina ou azo
1124			
---	1146	1133	estiramento CN azo
1154			
---	1183	1186	azobenzeno
1208	---	1199	fenazina
1278		1305	fenazina
	1315		
1403		1348	fenazina
1416			
---	1440	1466	estiramento $-\text{N}=\text{N}-$ (azo)
	1471		
1476			
---	1491	1492	estiramento ϕ -NN
1553	---	1563	anel benzênico (fenazina)
---	1590	1596	azobenzeno
1601			
1620	---	1630	fenazina

A figura 5.19 apresenta os espectros Raman do verde de Janus sólido e adsorvido sobre superfície de TiO_2 .

Figura 5.19 - Espectros Raman do verde de Janus sólido e adsorvido sobre os filmes de TiO_2 em duas radiações incidentes diferentes ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 632,8 e 514,5 nm).

Para ambos os comprimentos de onda de excitação, os espectros Raman do verde de Janus antes e depois da adsorção sobre o TiO_2 são bastante parecidos, indicando uma fraca interação entre o corante e o semiconductor. A figura 5.19 também ilustra claramente o efeito Raman ressonante para o verde de Janus: as bandas mais intensas em 1182 e 1199 cm^{-1} , observadas no espectro Raman ressonante ($\lambda_{\text{exc.}}$ = 632,8 nm) podem ser atribuídas ao grupamento fenazínico da molécula. Na região de baixa frequência, dois modos vibracionais aparecem em 603 e 681 cm^{-1} na condição de ressonância: esses modos também podem ser atribuídos a vibrações envolvendo o anel fenazínico. Na figura 5.19 também pode ser observado que os modos em 1465 e 1491 cm^{-1} , característicos da ligação azo,

apresentam uma pequena intensificação nos espectros obtidos em 632,8 nm. Podemos concluir que esses modos são relacionados ao grupo cromóforo da molécula responsável pela absorção na região de 600 nm.

A seguir mostraremos que através da espectroscopia Raman, podemos identificar alguns dos intermediários formados pela incidência da radiação ultravioleta sobre as moléculas de corante adsorvidas sobre a superfície do TiO_2 . Os espectros Raman apresentados na figura 5.20 foram obtidos dos filmes contendo verde de Janus adsorvido, em função do tempo de incidência de radiação ultravioleta.

Figura 5.20 - Fotodegradação do verde de Janus sobre filme de Ag/TiO_2 acompanhado por espectroscopia Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).

Pequenas modificações estruturais podem ser constatadas a partir de 15 minutos de exposição à radiação UV, como o aparecimento das bandas em 314 e 360 cm^{-1} e o aumento da intensidade relativa da banda em 604 cm^{-1} . Entretanto, é a

partir de 45 minutos que as alterações mais significativas começam a ser observadas. Após 60 minutos de irradiação podemos perceber as principais alterações no espectro vibracional devido à formação de produtos intermediários: desaparecimento dos modos em 1093, 1133, 1466 e 1492 cm^{-1} , ambos característicos da ligação azo. Além disso, observamos o surgimento de bandas intensas em 604, 360 e 314 cm^{-1} , características de um intermediário de fotodegradação do verde de Janus.

5.3.2. Caracterização vibracional da adsorção do alizarina em TiO_2

Inicialmente, apresentaremos um estudo espectroscópico mais detalhado da adsorção da alizarina em TiO_2 . A molécula de alizarina é um corante de bastante interesse, pois, entre outras razões, possui, em sua estrutura, grupos OH capazes de formar ligações covalentes com o TiO_2 ⁹⁹. Em seguida, apresentaremos uma continuação desse estudo para a molécula de alizarina vermelha.

A Figura 5.21 mostra os espectros Raman da alizarina sólida e adsorvida sobre filme de TiO_2 para as radiações excitantes de 514,5 e 632,8 nm.

Figura 5.21 - Espectros Raman da alizarina sólida e adsorvida sobre TiO_2 em duas radiações incidentes ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8$ e $514,5$ nm).

Diferenças entre os espectros obtidos nas diferentes radiações excitantes (em termos de intensidades relativas) podem ser atribuídas ao efeito Raman ressonante. Através da comparação entre as intensidades relativas dos modos do TiO_2 (517 e 601 cm^{-1}) e do corante, pode-se dizer que espectro da alizarina em $\lambda_{\text{exc.}} = 514,5$ nm é significativamente mais intenso do que aquele obtido em $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8$ nm, devido ao efeito Raman ressonante.

Comparando-se o espectro da alizarina sólida e seu espectro quanto adsorvida em TiO_2 podemos concluir que existe uma interação bastante significativa entre o corante e o material semiconductor. Nesse caso a interação foi responsável por uma supressão da fluorescência observada no sólido. Essa interação observada entre a alizarina e o TiO_2 pode ser melhor analisada nos espectros apresentados na Figura 5.22 para a radiação excitante de 1064 nm, já que nessa radiação, a molécula do corante sólido não apresenta fluorescência.

Figura 5.22 - Espectros FT-Raman da alizarina sólida e adsorvida sobre TiO_2 em $\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$.

As regiões de alta e baixa energia são apresentadas de maneira separada na Figura 5.22 uma vez que a intensidade das bandas da alizarina são bastante inferiores àsquelas do TiO_2 (ou seja, se os espectros fossem apresentados na mesma escala não seria possível observar adequadamente as bandas da alizarina).

O espectro FT-Raman da alizarina sólida, obtido com radiação excitante na região do infravermelho ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$), mostra os modos vibracionais característicos dessa molécula, uma vez que nesse caso não ocorre o comportamento fluorescente observado para os espectros Raman obtidos com excitação na região do visível. Dessa maneira, podemos analisar em maiores detalhes a natureza da interação entre o corante e o TiO_2 .

Observa-se na figura 5.22 que o espectro vibracional da alizarina altera-se de maneira significativa devido à sua interação com os filmes de TiO_2 . Tais alterações são consistentes com um processo de quimissorção. As principais diferenças observadas foram o aparecimento de três bandas em 1299, 1325 e 1353 cm^{-1} , as alterações de intensidades relativas observadas para as bandas em 1453 e 1462

cm^{-1} e uma grande diferença na região entre 1500 e 1700 cm^{-1} . A seguir serão apresentadas atribuições tentativas das principais bandas citadas acima.

Tabela 5.4 - Atribuições tentativas para os principais modos normais de vibração (em cm^{-1}) observados nos espectros Raman da alizarina e do complexo alizarina- TiO_2 ⁹⁹.

Número de onda (cm^{-1})		Atribuição
Alizarina	Alizarina- TiO_2	
1161	1158	$\nu \text{ C} - \text{C} / \beta \text{ C} - \text{H}$
1191	1187	$\nu \text{ C} - \text{C} / \beta \text{ C} - \text{H}$
1217	1211	$\beta \text{ C} - \text{H}$
1301	1299	$\nu \text{ C-O} + \nu \text{ C-C}$
-	1325	$\nu \text{ C-O} + \nu \text{ C-C}$
-	1353	$\nu \text{ C-O} + \nu \text{ C-C}$
1454	1453	$\beta \text{ C} - \text{OH}$
1478	1462	$\nu \text{ C} - \text{C} / \beta \text{ C} - \text{H}$
-	1539	$\nu \text{ C} - \text{C}$
1569	1570	$\nu \text{ C-C}$
1588	1593	$\nu \text{ C-C}$
1634	1630	$\nu \text{ C=O}$
1659	1650	$\nu \text{ C=O}$

β - deformação angular no plano; γ - deformação angular fora do plano; ν - estiramento.

Como pode ser observado na Tabela 5.4, os principais modos vibracionais que sofrem alterações devido à interação ao TiO_2 são aqueles relacionados aos grupos OH (1454 cm^{-1} , 1301 cm^{-1}). Esses resultados sugerem que, a alizarina estaria ligada ao covalentemente ao TiO_2 através dos grupos OH da molécula, conforme proposto no esquema abaixo.⁹⁹

Figura 5.23. Representação esquemática da interação entre a alizarina e o TiO_2 .

Essas diferenças observadas no espectro Raman da alizarina causadas pelo processo de adsorção podem, a princípio, ser atribuídas à formação de uma ligação química covalente entre os dois grupos OH da molécula de alizarina e o TiO_2 , de acordo com o modelo proposto por Lopnow e colaboradores.⁹⁹

5.3.3. Caracterização vibracional da adsorção da alizarina vermelha S em TiO_2

São apresentados na figura 5.24 os espectros Raman e infravermelho da alizarina vermelha. Uma característica importante dessa molécula é a fluorescência característica apresentada, o que dificultou a obtenção dos espectros Raman para sua caracterização. Devido a esse fator, além do espectro Raman demonstrando a fluorescência da molécula, apresentamos o espectro Raman da alizarina vermelha adsorvida sobre a superfície de prata. Sabe-se que algumas superfícies metálicas apresentam como característica suprimir a fluorescência apresentada por determinadas moléculas, além do fato de alguns metais, como é o caso da prata, apresentarem um efeito de intensificação do espalhamento Raman, mais conhecido como SERS (*Surface-enhancement Raman Scattering*).^{100,101,102}

Figura 5.24 - Espectros Raman, SERS ($\lambda_{\text{exc.}} = 632.8 \text{ nm}$) e Infravermelho da molécula de AVS.

Na figura 5.24, podemos observar que a molécula de alizarina vermelha apresenta uma fluorescência característica quando excitada com o laser na região do vermelho ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$). Isso se torna um inconveniente, pois, para analisarmos os produtos formados nos processos de fotodegradação teremos que utilizar a técnica SERS para podermos obter os espectros Raman desejados. O efeito SERS tem como uma de suas características, apresentar fatores de intensificação diferentes dependendo da molécula adsorvida¹⁰⁰. Tal característica pode ser aproveitada para estudar individualmente o produto formado que apresente a maior intensificação SERS.

Na tabela 5.5, são apresentadas as atribuições para os principais modos vibracionais da molécula de alizarina vermelha¹⁰³.

Tabela 5.5 - Atribuição vibracional da molécula de alizarina vermelha S.

Infravermelho	SERS	Atribuições ¹⁰³
592	567	
619		
641	640	
714		
833		
869		
1018		
1042		
1067	1070	Estiramento simétrico SO ₃
1119		
1159	1163	Estiramento assimétrico SO ₃
1198		C-C-C
1229		Estiramento ([RSO ₃ ⁻][H ₃ O ⁺])
1264	1258	Estiramento 1-CO
1290		Estiramento 2-CO
1331	1327	Deformação OH
1346		
1402		
1445	1449	Estiramento aromático C=C
1458	1473	
1591		Estiramento aromático C=C
1636		Estiramento 9-C=O
1663		Estiramento 10-C=O

Devido a algumas particularidades da molécula, apresentaremos alguns resultados da adsorção da alizarina vermelha sobre o TiO₂ realizados através de espectroscopia de absorção no infravermelho e não Raman, como demonstrado para a alizarina.

O estudo da adsorção da alizarina vermelha sobre o fotocatalisador (TiO_2), foi realizado pela comparação entre os espectros de absorção no infravermelho da molécula livre e adsorvida sobre o TiO_2 , como mostra a figura 5.25.

Figura 5.25 - Espectros Infravermelho da molécula de alizarina vermelha sólida e adsorvida sobre TiO_2 .

Na figura 5.25 podemos observar o desaparecimento de algumas bandas inicialmente presentes no espectro da molécula livre em relação à adsorvida sobre o TiO_2 , como é o caso da banda em 1119 cm^{-1} . Outras bandas que deixam de ser observadas no espectro da alizarina vermelha adsorvida sobre TiO_2 são: a banda em 1229 cm^{-1} , atribuída na tabela 5.5 ao estiramento $[\text{RSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]$, a banda em 1331 cm^{-1} , a qual foi atribuída à deformação OH e da banda em 1663 cm^{-1} , atribuída ao estiramento 10-C=O . Observamos também na figura 5.25 o aparecimento de novas bandas no espectro da molécula de corante adsorvida em TiO_2 em 1180, 1385 e 1526 cm^{-1} .

De acordo com os resultados apresentados no item anterior, que corroboram o modelo proposto por Shoute e Loppnow⁹⁹, a adsorção da alizarina em superfície de TiO_2 pode, a princípio, ser atribuída à formação de uma ligação química

covalente entre os dois grupos OH da molécula e o TiO_2 . No entanto, as modificações do espectro vibracional da alizarina vermelha adsorvidas em TiO_2 são muito acentuadas, e podemos também observar mudanças em bandas atribuídas ao grupo RSO_3^- , o qual não está presente na molécula de alizarina. Portanto, essas alterações nos espectros de absorção no infravermelho, observadas pela adsorção de alizarina vermelha em TiO_2 , sugerem uma adsorção diferente da proposta para a molécula de alizarina. Devido ao fato das modificações espectrais observadas estarem envolvendo também os modos relacionados ao grupo SO_3^- , podemos assumir que a adsorção das moléculas de alizarina vermelha ocorra tanto pelos grupos OH quanto pelo SO_3^- da molécula.

A seguir será apresentado um estudo inicial do processo de fotodegradação da alizarina vermelha mediado por TiO_2 baseado em espectroscopia de absorção no infravermelho. Na figura 5.26, são apresentados os espectros de absorção no infravermelho da molécula de alizarina antes de ser submetida ao processo de fotodegradação e após 5 e 8 horas de irradiação UV.

Figura 5.26 - Espectros no infravermelho da molécula de alizarina vermelha antes da fotodegradação e após 5 e 8 horas de irradiação UV.

Na figura 5.26, podemos observar o desaparecimento de várias bandas características da molécula de alizarina vermelha, relacionado ao processo de fotodegradação em TiO_2 , como é o caso das bandas em 592, 641, 714, 1018, 1119, 1346 e 1458 cm^{-1} . Na tabela abaixo, são apresentadas as bandas que desapareceram devido ao processo de fotocatalise e as atribuições tentativa.

Tabela 5.6 - Atribuição vibracional das bandas que deixam de ser observadas nos espectros de absorção no infravermelho da alizarina vermelha S devido ao processo de fotodegradação.

Infravermelho	Atribuições ¹⁰³
1067	Estiramento simétrico SO_3
1229	Estiramento ($[\text{RSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]$)
1264	Estiramento 1-CO
1290	Estiramento 2-CO
1331	Deformação OH
1445	Estiramento aromático C=C
1591	Estiramento aromático C=C
1663	Estiramento 10-C=O

Na tabela 5.6 podemos observar que o processo de fotodegradação da alizarina vermelha promove modificações em praticamente todos os grupamentos dessa molécula. Além do desaparecimento de alguns modos vibracionais, observamos na figura 5.26 o aparecimento de algumas bandas no espectro da molécula de alizarina vermelha fotodegradada em 966, 1167 e 1712 cm^{-1} . Segundo Liu e colaboradores,¹⁰⁴ o aparecimento de uma banda na região de 1712 cm^{-1} , pode ser atribuída a grupos C=O, observados devido à formação de ácidos carboxílicos, aldeídos ou cetonas. Através de resultados de GC-MS, os autores verificaram a presença de ácido fitálico e assim atribuíram a banda em 1720 cm^{-1} ao mesmo. Como nossos resultados corroboram os apresentados no estudo citado, podemos em um primeiro momento, propor a molécula de ácido fitálico como um dos intermediários da reação de fotodegradação da alizarina vermelha mediada por TiO_2 .

5.4. Referências Bibliográficas

- ⁹² (a) Zaroni MVB, Sene JJ, Anderson MA. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. *J Photoch Photobio A (Lausanne)* 2003;157:55-63. (b) Pelegrini R, Zamora PP, de Andrade AR, Reyes J, Duran N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Appl Catal B-Environ (Amsterdam)* 1999;22:83-90. (c) Luo J, Hepel M. Photoelectrochemical degradation of naphthol blue Black diazo dye on WO₃ film electrode. *Electrochim Acta (Oxford)* 2001;46:2913-2922.
- ⁹³ Bertazzoli R, Pelegrini RT. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Quím Nova (São Paulo)* 2002;25:477-482.
- ⁹⁴ Macedo LC. Degradação fotoeletrocatalítica de um azocorante sintético utilizado na indústria do couro sobre ITO/TiO₂ [Dissertação]. Londrina: Departamento de Química de Universidade Estadual de Londrina; 2005.
- ⁹⁵ Kamat PV, Photoinduced transformations in semiconductor-metal nanocomposite assemblies. *Pure Appl Chem (Triangle Park)* 2002;74:1693-1706.
- ⁹⁶ Li WH, Li XY, Yu NT. Surface-enhanced hyper-Raman scattering and surface-enhanced Raman scattering studies of electroreduction of phenazine on silver electrode. *Chem Phys Lett (Amsterdam)* 2000;327:153-161.
- ⁹⁷ do Nascimento GM, Constantino VRL, Temperini MLA. Spectroscopy characterization of doped poly(benzidine) and its nanocomposite with cationic clay. *J Phys Chem B (Washington)* 2004;108:5564-5571.
- ⁹⁸ Nowak AM, McCreery RL. Characterization of carbon/nitroazobenzene/titanium molecular electronic junctions with photoelectron and Raman spectroscopy. *Anal Chem (Washington)* 2004;76:1089-1097.
- ⁹⁹ Shoute LCT, Loppnow GR. Excited-state dynamics of alizarin-sensitized TiO₂ nanoparticles from resonance Raman spectroscopy. *J Chem Phys (Melville)* 2002;117:842-850.
- ¹⁰⁰ Aroca R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd;2006.
- ¹⁰¹ Kneipp K, Kneipp H, Itzan I, Dasari RR, Feld MS. Ultrasensitive chemical analysis by Raman spectroscopy. *Chem Rev (Washington)* 1999;99:2957-2976.

- ¹⁰² Sant'Ana AC, Corio P, Temperini MLA. The SERS effect in trace analysis: The role of nanostructured surfaces. *Quim Nova* (São Paulo) 2006;29:805-810.
- ¹⁰³ Moriguchi T, Yano K, Nakagawa S, Kaji F. Elucidation of adsorption mechanism of bone-staining agent alizarin red S on hydroxyapatite by FT-IR microspectroscopy. *J Colloid Interf Sci* (San Diego) 2003;260:19-25.
- ¹⁰⁴ Liu G, Wu T, Zhao J, Hidaka H, Serpone N. Photoassisted degradation of dye pollutants. 8. Irreversible degradation of alizarin red under visible light radiation in air-equilibrated aqueous TiO₂ dispersions. *Environ Sci Technol* (Washington) 1999;33:2081-2087.

6. Estudo da degradação do corante verde de Janus

6.1. Degradação fotoquímica do verde de Janus

O processo de degradação fotoquímica, também conhecido como fotólise direta, pode ser descrito como a degradação de uma espécie química resultando da incidência direta de radiação eletromagnética. Na figura 6.1 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis de uma solução de verde de Janus $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de irradiação, sem a utilização de um fotocatalisador, ou seja, pela incidência direta de radiação UV sobre a solução do corante. O objetivo desse estudo é compreender melhor o comportamento das moléculas de verde de Janus expostas à radiação UV, para em seguida analisar o efeito do processo fotocatalítico. A degradação fotolítica do verde de Janus foi realizada nas mesmas condições da degradação fotocatalítica, cujos resultados serão apresentados em seguida.

Figura 6.1 - Espectros de absorção no UV-Vis para os diferentes tempos de irradiação indicados na figura. Condições experimentais: $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $T \cong 25^{\circ}\text{C}$.

Como podemos observar na figura 6.1, as moléculas de verde de Janus são degradadas fotoquimicamente mesmo sem a presença de um fotocatalisador. Nas condições apresentadas, podemos dizer que o processo fotolítico de quebra da molécula do corante é relativamente lento. Através da comparação das absorbâncias do corante para a banda em 596 nm, nos tempos de zero e oito horas de irradiação, chegamos a uma porcentagem de degradação fotoquímica do verde de Janus de 30%. Como veremos nos resultados apresentados na sequência, essa porcentagem observada para a degradação fotoquímica do verde de Janus é bem inferior àquela observada para os processos fotocatalíticos da degradação do verde de Janus na presença do TiO_2 .

6.2. Degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO_2

Vários trabalhos vêm sendo descritos na literatura sobre os processos de fotodegradação mediados pelo TiO_2 , sendo que, grande parte desses trabalhos, reportam apenas uma comparação entre o comportamento fotocatalítico das várias classes de corantes^{105,106,107}. Outra parcela grande de trabalhos encontrados na literatura descreve o desenvolvimento dos catalisadores, cujo objetivo principal, é o de melhorar sua eficiência nos processos fotocatalíticos^{108,109,110}. Não tão comuns na literatura, são os trabalhos relacionados a estudos dos mecanismos reacionais envolvidos nos processos de degradação de moléculas orgânicas, como a identificação de produtos e intermediários de degradação. Isso possivelmente se deve a complexidade desse tipo de sistema¹¹¹.

A figura 6.2 apresenta os espectros de absorção no UV-Vis das amostras de corante na presença do semicondutor TiO_2 ao longo do processo de fotocatalise. Essas amostras foram coletadas em função do tempo de irradiação UV de uma solução de verde de Janus $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ contendo $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .

Figura 6.2 - Espectros de absorção no UV-Vis para diferentes tempos de irradiação indicados na figura. Condições experimentais: $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[TiO_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Os espectros apresentados na figura 6.2 mostram que após cerca de 3 horas de degradação, a solução praticamente não apresenta bandas de absorção na região do visível, ou seja, praticamente toda a coloração da solução foi eliminada pelo processo fotocatalítico (98,8%). No entanto, é preciso destacar que as moléculas de verde de Janus foram transformadas, de maneira praticamente completa, em outra espécie química depois de 20 minutos de reação, fato indicado pelo desaparecimento da banda de absorção característica do corante em 602 nm. Esses resultados sugerem que as primeiras etapas do processo fotocatalítico envolvem a formação de um novo composto, caracterizada pelo surgimento de uma banda de absorção em 551 nm. Nas etapas seguintes do processo fotocatalítico observamos a degradação desse produto intermediário, conforme sugerido pelo progressivo desaparecimento de sua banda característica centrada em 551 nm.

Na figura 6.3, apresentamos a curva da degradação fotocatalítica do verde de Janus em função do tempo de reação. Sua degradação pode ser avaliada pelo decaimento da banda de absorção em 602 nm.

Figura 6.3 - Decaimento da absorbância da solução de VJ apresentada na figura 6.2 medida em 602 nm, em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[TiO_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

A partir das absorbâncias medidas em 602 nm nos espectros apresentados na figura 6.2 construímos um gráfico do decaimento da concentração do verde de Janus em função do tempo de irradiação. Com os dados obtidos e apresentados na figura 6.3 não foi possível ajustar uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem, como o esperado para esse tipo de processo. Esse comportamento pode ser atribuído ao aparecimento da banda de absorção eletrônica em 551 nm, relacionada a um possível intermediário dessa degradação observado a partir de 20 minutos de reação. O espectro de absorção desse composto intermediário pode estar interferindo na análise cinética da degradação fotocatalítica do verde de Janus nas condições apresentadas.

Ainda analisando os espectros apresentados na figura 6.2, mostramos que o aparecimento de um espectro de absorção diferente do observado para a molécula de verde de Janus com 20 minutos de degradação pode estar relacionado ao surgimento de um novo composto. Esse composto foi considerado como um dos possíveis intermediários do processo fotocatalítico de degradação do corante em suspensão de TiO_2 , e apresenta um máximo de absorção na região de 551 nm. Mesmo sabendo que se trata de um intermediário desse processo, plotamos um

gráfico das absorvâncias medidas para esse composto em 551 nm a partir do tempo de 20 minutos de degradação em função do tempo de irradiação.

A figura 6.4 apresenta a curva da degradação do composto intermediário formado a partir de 20 minutos de irradiação, nas primeiras etapas do processo fotocatalítico, em função do tempo de reação. A degradação dessa molécula pode ser avaliada pelo decaimento da banda de absorção em 551 nm. Na mesma figura, também apresentamos a curva do ln da absorvância em função do tempo de reação, onde é possível obter o que seria a constante de velocidade da reação de degradação desse intermediário da degradação fotocatalítica do verde de Janus.

Figura 6.4 - Decaimento da absorvância da solução de VJ apresentada na figura 6.2 medida em 551 nm a partir do tempo de 20 minutos em função do tempo de irradiação. Logaritmo natural da absorvância em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[TiO_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

A partir das absorvâncias medidas em 551 nm nos espectros apresentados na figura 6.2, construímos um gráfico do decaimento exponencial da concentração do intermediário da fotodegradação do verde de Janus em função do tempo de irradiação, e observamos um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Ainda na figura 6.4, temos uma curva do ln da absorvância em função do tempo irradiação, cujo coeficiente angular da reta obtida corresponde a uma possível

constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação fotocatalítica para o composto intermediário formado durante o processo de fotodegradação. Nesse caso, a constante de velocidade observada foi de $1,81 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R = 0,997$). É importante ressaltar que essa constante de velocidade se refere à degradação fotocatalítica do intermediário de reação e não à degradação da molécula de verde de Janus propriamente dita.

O uso da espectroscopia Raman para o estudo de questões ambientais é uma área de pesquisa que vem experimentando importante desenvolvimento em tempos recentes, e muitas linhas de investigação vêm sendo abertas.¹¹² A seguir, será apresentado o estudo do processo de degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO_2 realizado por espectroscopia Raman. A degradação fotocatalítica do verde de Janus foi monitorada através da aquisição dos espectros Raman em função do tempo de exposição da amostra à radiação ultravioleta. Na figura 6.5 apresentamos os espectros SERS do verde de Janus, $t = 0$, e das amostras da sua degradação fotocatalítica nos tempos de 30, 60 e 480 minutos obtidos sobre nanopartículas de prata para a radiação excitante de 632,8 nm.

Figura 6.5 - Espectros SERS do verde de Janus ($t=0$) e das amostras da sua degradação fotocatalítica com 30, 60 e 240 min. de irradiação, obtidos sobre nanopartículas de Ag. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $T \cong 25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$.

O principal motivo da utilização das nanopartículas de prata na obtenção dos espectros Raman apresentados na figura 6.5 é o fato do sinal Raman de espécies adsorvidas em superfícies metálicas nanoestruturadas, como nanopartículas de Ag, ser intensificado por diversas ordens de magnitude, facilitando a observação do espectro de um pequeno número moléculas. Esse efeito, conhecido como SERS, faz da espectroscopia Raman uma técnica bastante sensível comparada ao Raman normal.

Variações na estrutura do verde de Janus podem ser observadas em função do tempo de exposição ao ultravioleta. Analisando os espectros apresentados na figura 6.5, verificamos que o processo de degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão TiO_2 envolve principalmente modificações na ligação azo do corante ($\text{N}=\text{N}$). Esse fato pode ser evidenciado pelo desaparecimento das bandas em 1093, 1133, 1409 e 1466 cm^{-1} , características desse grupamento¹¹². Considerando que o processo fotocatalítico deve envolver a quebra da ligação $\text{N}=\text{N}$, podemos postular a formação de um composto intermediário semelhante à molécula de fenossafranina, conforme sugerido na figura 6.6 abaixo.

Figura 6.6 - Esquema proposto para representar o processo de degradação fotocatalítica do verde de Janus.

Tendo em vista essa hipótese levantada, apresentaremos a seguir alguns fatos que corroboram tal proposta apresentada na figura 6.6. Na figura 6.7, são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis da molécula de verde de Janus, do produto formado após 6 horas de degradação fotocatalítica e, para efeito de comparação, o espectro eletrônico da fenossafranina.

Figura 6.7 - Espectros de absorção no UV-Vis do verde de Janus (VJ), do seu produto de degradação fotocatalítica e da fenossafarina (FEN). Condições experimentais para a fotodegradação do verde de Janus $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[TiO_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Comparando os espectros apresentados na figura 6.7, podemos observar que o produto da fotodegradação do VJ em suspensão de TiO_2 apresenta uma banda de absorção bastante deslocada no sentido de menores comprimentos de onda, ou seja, ela desloca-se de 602 para 551 nm. Na mesma figura, temos o espectro de absorção no UV-Vis da fenossafarina, cujos máximos de absorção na região apresentada encontram-se em 273 e 521 nm. É evidente na figura que o composto formado pelo processo de degradação fotocatalítica do verde de Janus também apresenta a mesma banda na região do ultravioleta em 273 nm. No entanto, na região do visível, essa coincidência não fica bastante clara, pois o composto formado apresenta um máximo de absorção em 551, enquanto a fenossafarina em 521 nm. Essa diferença nas bandas de absorção na região do visível pode ser explicada por diferentes grupos ligados aos átomos de nitrogênio após a quebra da ligação azo.

A mesma comparação apresentada na figura 6.7 foi realizada para os espectros vibracionais obtidos por espectroscopia Raman intensificada (figura 6.8).

Figura 6.8 - Espectros SERS do verde de Janus, do produto da sua degradação fotocatalítica com 20 min de irradiação e da fenossafranina, obtidos sobre nanopartículas de Ag e com $\lambda_{exc.} = 632,8$ nm. Condições experimentais para a fotodegradação do verde de Janus $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, $[TiO_2] = 1,0$ g.L⁻¹ e $T \cong 25^\circ C$.

Comparando os espectros apresentados na figura 6.8, claramente observamos semelhanças entre o espectro vibracional característico da molécula de fenossafranina e do produto da degradação fotocatalítica do corante verde de Janus. Entre as principais semelhanças, podemos citar o surgimento de uma banda em 360 cm⁻¹ característico da deformação angular CCC na fenossafranina. Destacamos também, o surgimento de uma banda em 814 cm⁻¹, que indica a possibilidade da formação de um grupo C-NH₂. Outro fato que chama a atenção na figura é a ausência das bandas características da ligação N=N, em 1093, 1133, 1409 e 1466 cm⁻¹, observadas no espectro inicial do corante. Tais resultados sugerem que o processo de degradação fotocatalítica em suspensão de TiO₂ promove a quebra da molécula do verde de Janus a partir da ligação azo.

As amostras de verde de Janus fotodegradado também foram analisadas por espectrometria de massas. Os resultados obtidos são apresentados na figura 6.9 e também corroboram com a hipótese de quebra da molécula de verde de Janus na ligação azo.

Figura 6.9 - Espectro de massa de massa dos intermediários da reação de degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO_2 . Condições experimentais para a fotodegradação do verde de Janus $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, 60 minutos de irradiação e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Os resultados apresentados na figura 6.9 indicam que as moléculas formadas após o processo de fotodegradação podem ser divididas em dois grupos, de acordo com a massa observada. Um grupo de moléculas, com picos característicos entre 124 g/mol e 152 g/mol, que podem ser associados a moléculas formadas a partir do grupo $(\text{C}_2\text{H}_6)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$ presente na molécula de VJ, conforme indicado na figura. O outro grupo, com picos compreendidos entre 280 g/mol e 390 g/mol, pode ser associado a moléculas formadas a partir do grupo fenazínico da molécula de VJ.

6.3. Degradação fotocatalítica do verde de Janus sobre filmes de TiO_2

A utilização de um sistema onde o fotocatalisador se encontra imobilizado torna o processo de fotodegradação mais prático, eliminando as etapas de filtração necessárias quando o mesmo é utilizado em suspensão^{113,114}. Na figura 6.10 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras de corante fotodegradado sobre filmes de TiO_2 . As amostras foram coletadas em função do

tempo de irradiação, a partir de uma solução de verde de Janus [VJ] = $5,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

Figura 6.10 - Espectros de absorção no UV-Vis para diferentes tempos de irradiação indicados na figura. Condições experimentais: [VJ] = $5,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹, filme de TiO₂ de 24 cm² e T $\cong$ 25°C.

Os espectros apresentados na figura 6.10 mostram que mesmo com 9 horas de degradação, a solução ainda apresenta uma pequena banda de absorção na região do visível, centrada em 602 nm. A porcentagem de descoloração observada nessas condições foi de 96,1% em 540 minutos de irradiação. Nesse caso, assim como na degradação do verde de Janus em suspensão de TiO₂ discutido anteriormente, temos que destacar o surgimento da banda de absorção na região de 550 nm. Essa banda, possivelmente, é a mesma observada para a degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO₂, a qual foi atribuída a formação de moléculas com cromóforos semelhantes a fenossafranina. O que diferencia os dois processos é que, com apenas com 240 minutos de irradiação em suspensão TiO₂, a degradação do verde de Janus era praticamente completa, enquanto que, sobre filme de TiO₂, o processo se mostrou significativamente mais lento. O processo de degradação fotocatalítica em suspensão de TiO₂ leva a 98,8%

de degradação do corante em 240 minutos, já, o mesmo processo utilizando filme de TiO_2 leva a 96,1% de degradação em 540 minutos de irradiação.

Na figura 6.11 é apresentada a curva cinética da degradação fotocatalítica do verde de Janus em função do tempo de reação, avaliada pelo decaimento da banda de absorção em 602 nm. Na mesma figura, também apresentamos a curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de reação, onde foi possível obter a constante de velocidade para a degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 .

Figura 6.11 - Decaimento da absorbância da solução de VJ apresentada na figura 6.10 medida em 602 nm, em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 6.11 apresentamos a curva do decaimento exponencial da concentração do verde de Janus, medida pelo desaparecimento da banda em 602 nm observada na figura 6.10, em função do tempo de irradiação. Diferente do observado para a degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO_2 , nesse caso foi possível ajustar uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem para o processo. Por isso, podemos dizer que o processo de

fotocatálise do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 segue um comportamento cinético de primeira ordem. Essa diferença de comportamentos pode ser explicada pelo fato da área do TiO_2 exposta a radiação UV nos filmes ser significativamente menor se comparada com uma suspensão do semicondutor. O comportamento de pseudo-primeira ordem fica mais evidente na curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de irradiação também apresentado na figura 6.11. O coeficiente angular da reta obtida corresponde à constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação fotocatalítica. Nesse caso, a constante de velocidade observada foi de $6,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R = 0,992$). É importante ressaltar que, ao contrário do que mostramos para o processo de fotodegradação em suspensão de TiO_2 , a constante de velocidade apresentada, nesse caso, se refere à degradação fotocatalítica do próprio corante, e não ao intermediário de reação como mostrado no caso anterior. Esse fato faz com que a comparação direta das constantes de velocidades para esses dois casos não seja possível.

Como já discutido na figura 6.10, o processo de degradação do verde de Janus sobre filme de TiO_2 provavelmente envolve o mesmo mecanismo discutido para o processo de degradação fotocatalítica em suspensão. Esse fato pode ser constatado pelo deslocamento da banda de absorção de 602 nm no espectro inicial da molécula para 550 nm observado nos espectros dos produtos do processo fotocatalítico. Esse fato pode ser confirmado na figura 6.12, onde comparamos o espectro dos compostos formados em 20 minutos para o processo em suspensão de TiO_2 e 420 minutos para o processo de degradação do verde de Janus sobre filme de TiO_2 .

Figura 6.12 - Espectros de absorção no UV-Vis do produto de degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO_2 após 20 min de irradiação ($[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$) e do produto de degradação fotocatalítica do verde de Janus sobre filme de TiO_2 após 420 min de irradiação ($[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 e $T \cong 25^\circ\text{C}$).

Na figura 6.12 podemos observar que os espectros de absorção no UV-Vis de ambos os compostos formados durante os processos de degradação fotocatalítica são parecidos. Essa semelhança entre os espectros de absorção no UV-Vis nos permite propor que o processo de degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 também envolve a quebra da ligação azo como uma de suas primeiras etapas, assim como no processo em que se utiliza o semicondutor em suspensão. Na inserção apresentada na figura 6.10 temos um ajuste de curva para a banda de absorção na região do visível do espectro de absorção do produto da degradação do verde de Janus sobre filme de TiO_2 após 420 minutos de irradiação. O ajuste mostrou que essa banda é formada pela somatória de duas bandas diferentes, sendo uma com máximo em 552 nm e outra em 610 nm. Analisando esses resultados, podemos facilmente relacioná-los com o espectros da molécula de verde de Janus, que apresenta um máximo de absorção em 602 nm e com o composto

formado pela sua degradação em suspensão de TiO_2 , que apresentou um máximo de absorção em 551 nm.

6.4. Degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO_2 e na presença de íons Cl^-

A degradação fotocatalítica de compostos orgânicos pode ser influenciada por ânions presentes na solução durante o processo de fotocátalise^{115,116}. A presença de íons inorgânicos como cloreto, sulfato, nitrato, dentre outros, causam alguns efeitos negativos nos processos de degradação fotocatalíticas mediadas por TiO_2 . Esses íons são conhecidos por retardar o processo de oxidação de compostos orgânicos, sendo que tal efeito pode ser explicado por dois motivos. Um deles relaciona-se ao fato que tais íons podem competir com os compostos orgânicos pelos radicais hidroxilas formados, enquanto o outro relaciona-se ao fato de que tais íons podem bloquear os sítios ativos do semicondutor^{117,118,119}.

Esse estudo tem como objetivo avaliar o efeito da presença de íons cloreto na degradação fotocatalítica do corante verde de Janus. Compreender melhor a influência desses íons nesse sistema é muito importante para o estudo da degradação fotoeletrocatalítica, tendo em vista que o cloreto de sódio é utilizado como eletrólito suporte. O efeito relacionado com a presença dos íons cloreto na degradação fotocatalítica de corante, também é de grande importância se levarmos em consideração que os efluentes industriais de indústrias têxteis, além dos corantes, podem apresentar altas concentrações de sais.

O efeito da presença de íons cloreto durante o processo de degradação fotocatalítica sobre TiO_2 será avaliado adicionando cloreto de sódio a solução de verde de Janus nos experimentos de degradação fotocatalítica em suspensão e sobre filmes de TiO_2 . Inicialmente, discutiremos o efeito da presença dos íons cloreto nos espectros de absorção UV-Vis do verde de Janus. Na figura 6.13, são comparados os espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis do verde de Janus na ausência e na presença de cloreto de sódio em duas concentrações diferentes, 0,25 e 0,50 mol.L⁻¹.

Figura 6.13 – Espectros de absorção no UV-Vis do verde de Janus na ausência e na presença de cloreto de sódio em duas concentrações diferentes, 0,25 e 0,50 mol.L⁻¹.

A figura 6.13 mostra que, além da diminuição na absorbância no espectro como um todo, a presença de íons cloreto exerce uma influência na posição da banda de absorção eletrônica do verde de Janus no visível, cujo máximo de absorção está localizado em 602 nm. Na figura, podemos observar que os íons cloreto na solução do corante, promovem o deslocamento da banda de absorção em 602 nm para comprimentos de onda de maior energia, sendo os valores observados de 588 nm para o verde de Janus em cloreto de sódio 0,25 mol.L⁻¹ e 586 nm em cloreto de sódio 0,50 mol.L⁻¹. Esse efeito, conhecido como ionocromismo, já é reportado na literatura e utilizado de forma analítica na detecção de alguns íons¹²⁰.

O efeito dos íons cloreto nos processos fotocatalíticos do verde de Janus foi avaliado através da realização de experimentos em diferentes condições, tanto em suspensão quanto em filmes de TiO₂. Na figura 6.14, são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras de corante fotodegradada em suspensão de TiO₂ e na presença de 0,25 mol.L⁻¹ de NaCl. As amostras foram coletadas em função do tempo de irradiação, a partir de uma solução de verde de Janus na concentração de 5,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹. A concentração de TiO₂ utilizada foi de 1,0 g.L⁻¹

Figura 6.14 - Espectros de absorção no UV-Vis para os diferentes tempos de irradiação, indicados na figura. Condições experimentais: $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[NaCl] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, $[TiO_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 6.14, podemos observar um comportamento semelhante ao processo de degradação do verde de Janus na ausência de íons cloreto. Ou seja, a degradação fotocatalítica do corante na presença de cloreto de sódio também leva a quebra da ligação azo, fato que pode ser evidenciado pelo surgimento de uma banda de absorção em 551 nm. Comparando a figuras 6.14 e 6.2, onde foram apresentados os espectros de absorção UV-Vis da degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 sem a presença de cloreto de sódio, podemos distinguir algumas diferenças entre os processos. Uma delas é o fato de que, na ausência do sal (figura 6.2), o surgimento da banda de absorção em 551 nm se faz de forma que, com 20 minutos de irradiação, não observamos mais a banda característica do verde de Janus em 602 nm, como se todas as ligações $N=N$ já estivessem rompidas e não existissem mais moléculas de verde de Janus na solução. Enquanto que, analisando a figura 6.14, claramente percebemos que o processo de degradação do verde de Janus na presença de cloreto de sódio também leva quebra da ligação $N=N$, no entanto, de forma mais gradual. Este fato pode ser evidenciado pela presença de uma contribuição da banda inicial do corante em 602 nm nos espectros de absorção dos produtos de degradação fotocatalítica. Esse comportamento pode ser explicado

pelo fato dos íons cloreto estarem competindo com as moléculas do corante, fazendo com que a degradação do verde de Janus seja mais lenta, tornando possível a observação da banda do verde de Janus em tempos de irradiação superiores. No entanto, não podemos deixar de considerar a formação de radicais cloro na solução, provenientes da reação dos radicais hidroxila com os íons cloro. Os radicais cloro, também apresentam um potencial de oxidação e reatividade muito elevada, e consequentemente irão interagir com as moléculas de corante ainda presentes na solução. O ataque dos radicais cloro à molécula de verde de Janus não se dará necessariamente no mesmo grupo que os radicais hidroxila, podendo levar assim a um mecanismo diferente de degradação fotocatalítica que poderia explicar as diferenças observadas nos espectros apresentados na figura 6.14.

Na figura 6.15 apresentamos a curva da degradação fotocatalítica do verde de Janus em função do tempo de reação. Sua degradação pode ser avaliada pelo decaimento da banda de absorção em 588 nm com a incidência da radiação ultravioleta.

Figura 6.15 - Decaimento da absorbância da solução de VJ apresentada na figura 6.14 medida em 588 nm, em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[NaCl] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, $[TiO_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

A partir das absorbâncias medidas em 588 nm nos espectros apresentados na figura 6.14, construímos um gráfico do decaimento da concentração do verde de

Janus em função do tempo de irradiação. Com os dados obtidos e representados na figura 6.15 não foi possível ajustar uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem, como o esperado para esse tipo de processo. Como discutido anteriormente, comportamento semelhante foi observado para o processo de degradação fotocatalítica do verde de Janus sem a presença de íons cloreto, o que corrobora a hipótese de que ambos os processos levam à quebra da ligação azo da molécula de verde de Janus. Assim como no caso anterior, esse comportamento pode ser devido ao surgimento de uma nova banda de absorção relacionada com o composto intermediário formado e numa região próxima a banda de absorção de corante, interferindo assim nas medidas realizadas.

As mesmas amostras da degradação do verde de Janus cujos espectros de absorção no UV-Vis foram apresentados na figura 6.14 foram analisadas também por espectroscopia Raman. Na figura 6.16 temos os espectros SERS do verde de Janus, $t = 0$, e das amostras da sua degradação fotocatalítica nos obtidos nos tempos de 20, 30 e 240 minutos sobre nanopartículas de Ag para a radiação excitante de 632,8 nm.

Figura 6.16 - Espectros SERS do verde de Janus ($t=0$) e das amostras da sua degradação fotocatalítica com 20, 30 e 240 min de irradiação, obtidos sobre a nanopartículas de Ag e com $\lambda_{exc.} = 632,8$ nm. Condições experimentais: $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[NaCl] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, $[TiO_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Analisando os espectros apresentados na figura 6.16, verificamos que o processo de degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão TiO_2 e na presença de cloreto de sódio apresentou um comportamento semelhante ao observado na ausência de sal. Esse comportamento envolve principalmente modificações na ligação azo do corante ($\text{N}=\text{N}$), evidenciadas pelo desaparecimento das bandas em 1093, 1133, 1406 e 1466 cm^{-1} , características desse grupamento¹¹². Os resultados obtidos por espectroscopia Raman mais uma vez sugerem a quebra da ligação azo do verde de Janus como resultado do processo de fotodegradação em suspensão de TiO_2 , assim como os resultados de espectroscopia eletrônica de absorção no UV-Vis. Através da espectroscopia Raman, no entanto, não podemos avaliar a existência de mecanismos diferentes relacionadas à presença tanto de radicais cloro como hidroxila na solução, como levantado na discussão anterior. Isso porque os resultados obtidos para o processo de degradação fotocatalítica na ausência de íons cloreto indicaram que, um dos compostos formados pelo ataque dos radicais hidroxila ao verde de Janus, é uma molécula cuja estrutura principal se assemelha a fenossafranina. Levando em consideração que esse composto apresenta uma banda de absorção em 551 nm, que é muito próxima a radiação *laser* incidente para a obtenção dos espectros Raman ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$), podemos considerar que seu espectro Raman se torna muito intenso nessas condições. Isso porque, os espectros Raman de moléculas cuja banda de absorção eletrônica coincide, ou é muito próxima a radiação *laser* incidente, apresentam uma intensificação de sinal muito grande, conhecida como efeito Raman Ressonante. Dessa maneira, o espalhamento de moléculas cujas absorções eletrônicas não coincidem com a radiação *laser* incidente pode vir a ser mascarado pela grande intensificação obtida pelas moléculas ditas em ressonância com a radiação incidente. Ou seja, mesmo que, os mecanismos de degradação envolvendo os radicais cloro e hidroxila sejam diferentes, a sensibilidade da espectroscopia Raman para moléculas com grupamentos semelhantes a fenossafranina, formadas por possíveis ataques dos radicais hidroxila impossibilitariam a observação de outras moléculas que não apresentem intensificação do espalhamento Raman semelhante.

6.5. Comparação entre os processos fotocatalíticos em suspensão de TiO_2 na presença e na ausência de íons cloreto

Para podermos avaliar melhor o efeito que os íons cloreto exercem no processo de fotodegradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 , a partir daqui apresentamos uma comparação direta entre os resultados obtidos com e sem a presença de cloreto de sódio na solução de corante. A primeira comparação apresentada relaciona as cinéticas de degradação para ambos os casos. Na figura 6.17, apresentamos as curvas cinéticas obtidas pelo decaimento das absorbâncias em função do tempo de irradiação.

Figura 6.17 - Decaimento da absorbância da solução de VJ em função do tempo de irradiação para as degradações: na ausência de NaCl e medidas em 602 nm e na presença de NaCl 0,25 mol.L⁻¹, medidas em 588 nm. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Analizando as curvas de decaimento da concentração do verde de Janus em função do tempo de irradiação, observamos que as diferenças para os processos na presença e ausência de íons cloreto são poucos significativas. Possivelmente, o processo de degradação fotocatalítica em suspensão de TiO_2 seja pouco mais lento

na presença de íons cloreto, mas se existir, essa diferença não é muito significativa. Comparando os resultados em termos de porcentagem de degradação após 240 minutos de irradiação, temos 98,8 e 96,8% para os processos na ausência e na presença de cloreto de sódio, respectivamente. Esses resultados concordam com as discussões anteriores, em que assumimos que os íons cloreto presentes na solução estão competindo com as moléculas de corante no processo de fotocatalise.

A seguir, na figura 6.18 apresentaremos uma comparação dos espectros de absorção eletrônica na região do UV-Vis para processos de degradação do verde de Janus na presença e ausência de íons cloreto.

Figura 6.18 – Espectros de absorção no UV-Vis dos produtos de degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO_2 sem NaCl para os tempos de 0 e 20 min de irradiação e na presença de NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ para os tempos de 20, 30 e 60 min de irradiação ($[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$).

Na figura 6.18 podemos observar com maiores detalhes as diferenças encontradas nos espectros dos produtos da degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 com e sem cloreto de sódio. Nessa figura podemos realçar as discussões já apresentadas com relação às possíveis diferenças de mecanismos de degradação assumidas com e sem íons cloreto adicionadas à solução de verde de

Janus. Comparando o espectro de absorção eletrônica do produto da degradação do verde de Janus sem a influência dos íons cloreto, com os espectros do produto da degradação influenciada pelos íons cloreto nos tempos de 20 e 30 minutos, confirmamos a discussão que, esses íons adicionados a solução devem exercer uma competição pelos radicais hidroxila durante o processo. Com 20 e 30 minutos de irradiação, na presença de íons cloreto, conseguimos observar a existência de moléculas de verde de Janus solução, pois os seus respectivos espectros ainda apresentam certa contribuição de uma banda na mesma região de absorção característica do corante. Tal banda não pode ser mais observada no espectro com 60 minutos de irradiação na ausência de íons cloreto.

A mesma comparação realizada na figura 6.18 foi feita por espectroscopia Raman. Na figura 6.19, são apresentados os espectros SERS do verde de Janus, $t = 0$, e das amostras da sua degradação fotocatalítica em suspensão de TiO_2 na presença e ausência de cloreto de sódio.

Figura 6.19 - Espectros Raman do verde de Janus e dos produtos de degradação fotocatalítica na ausência e presença de NaCl, obtidos sobre nanopartículas de Ag e com $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$. Condições experimentais para a fotodegradação do verde de Janus $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Comparando os espectros apresentados na figura 6.19, claramente observamos semelhanças entre o espectro vibracional dos produtos da degradação fotocatalítica do verde de Janus na ausência e na presença de íons cloreto. Entre as principais semelhanças, podemos citar o surgimento de duas bandas em 314 e 360 cm^{-1} . Destacamos também, o surgimento de uma banda em 814 cm^{-1} em ambos os espectros, que indica a possibilidade da formação de um grupo C-NH₂. Outro fato que chama a atenção na figura é a ausência das bandas características da ligação N=N, em 1093, 1133, 1409 e 1466 cm^{-1} , observadas no espectro inicial do corante. Tais resultados sugerem que moléculas muito parecidas estão sendo formadas em ambos os casos. No entanto, não podemos afirmar que os processos de degradação do verde de Janus promovidos pelos radicais hidroxila e cloro são os mesmos. Temos que lembrar que o composto formado pelo radical hidroxila, apresenta uma grande intensificação no sinal Raman devido ao efeito Raman Ressonante.

6.6. Degradação fotocatalítica do verde de Janus sobre filmes de TiO₂ e na presença de íons Cl⁻

Estudo semelhante da influência de íons cloreto no processo de degradação fotocatalítica foi realizado utilizando o TiO₂ imobilizado na forma de filme. Na figura 6.20 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras de corante fotodegradada sobre tais filmes de TiO₂. As amostras foram coletadas em função do tempo de irradiação, a partir de uma solução de verde de Janus [VJ] = 5,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹ e NaCl 0,025 mol.L⁻¹.

Figura 6.20 - Espectros de absorção no UV-Vis para os diferentes tempos de irradiação indicados na figura. Condições experimentais: $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[NaCl] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

A figura 6.20 mostra que o processo de fotodegradação do verde de Janus na presença de Cl^- apresenta um comportamento diferente dos apresentados até agora, ou seja, na ausência de íons cloreto. Tal fato pode ser constatado pelo não aparecimento da banda de absorção na região de 551 nm, a qual foi atribuída a um dos intermediários da reação do verde de Janus. Como podemos observar nessa figura, o processo de degradação do verde de Janus na presença de íons cloreto envolve a progressiva diminuição na banda de absorção do corante em função do tempo de irradiação. Para analisar a diferença de comportamento observada nos espectros de absorção eletrônica obtidos para as degradações do verde de Janus sobre filme de TiO_2 , na ausência e na presença de íons cloreto, levaremos em consideração dois fatores. A área exposta à radiação ultravioleta no filme de TiO_2 é várias ordens de grandeza menor quando comparada com uma suspensão. A concentração de íons cloreto na solução, $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, é da ordem de três ordens de grandeza maior do que a concentração de corante na mesma solução, $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Considerando-se assim esses dois fatores, podemos chegar à

conclusão de que praticamente todo radical hidroxila formado na superfície do TiO_2 reagirá primeiramente com os íons cloreto devido a sua maior concentração. Isso significa que o mecanismo principal de degradação do verde de Janus pode estar relacionado ao ataque de radicais cloro e não de radicais hidroxila, como seria esperado no caso da degradação fotocatalítica em suspensão de TiO_2 . Em outras palavras, a quantidade de radicais hidroxila formado em uma suspensão de TiO_2 exposta a radiação ultravioleta é suficientemente grande para que o mecanismo de degradação do corante envolvendo a formação radicais cloro não seja o mais importante. Nesse caso, estamos observando que o mecanismo de degradação do verde de Janus envolvendo o seu ataque por radicais cloro é diferente do observado para o ataque envolvendo radicais hidroxila. Voltando aos espectros apresentados na figura 6.20, o fato de não ser observada a banda de absorção eletrônica na região 550 nm pode significar que o sítio de ataque do radical cloro na molécula de verde de Janus é diferente do observado para o radical hidroxila, ou seja, a ligação azo. Ou ainda, mesmo que o ataque do radical cloro ocorra na ligação azo, o composto clorado formado, não apresenta banda de absorção que possa ser relacionada com a formação de moléculas parecidas com o da fenossafranina, como foi atribuída quando o ataque se deu por radicais hidroxila.

A porcentagem de descoloração observada nessas condições foi de 93,9%, o que destaca a influência negativa da presença dos íons cloreto na degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 , já que, na ausência do mesmo, a porcentagem de degradação observada foi de 96,1%.

Na figura 6.21, é apresentada a curva cinética da degradação fotocatalítica do verde de Janus em função do tempo de reação, avaliada pelo decaimento da banda de absorção com máximo em 592 nm. Na mesma figura, também apresentamos a curva do logarítmo natural da absorbância em função do tempo de reação, onde foi possível obter a constante de velocidade para a degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 na presença de íons cloreto.

Figura 6.21 - Decaimento da absorbância da solução de VJ apresentada na figura 6.20 medida em 592 nm, em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[VJ] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[NaCl] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 6.21 apresentamos a curva do decaimento exponencial da concentração do verde de Janus na presença de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de sódio, medida pelo desaparecimento da banda em 592 nm observada na figura 6.20, em função do tempo de irradiação. Da mesma forma que o observado para a degradação do verde de Janus sobre filme de TiO_2 e na ausência de íons cloreto, nesse caso também foi possível ajustar uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem para o processo. Por isso, podemos dizer que o processo de fotocatalise do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 na presença de $NaCl$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ segue um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. O comportamento de pseudo-primeira ordem fica mais evidente na curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de irradiação também apresentado na figura 6.21. Nesse caso, a constante de velocidade observada foi de $4,78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R = 0,998$).

Um experimento semelhante ao discutido acima foi realizado para avaliarmos o efeito de um aumento de uma ordem de grandeza na concentração dos íons cloreto no processo de degradação do verde de Janus sobre filme de TiO_2 . Na figura 6.22 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis das amostras de corante fotodegradadas sobre filmes de TiO_2 . As amostras foram coletadas em função do tempo de irradiação, a partir de uma solução de verde de Janus $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 6.22 - Espectros de absorção no UV-Vis para os diferentes tempos de irradiação, indicados na figura. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

A figura 6.22 mostra um comportamento semelhante àquele observado para a concentração menor de cloreto de sódio, apresentado na figura 6.20. Nesse caso também o processo de degradação do verde de Janus na presença de íons cloreto envolve principalmente a diminuição na banda de absorção do corante em função do tempo de irradiação. Nesse caso, um aumento da concentração de íons cloreto na solução provocou uma diminuição na porcentagem de descoloração do corante para 79,2%. Destaca-se assim, mais uma vez, a influência negativa da presença dos íons

cloreto na degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 , já que, na ausência do mesmo, a porcentagem observada foi de 96,1% e na presença de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de íons cloreto a porcentagem de descoloração foi de 93,9%.

Na figura 6.23 é apresentada a curva cinética da degradação fotocatalítica do verde de Janus em função do tempo de reação, avaliada pelo decaimento da banda de absorção cujo máximo de absorção é em 590 nm. Na mesma figura, também apresentamos a curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de reação, onde foi possível obter a constante de velocidade para a degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 na presença de íons cloreto.

Figura 6.23 - Decaimento da absorbância da solução de VJ apresentada na figura 6.22 medida em 590 nm, em função do tempo de irradiação. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 6.23 apresentamos a curva do decaimento exponencial da concentração do verde de Janus na presença de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de sódio, medida pelo desaparecimento da banda em 590 nm observada na figura 6.22, em função do tempo de irradiação. Da mesma forma que o observado para a

degradação do verde de Janus sobre filme de TiO_2 na ausência de íons cloreto e na presença de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ desse íon, nesse caso também foi possível ajustar uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem para o processo. Por isso, podemos dizer que o processo de fotocatalise do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 e na presença de $\text{NaCl } 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ também segue um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. O comportamento de pseudo-primeira ordem fica mais evidente na curva do logaritmo natural da absorbância em função do tempo de irradiação também apresentado na figura 6.23. Nesse caso, a constante de velocidade observada foi de $2,86 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (coeficiente de correlação $R = 0,998$).

As mesmas amostras da degradação do verde de Janus cujos espectros de absorção no UV-Vis foram apresentados na figura 6.20 foram analisadas por espectroscopia Raman. Na figura 21B, temos os espectros SERS do verde de Janus, $t = 0$, e das amostras da sua degradação fotocatalítica nos tempos de 20, 30 e 240 minutos obtidos na presença de nanopartículas de Ag para a radiação excitante de 632,8 nm.

Figura 6.24 - Espectros SERS do verde de Janus ($t = 0$) e das amostras da sua degradação fotocatalítica com 120, 300 e 600 min de irradiação, obtidos sobre nanopartículas de Ag e com $\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$. Condições experimentais: $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, filme de TiO_2 de 24 cm^2 e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Analisando os espectros apresentados na figura 6.24, não é possível verificarmos diferenças entre os espectros SERS obtidos para os diferentes tempos de irradiação. Isso significa que mesmo com 600 minutos de irradiação, o espectro Raman da amostra é o mesmo observado para a molécula de verde de Janus. O resultado obtido pode ser explicado quando levamos em consideração que o efeito Raman Ressonante, ou seja, o fato da radiação incidente coincidir com o máximo de absorção da molécula de verde de Janus, além de, não haver a formação de moléculas com absorção significativa na região do visível, faz com que, o único espectro observado nas amostras fotodegradadas seja aquele característico da molécula inicial de corante ainda presente na solução, mesmo em baixas concentrações (após 600 minutos de irradiação). Os resultados obtidos pela espectroscopia Raman corroboram assim com a nossa interpretação de que o mecanismo de degradação envolvendo radicais cloro seja diferente do mecanismo que predomina com os radicais hidroxila.

6.7. Comparação entre os processos fotocatalíticos sobre filme de TiO_2 na presença e na ausência de íons cloreto

Para podermos melhor avaliar o efeito que os íons cloreto exercem no processo de fotodegradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 , a partir daqui apresentamos uma comparação direta entre os resultados obtidos com e sem a presença de cloreto de sódio na solução de corante. A primeira comparação apresentada relaciona as cinéticas de degradação para ambos os casos. Na figura 6.25, apresentamos as curvas cinéticas obtidas pelo decaimento das absorbâncias em função do tempo de irradiação para as diferentes concentrações de cloreto de sódio apresentadas anteriormente.

Figura 6.25 - Comparação entre as degradações do verde de Janus na presença e na ausência de íons cloreto, através do decaimento da absorbância da solução de VJ medida em 602 nm para a degradação na ausência de NaCl, 592 nm na presença de 0,025 mol.L⁻¹ de NaCl e 590 nm na presença de 0,25 mol.L⁻¹ de NaCl, em função do tempo de irradiação.

Observamos na figura 6.25 que o processo de degradação do verde de Janus na ausência de íons cloreto se mostrou mais eficiente na remoção da coloração da solução. Esse fato pode ser explicado pela alta reatividade e não-seletividade dos radicais hidroxila, ou seja, esses radicais reagem com qualquer composto presente na solução, inclusive íons cloreto, resultando em uma maior demanda no processo de degradação¹²¹. Comparando os resultados obtidos nas diferentes concentrações de íons cloreto, confirmamos que quanto maior a quantidade desses íons presente na solução menos favorável se torna o processo de fotodegradação. Tal resultado é confirmado tanto pelas porcentagens de descoloração quanto para as constantes de velocidades obtidas em cada caso e resumidas na tabela apresentada a seguir.

Tabela 6.1 - Resumo dos resultados obtidos para os processo de degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 em diferentes concentrações de cloreto de sódio.

[NaCl] (mol.L^{-1})	K_{obs} (min^{-1})	% descoloração
0	$6,0 \times 10^{-3}$	96,1
0,025	$4,78 \times 10^{-3}$	93,9
0,25	$2,86 \times 10^{-3}$	79,2

Na figura 6.26, são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis, da molécula de verde de Janus em meio de cloreto de sódio $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, dos produtos de degradação fotocatalítica na sobre filme de TiO_2 na ausência de íons cloreto e na presença dos mesmos nas concentrações de $0,025$ e $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, assim como o produto da degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 e ausência de íons cloreto para efeito de comparação.

Figura 6.26 - Espectros de absorção no UV-Vis do verde de Janus em meio de cloreto de sódio $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, dos produtos de degradação fotocatalítica sobre filme de TiO_2 na ausência de íons cloreto e na presença dos mesmos nas concentrações de $0,025$ e $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, do produto da degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 e ausência de íons cloreto. Condições experimentais para a fotodegradação do verde de Janus $[\text{VJ}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Na figura 6.26 podemos observar com maiores detalhes as diferenças encontradas nos espectros dos produtos da degradação do verde de Janus em diferentes condições. Nessa figura podemos realçar as discussões já apresentadas com relação às possíveis diferenças de mecanismos de degradação assumidas com e sem íons cloreto adicionadas à solução de verde de Janus. Comparando os espectros apresentados na figura 6.26, podemos observar que os produtos da degradação do VJ seguem mecanismos diferentes na presença e na ausência de íons cloreto. Enquanto que no processo fotocatalítico na ausência desses íons observamos a formação de um composto com absorbância na região de 551 nm, atribuída a moléculas cujo grupo cromofórico é semelhante ao da fenossafranina, na ausência dos íons cloreto observamos apenas a diminuição progressiva da banda característica do verde de Janus, em 592 nm.

6.8. Referências bibliográficas

-
- ¹⁰⁵ Forgacs E, Cserhádi T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ Int* (Oxford) 2004;30:953-971.
- ¹⁰⁶ Lachheb H, Puzenat E, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann J. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methil Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Appl Catal B – Environ* (Amsterdam) 2002;39:75-90.
- ¹⁰⁷ Guillard C, Lachheb H, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Herrmann J. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *J Photoch Photobio A* (Lausanne) 2003;158:27-36.
- ¹⁰⁸ Esteves A, Oliveira LCA, Ramalho TC, Gonçalves M, Anastacio AS, Carvalho HWP. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. *Catal Commun* (Amsterdam) 2008;10:330-332.
- ¹⁰⁹ Janus M, Morawski AW. New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes, decomposition. *Appl Catal B – Environ* (Amsterdam) 2007;75:118-123.

-
- ¹¹⁰ Choina J, Dolat D, Kusiak E, Janus M, Morawski AW. TiO₂ modified by ammonia as a long lifetime photocatalyst for dyes decomposition. *Pol J Chem Technol (Warsaw)* 2009;11:1-6.
- ¹¹¹ Calza P, Medana C, Baiocchi C, Branca P, Pelizzetti E. Characterisation by high-performance liquid chromatography-multiple mass spectrometry of intermediate compounds formed from mepanipyrin photoinduced degradation. *J Chromatogr A (Amsterdam)* 2004;1049:115-125.
- ¹¹² Bonancêa CE, do Nascimento GM, de Souza ML, Temperini MLA, Corio P. Surface-enhanced Raman study of electrochemical and photocatalytic degradation of the azo dye Janus Green B. *Appl Catal B-Environ (Amsterdam)* 2008;77:339-345.
- ¹¹³ Su L, Lu Z. Photochromic and photocatalytic behaviors on immobilized TiO₂ particulate films. *J Photoch Photobio A (Lausanne)* 1997;107:245-248.
- ¹¹⁴ Hidaka H, Nagaoka H, Nohara K, Shimura T, Horishi S, Zao J, Serpone N. A mechanistic study of the photoelectrochemical oxidation of organic compounds on a TiO₂/TCO particulate film electrode assembly. *J Photoch Photobio A (Lausanne)* 1996;98:73-78.
- ¹¹⁵ Carneiro PA, Osugi ME, Sene JJ, Anderson MA, Zanoni MVB. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. *Electrochim Acta (Oxford)* 2004;49:3807-3820.
- ¹¹⁶ Zamora PP. Photoelectrochemical or electrophotochemical processes?. *J Braz Chem Soc (São Paulo)* 2010;0:1-5.
- ¹¹⁷ Hu C, Yu JC, Hao Z, Wong PK. Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dye. *Appl Catal B-Environ (Amsterdam)* 2003;46:35-47.
- ¹¹⁸ Liang H, Li X, Yang Y, Sze K. Effects of dissolved oxygen, pH, and anions on the 2,3-dichlorophenol degradation by photocatalytic reaction with anodic TiO₂ nanotube films. *Chemosphere (Oxford)* 2008;73:805-812.
- ¹¹⁹ Chen HY, Zahraa O, Bouchy M. Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *J Photoch Photobio A (Lausanne)* 1997;108:37-44.

- ¹²⁰ Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co;2003. p.428.
- ¹²¹ Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations – A review. Appl Catal B-Environ (Amsterdam) 2004;49:1-14.

7. Conclusões

A escolha de um fotorreator capaz de satisfazer um dos principais objetivos propostos para esse trabalho - utilizar a espectroscopia vibracional no estudo da degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes - foi um grande desafio encontrado. Tendo em vista essas necessidades, algumas escolhas foram feitas tendo como base a literatura. O modelo do fotorreator de Teflon^R se mostrou eficiente na degradação da alizarina, no entanto, foram encontradas dificuldades em controlar a temperatura do sistema durante a irradiação. Já o modelo construído com borosilicato não apresentou o mesmo problema com a temperatura, pelo simples fato do compartimento fotocatalítico do fotorreator ser envolvido por uma camisa. Por essa camisa pudemos, através da circulação da água, controlar a temperatura do sistema, não comprometendo o aquecimento adequado da lâmpada de vapor de mercúrio. A utilização do fotorreator de Teflon^R foi descartada devido aos problemas citados, e todos os estudos de degradação fotocatalítica de corantes apresentados foram realizados no fotorreator de borosilicato. Ainda em relação ao desenvolvimento do fotorreator, nos processos de degradação fotoeletrocatalítica de corantes foi necessário adaptar o fotorreator para que em seu interior fosse possível adaptar de maneira adequada os eletrodos utilizados em sistemas eletroquímicos. Com o fotorreator em funcionamento, o comportamento eletroquímico do sistema ITO-TiO₂ foi investigado por voltametria cíclica em solução de NaCl 0,25 mol.L⁻¹ e na ausência de corantes. Os voltamogramas obtidos apresentaram uma janela de potenciais eletroquímicos no intervalo de - 0,45 e + 1,3 V, relacionados ao desprendimento de hidrogênio e oxigênio, respectivamente. Já o voltamograma cíclico do sistema FTO/TiO₂/NaCl na presença do verde de Janus apresentou um processo de transferência de carga envolvendo o azocorante para potenciais acima de 1,0 V. Concluímos assim a existência de uma janela de potenciais eletroquímicos compreendida entre os potenciais - 0,2 V e + 1,0 V, onde não ocorrem processos de transferência de carga envolvendo o corante. Quando o mesmo sistema foi estudado na presença do corante antraquinônico alizarina vermelha S, o voltamograma cíclico não apresentou picos de transferência de carga diferentes dos observados na ausência do corante. Sendo assim, os potenciais eletroquímicos escolhidos para serem avaliados foram + 0,5 e + 1,0 V para ambos os corantes.

Observamos que o processo de fotocatalise do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 na presença de NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e sem aplicação de potencial segue um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Nessas condições, obtivemos uma constante de velocidade de $2,83 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e 79,2% de descoloração com 480 minutos de irradiação. Os processos fotoeletrocatalíticos com um potencial aplicado de +0,5 e 1,0 V apresentaram o mesmo comportamento cinético. As constantes de velocidade e as porcentagens de descoloração obtidas em 480 minutos de irradiação foram: $4,01 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e 87,6% para o potencial aplicado de + 0,5 V e $4,58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e 89,5% para o potencial aplicado de + 1,0 V. Observamos que o processo de fotocatalise da alizarina vermelha S sobre filmes de TiO_2 na presença de NaCl $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e sem aplicação de potencial segue também um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Nessas condições, obtivemos uma constante de velocidade de $9,95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e 92,3% de descoloração com 480 minutos de irradiação. Os processos fotoeletrocatalíticos com um potencial aplicado de + 0,5 e 1,0 V apresentaram o mesmo comportamento cinético. As constantes de velocidade e as porcentagens de descoloração obtidas em 480 minutos de irradiação foram: $10,16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e 94,2% para o potencial aplicado de + 0,5 V e $12,32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e 92,3% o potencial aplicado de + 1,0 V.

Em síntese, o comportamento da degradação dos corantes em relação ao potencial aplicado foi diferente para os dois corantes estudados. No caso do verde de Janus, a fotoeletrocatalise se mostrou mais eficiente tanto na velocidade quanto na porcentagem de degradação. Já, no caso da alizarina vermelha S, foi observado uma pequena vantagem na utilização da fotoeletrocatalise somente em relação às velocidades de degradação, sendo que, as porcentagens de descoloração obtidas foram muito parecidas para a foto e fotoeletrodegradação. A diferença nos comportamentos desses corantes em relação ao potencial aplicado pode estar relacionada ao processo de adsorção dos corantes sobre TiO_2 . No caso do verde Janus, mostramos por espectroscopia Raman que os espectros da molécula do corante antes e depois da adsorção sobre o TiO_2 são bastante parecidos, indicando uma fraca interação entre esse corante e o semicondutor. Mostramos em um estudo semelhante para a alizarina que a comparação dos espectros da molécula livre com os da molécula adsorvida em TiO_2 sugerem uma interação bastante significativa entre o corante e o material semicondutor. Os resultados obtidos indicaram que a

molécula de alizarina se liga covalentemente ao TiO_2 através dos grupos OH. Já, no caso da alizarina vermelha S, os resultados obtidos por espectroscopia de absorção no infravermelho mostram que a adsorção sobre TiO_2 envolve tanto os grupos OH, quanto o grupo SO_3^- da molécula. Mostramos ainda um estudo inicial do processo de fotodegradação da alizarina vermelha S mediada por TiO_2 baseado em espectroscopia de absorção no infravermelho. Os resultados obtidos mostraram o aparecimento de uma banda no espectro infravermelho do produto da fotodegradação da alizarina vermelha S em 1712 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída a formação de grupos C=O , devido a formação de ácido fitálico como produto intermediário.

O processo de degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO_2 mostrou que após *cerca* 180 minutos de irradiação, 98,8% do corante na solução havia sido degradado. No entanto, mostramos que as moléculas de verde de Janus foram transformadas em outra espécie química depois de 20 minutos de reação, fato indicado pelo desaparecimento da banda de absorção característica do corante em 602 nm e surgimento de uma nova banda centrada em 551 nm. Os espectros Raman dos produtos da degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 , mostraram que o mecanismo desse processo envolve principalmente modificações na ligação azo do corante (N=N). Uma análise comparativa realizada por técnicas diferentes (espectroscopias Raman e eletrônica e a espectrometria de massa) mostrou que um dos principais produtos da degradação fotocatalítica do verde de Janus é um composto derivado da fenossafranina. Resultados semelhantes foram observados na degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 , sendo que, esse processo leva a 96,1% de degradação do corante em 540 minutos. Nesse caso, assim como na degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 discutido anteriormente, também foi possível verificar a formação de moléculas com cromóforos semelhantes a fenossafranina como um dos produtos de degradação. O que diferenciou os dois processos foram os tempos de reação, onde, com apenas com 240 minutos de irradiação em suspensão TiO_2 , a degradação do verde de Janus era praticamente completa, enquanto que, sobre filme de TiO_2 , o processo se mostrou significativamente mais lento. Diferente do observado para a degradação fotocatalítica do verde de Janus em suspensão de TiO_2 , nesse caso, o processo seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, cuja

constante de velocidade observada foi de $6,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Essa diferença de comportamentos foi atribuída ao fato da área do TiO_2 exposta a radiação UV nos filmes ser significativamente menor se comparada com uma suspensão do semicondutor.

O efeito de íons cloreto na degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 analisado por espectroscopia de absorção no UV-Vis mostrou que esses íons adicionados a solução devem exercer uma competição pelos radicais hidroxila durante o processo. Os estudos realizados por espectroscopia de absorção no UV-Vis aliados aos estudos por espectroscopia Raman não foram suficientes para evidenciar diferenças de mecanismos da degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 na presença e ausência de íons cloreto. Estudo semelhante da influência de íons cloreto no processo de degradação fotocatalítica foi realizado utilizando o TiO_2 imobilizado na forma de filme. Os resultados mostraram que o processo de fotodegradação do verde de Janus na presença desses íons não leva a formação de um composto derivado da fenossafranina, como observado na ausência dos mesmos. Para entendermos a diferença de comportamento observada para as degradações do verde de Janus sobre filme de TiO_2 , na ausência e na presença de íons cloreto, levaremos em consideração dois fatores. A área exposta à radiação ultravioleta no filme de TiO_2 e a concentração de íons cloreto na solução. Considerando esses fatores, mostramos que os radicais hidroxila formados na superfície do TiO_2 irão reagir com os íons cloreto devido a sua maior concentração. Isso significa que, o mecanismo de degradação do verde de Janus nesse caso, deve estar relacionado ao ataque de radicais cloro. Esses fatores nos levaram a propor mecanismos diferentes para a degradação do verde de Janus, quando o mesmo envolve o ataque por radicais cloro e por radicais hidroxila. Os espectros Raman obtidos dos produtos da degradação do verde de Janus sobre filmes de TiO_2 na presença de íons cloreto mostraram que, mesmo com 600 minutos de irradiação, o espectro Raman da amostra é o mesmo da molécula de verde de Janus. Esse resultado foi atribuído ao efeito Raman Ressonante, e corrobora com a proposta que o mecanismo de degradação envolvendo radicais cloro seja diferente do mecanismo que predomina com os radicais hidroxila para a degradação fotocatalítica do verde de Janus. Os resultados mostraram que, o processo de degradação do verde de Janus na ausência de íons cloreto é mais eficiente na remoção da coloração da

solução, o que foi relacionado à alta reatividade e não-seletividade dos radicais hidroxila. Nossos resultados mostraram ainda que, devido à presença dos íons cloreto, os mecanismos de degradação fotoeletrocatalítica do verde de Janus seguem o mesmo comportamento dos processos fotocatalíticos na presença desses mesmos íons.