INSTITUTO DE QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

Carlos Eduardo Bonancêa

Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

**Estudo dos mecanismos de
fotodegradação de corantes sobre
dióxido de titânio através
de técnicas de espectroscopia
Raman intensificadas.**

São Paulo

2005

CARLOS EDUARDO BONANCÊA

Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas.

Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Físico Química

Orientadora: Porfa.. Dra. Paola Cório

V.1

São Paulo

2005

**"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

AGRADECIMENTOS

Especialmente à DEUS, simplesmente por tudo!

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

À Prof. Márcia pelo exemplo de pessoa e pesquisadora.

À toda minha família. Em especial ao meu pai João pelo exemplo de ser humano a ser seguido. À minha mãe Terezinha pela dedicação em todos os dias da minha vida. Aos meus irmãos Juliana e Henrique pela amizade e carinho. Ao meu cunhado Adnã. A todos esses pelo apoio, confiança e respeito.

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, quem aprendi admirar e respeitar.

Aos grandes amigos que aceitaram 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.

À Lígia pela amizade e momentos maravilhosos de descontração. À Dil e Jú pelo companheirismo e pelos grade momentos vividos debaixo do mesmo teto.

Aos amigos inesquecíveis Reinaldo, Jefferson e Fernando.

À toda a família LEM, Rômulo, Antônio Carlos, Celly , Gustavo Andrade, Gustavo Morari, Guilherme, Leonardo, Ricardo Millen, Ricardo Henrique, Marcelo Costa, Marcelo Abreu, Laércio, Yuri, Luciano, Fábio, Nil, Jeam, Michele e Denise cuja amizade foi uma das grandes conquistas desses período.

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

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

À CAPES pela bolsa concedida.

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

ÍNDICE

ÍNDICE	1
RESUMO	4
ABSTRACT	5
ABREVIações	6
CURRÍCULO	7
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABELAS	13
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
1. INTRODUÇÃO GERAL	14
1.1. FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN	15
1.1.1. Estudos SERS	18
1.1.2. As superfícies SERS-ativas	19
1.2. SERS E RAMAN APLICADOS A SISTEMAS AMBIENTAIS	19
1.3. PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS	20
1.3.1. Catalisadores	21
1.3.2. Princípios da fotocatalise em dióxido de titânio	23
1.4. CORANTES E SUA IMPORTÂNCIA AMBIENTAL	26
1.5. OBJETIVOS	29
1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
CAPÍTULO II	33
2. PARTE EXPERIMENTAL	33
2.1. EQUIPAMENTOS	33
2.2. MATERIAIS E REAGENTES	34
2.3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	34
2.3.1. Preparação dos filmes de TiO₂	34
2.3.2. Preparação dos substratos de Ag,TiO₂ SERS-ativos	35

2.3.2.1. Método fotoquímico	35
2.3.2.2. Método eletroquímico	35
2.3.2.3. Método químico	36
2.4. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN	36
2.4.1. Caracterização da atividade SERS dos filmes de Ag,TiO ₂	36
2.4.2. Espectros Raman dos corantes sobre os filmes de TiO ₂ e Ag,TiO ₂ .	37
2.5. FOTODEGRADAÇÃO DOS CORANTES.	37
2.6. SERS EM ELETRODOS METÁLICOS.	38
2.7. ESPECTROELETROQUÍMICA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS.	39
2.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
 CAPÍTULO III: RESULTADOS E DISCUSSÃO	 41
3.1. CARACTERIZAÇÃO RAMAN DO DIÓXIDO DE TITÂNIO.	41
3. 2. CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE AG,TIO ₂ SERS-ATIVOS	43
3.2.1. Método Fotoquímico	44
3.2.2. Método Eletroquímico	48
3.2.3. Método Químico	49
3.2.4. Comparação entre os três métodos de preparação do substrato SERS de Ag,TiO ₂ .	51
3.3. INVESTIGAÇÃO DOS AZO-CORANTES	53
3.3.1. Vermelho do Congo	53
3.3.1.1. Caracterização eletrônica em solução aquosa.	53
3.3.1.2. Caracterização vibracional do vermelho do Congo sólido e adsorvido sobre dióxido de titânio.	54
3.3.1.3. O processo fotoquímico de degradação sobre dióxido de titânio.	57
3.3.1.4. Estudos espectroeletroquímicos.	60
A) O efeito de potenciais catódicos	60
B) O efeito de potenciais anódicos	65
3.3.1.5. Comparação entre os processos fotoquímicos e eletroquímicos.	68

3.3.2. Verde de Janus	69
3.3.2.1. Caracterização eletrônica em solução aquosa.	69
3.3.2.2. Caracterização vibracional do verde de Janus sólido e adsorvido sobre dióxido de titânio.	71
3.3.2.3. O processo fotoquímico de degradação sobre dióxido de titânio.	74
3.3.2.4. Estudos espectroeletroquímicos.	75
A) O efeito de potenciais catódicos	75
B) O efeito de potenciais anódicos	81
3.3.2.5. Comparação entre os processos fotoquímicos e eletroquímicos.	82
3.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
<u>CAPÍTULO IV: CONCLUSÕES</u>	87

RESUMO

O uso de técnicas espectroscópicas para o estudo de questões ambientais é uma área de pesquisa que vem experimentando importante desenvolvimento em tempos recentes. Essas técnicas abrangem métodos espectroscópicos intensificados, que proporcionam grande sensibilidade e seletividade para a detecção de espécies químicas em baixas concentrações. Nesta dissertação, propomos a introdução de uma nova metodologia aplicada ao estudo da fotodegradação de moléculas de interesse ambiental. Utilizamos técnicas de espectroscopia Raman intensificada pela superfície (SERS) para a análise dos processos de fotodegradação de azo-corantes mediados por dióxido de titânio. Nosso primeiro passo para o desenvolvimento dessa metodologia foi realizar um estudo comparativo acerca de diferentes métodos para preparação de um substrato SERS-ativo – sobre cuja superfície viríamos a proceder a fotodegradação de corantes e simultaneamente o estudo espectroscópico desse processo. A dificuldade na preparação do substrato reside no fato de que é necessário produzir uma superfície simultaneamente fotocatalítica (pela presença do semicondutor TiO_2) e com atividade SERS (pela presença de partículas de Ag nanoestruturadas). Assim, três diferentes métodos para a preparação do substrato foram estudados, buscando obter atividade SERS aliada à reprodutibilidade.

Escolhido o método mais satisfatório, utilizamos o substrato para realizar estudos SERS dos processos de fotodegradação de dois corantes: vermelho do Congo e verde de Janus. Considerando que a degradação fotocatalítica pode envolver oxidação e redução das moléculas, foi realizado também o estudo espectroeletróquímico dos dois corantes, buscando correlações que ajudassem a esclarecer as transformações envolvidas nas etapas iniciais da fotodegradação dessas substâncias. 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 redução. A combinação de dados da fotodegradação de corantes com seu estudo via eletroquímica – utilizando técnicas de espectroscopia intensificada para a identificação e caracterização de produtos – mostrou-se bastante promissora, no sentido de oferecer informações relevantes sobre os complexos mecanismos envolvidos nos processos de fotodegradação.

ABSTRACT

The use of spectroscopic techniques for the study of environmental questions is a research area has been experiencing important developments in recent years. These techniques embrace intensified spectroscopic methods, which offer great sensibility and selectivity for the detection of chemical species in low concentrations. In this work, we propose the introduction of a new methodology to be applied to the study of photodegradation of environmentally relevant molecules. We employed surface-enhanced Raman spectroscopy to the analysis of photodegradation of azo-dyes mediated by titanium dioxide.

First, we performed a comparative study concerning the different methods for the preparation of SERS-active substrate, onto which we would carry out simultaneously the photodegradation of dyes and the spectroscopic study of the process. The difficulty in the preparation of such substrates resides in the fact that it is necessary to produce a surface which is all together photocatalytic (by the presence of the semiconducting TiO_2) and SERS-active (by the presence of nanostructured silver). In this context, three different preparation methods were investigated, with the purpose of achieving good SERS activity and reproducibility.

The optimized SERS-active substrate was employed to study the photodegradation of two azo-dyes: Congo red and Janus green. Considering that the photocatalytic degradation process might involve either the oxidation or the reduction of molecules, the spectroelectrochemical study of both dyes was also performed, in order to in order to search for important correlations that would help to clarify the transformations involved in the initial steps of the photochemical decomposition of these substances. The obtained results revealed that the first steps of the degradation processes of both dyes followed different routes: whereas for Congo red there are evidences of an oxidation process, for Janus green the evidences point to a reduction mechanism. The combination of the data relative to the photochemical behavior of the dyes and their electrochemical study – using enhanced spectroscopic techniques for identification and characterization of products – has proven to be very promising, in the sense of offering relevant information with respect to the complex mechanisms that are involved in photodegradation processes.

ABREVIATÖES

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

HPA's – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

$HO\cdot$ – Radical hidroxila

CB – Banda de condução

VB – Banda de valência

e^- – Elétron

h^+ – Buraco

NHE – Eletrodo normal de hidrogênio

$O_2\cdot$ – Radical superóxido

Tons – Toneladas

P25 – Dióxido de Titânio fornecido pela Degussa

ITO – óxido de estanho dopado com índio

eV – Elétron-volt

λ – comprimento de onda

ORC – ciclos de oxidação redução

CURRÍCULO

1. Dados Pessoais

Nome: Carlos Eduardo Bonancêa

Local de Nascimento: Botucatu – SP

Data de Nascimento: 08 de novembro de 1978

Nacionalidade: Brasileiro

2. Formação Acadêmica

Local: Universidade Estadual de Londrina – Londrina – PR.

Curso: Licenciatura Plena em Química

Duração: 1998 – 2002

3. Trabalhos Publicados

H. de Santana, C. E. Bonancêa e K. Takashima – 2003 – Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Química Nova*, 26, 807.

4. Participações em Congressos

Evento: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Local: Salvador – BA

Ano: 2004

Título do Trabalho: Desenvolvimento de substratos de Ag/TiO₂ para o estudo espectroscópico de processos de fotodegradação.

Autores: C. E. Bonancêa, P. Corio e M. L. A. Temperini

Evento: 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Local: Poços de Caldas – MG

Ano: 2005

Trabalho Aprovado: Uso da espectroscopia Raman intensificada no estudo do mecanismo de fotodegradação do corante verde de Janus mediado por TiO₂.

Autores: C. E. Bonancêa, M. L. de Souza e P. Corio

Evento: 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Local: Poços de Caldas – MG

Ano: 2005

Trabalho Aprovado: Estudo do comportamento eletroquímico do azo-corante vermelho do Congo através de técnicas de espectroscopia vibracional e eletrônica.

Autores: M. L. de Souza, C. E. Bonancêa e P. Corio

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01.	Esquema representativo dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman).	17
Figura 02.	Estruturas das duas principais formas do TiO_2 , rutila ($a = b = 4,584 \text{ \AA}$ e $c = 2,953 \text{ \AA}$) e anatase ($a = b = 3,782 \text{ \AA}$ e $c = 9,502 \text{ \AA}$).	23
Figura 03.	Princípio de fotocatalise em uma partícula de TiO_2 .	24
Figura 04.	Fórmulas estruturais dos azo-corantes vermelho de Congo e verde de Janus.	27
Figura 05.	Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio utilizada nos experimentos de fotodegradação.	34
Figura 06.	Representação esquemática do arranjo experimental utilizado nos experimentos de fotodegradação dos corantes sobre os filmes de Ag,TiO_2 .	38
Figura 07.	Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para obtenção dos espectros SERS no espectrômetro Renishaw.	39
Figura 08.	Espectros FT-Raman do TiO_2 Degussa P25 ^R (formado por 70 % anatase e 30 % rutila) antes e após aquecimento a 800 °C. ($\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$).	41
Figura 09.	Espectros Raman filme do TiO_2 e do reagente comercial Degussa P25 ^R . ($\lambda_0 = 632,8$).	43
Figura 10.	Espectro Raman da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sobre filmes de TiO_2 e Ag,TiO_2 (SERS) preparado pelo método fotoquímico de redução da prata. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$.	45
Figura 11.	Efeito da radiação laser sobre a intensificação do sinal Raman da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sobre o filme de Ag,TiO_2 preparado fotoquimicamente.	46
Figura 12.	Espectros SERS da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sobre filmes de Ag,TiO_2 preparados fotoquimicamente em diferentes tempos de exposição a radiação UV, aquecidos em diferentes tempos e temperaturas. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ - $45 \text{ \mu W/\mu m}^2$.	47

- Figura 13.** Espectros Raman da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sobre filmes de TiO_2 e Ag,TiO_2 (SERS) preparado pelo método eletroquímico de redução da prata. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm} - 45 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. 48
- Figura 14.** Espectros SERS da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sobre filmes Ag,TiO_2 preparados pelo método químico em vários tempos de redução da prata. Relação em quantidade de matéria de $\text{TiO}_2:\text{AgNO}_3$ de 26:1. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm} - 45 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. 50
- Figura 15.** Espectros SERS da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sobre filmes Ag,TiO_2 preparados pelo método químico em vários tempos de redução da prata. Relação em números de mol de $\text{TiO}_2:\text{AgNO}_3$ de 26:1 e 256:1. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm} - 45 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. 51
- Figura 16.** Espectros SERS da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sobre filmes de Ag,TiO_2 preparados pela redução fotoquímica, eletroquímica e química da prata. 52
- Figura 17.** Espectros de absorção no UV-VIS do vermelho do Congo em solução aquosa nas concentrações indicadas. 53
- Figura 18.** Espectros Raman do vermelho do Congo sólido e adsorvido sobre os filmes de TiO_2 e Ag,TiO_2 em duas radiações incidentes diferentes (632,8 e 514,5 nm). 55
- Figura 19.** Fotodegradação do vermelho do Congo sobre filme de Ag,TiO_2 acompanhado por espectroscopia Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV. ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$). 58
- Figura 20.** Fotodegradação do vermelho do Congo sobre filme de Ag,TiO_2 acompanhado por espectroscopia Raman ressonante, em função do tempo de incidência de radiação UV. ($\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$). 59
- Figura 21.** Espectros SERS do vermelho do Congo obtidos em eletrodo de prata em solução aquosa de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, nos potenciais indicados. ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$). 61
- Figura 22.** Representação da reação de redução eletroquímica do vermelho do Congo. 62
- Figura 23.** Espectros SERS do vermelho do Congo obtidos em eletrodo de prata em solução aquosa de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, nos potenciais indicados. ($\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$). 63

Figura 24.	Redução eletroquímica do vermelho do Congo acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado. Solução de trabalho: solução aquosa de vermelho do Congo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.	64
Figura 25.	Estudo espectroeletroquímico do vermelho do Congo na região do UV-VIS. Potenciais aplicados: $-0,1$ e $-0,7 \text{ V}$. Solução de trabalho: solução aquosa de vermelho do Congo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.	65
Figura 26.	Oxidação eletroquímica do vermelho do Congo acompanhada por espectroscopia SERS sobre eletrodo de ouro em função do potencial aplicado. ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$). Solução de trabalho: solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.	66
Figura 27.	Oxidação eletroquímica do vermelho do Congo acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado. Solução de trabalho: solução aquosa de vermelho do Congo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ / KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.	67
Figura 28.	Espectros SERS do vermelho do Congo adsorvido sobre filme de Ag,TiO ₂ (a) antes e (b) após exposição à radiação UV; espectros SERS do vermelho do Congo adsorvido sobre eletrodo metálico nos potenciais de (c) $+0,5 \text{ V}$ e (d) $-0,9 \text{ V}$.	68
Figura 29.	Espectros de absorção no UV-VIS do verde de Janus em solução aquosa em diferentes concentrações.	70
Figura 30.	Espectros Raman do verde de Janus sólido e adsorvido sobre os filmes de TiO ₂ e Ag,TiO ₂ em duas radiações incidentes diferentes ($632,8$ e $514,5 \text{ nm}$).	71
Figura 31.	Fórmulas estruturais do azobenzeno e da fenazina.	72
Figura 32.	Fotodegradação do verde de Janus sobre filme de Ag,TiO ₂ acompanhado por espectroscopia Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$).	74
Figura 33.	Redução eletroquímica do verde de Janus acompanhada por espectroscopia SERS sobre eletrodo de prata em função do potencial aplicado ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$). Solução de trabalho: solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.	76

- Figura 34.** Espectros SERS do verde de Janus adsorvido sobre eletrodo de prata nos potenciais de indicados. A seta indica a ordem na qual as medidas foram obtidas. 77
- Figura 35.** Representação da reação de redução eletroquímica do verde de Janus. 79
- Figura 36.** Redução eletroquímica do verde de Janus acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado. Solução de trabalho: solução aquosa de verde de Janus $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. 80
- Figura 37.** Oxidação eletroquímica do verde de Janus acompanhada por espectroscopia SERS sobre eletrodo de ouro em função do potencial aplicado. ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$). Solução de trabalho: solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. 81
- Figura 38.** Oxidação eletroquímica do verde de Janus acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado. Solução de trabalho: solução aquosa de verde de Janus $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. 82
- Figura 39.** Espectros SERS do verde de Janus adsorvido sobre filme de TiO_2/Ag (a) antes e (b) após exposição à radiação UV por 120 minutos; espectros SERS do verde de Janus adsorvido sobre eletrodo metálico nos potenciais de (c) $-0,1\text{V}$ (após redução em $-1,0\text{V}$) e (d) $+1,0 \text{ V}$. 83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01. Freqüências e espécies de simetria dos modos vibracionais característicos das duas principais formas cristalinas do TiO ₂ .	42
Tabela 02. Freqüências e atribuição vibracional dos principais modos observados no espectro Raman do vermelho do Congo.	57
Tabela 03. 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.	73
Tabela 04. Freqüências Raman características do produto de redução das moléculas de fenazina e verde de Janus.	78

CAPÍTULO I:**INTRODUÇÃO E OBJETIVOS****1. INTRODUÇÃO GERAL**

Com o grande desenvolvimento industrial, urbano e agrícola dos últimos anos, a quantidade de poluentes lançados no meio ambiente tem aumentado drasticamente. Os ambientes aquáticos acabam sendo bastante prejudicados, pois os rios, lagos, lençóis freáticos, entre outros; acabam se tornando o paradeiro final desses contaminantes. O fato tem atraído um grande interesse científico em encontrar uma metodologia eficaz para o tratamento de sistemas aquáticos contaminados.

Os processos atuais para o tratamento de efluentes, adotados pela indústria para reduzir a grande quantidade de contaminantes lançados no meio ambiente, precisam ser reavaliados, e a necessidade de desenvolvimento de novas metodologias é uma realidade. Principalmente quando se trata de efluentes contendo corantes da família dos azo-corantes. Essa classe de corantes apresenta uma estabilidade bastante alta quando tratados pelos métodos mais tradicionais, como por exemplo os métodos físicos de tratamento, que englobam basicamente processos de transferência de fases, sendo bastante utilizados os processos de extração, adsorção e de separação molecular, e os processos biológicos. Entretanto, nenhum deles é capaz de dar uma solução definitiva para o problema.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam-se eficientes na degradação de contaminantes orgânicos, pois geram radicais livres que provocam reações em cadeia, tornando o processo bastante eficaz. Dentre esses, podemos destacar os processos de fotocatalise heterogênea utilizando materiais semicondutores. Apesar disso, o processo de degradação pode ser incompleto. É necessário, portanto, que se conheça de fato o que está sendo formado no ambiente. É também importante que se saibam quais são os mecanismos envolvidos e quais os produtos formados, para cada classe de poluentes.

Existe um número bastante significativo de trabalhos envolvendo o estudo dos processos de fotodegradação de diferentes moléculas, dentre as quais podemos destacar fenol, cloro-fenóis e outros compostos organoclorados, e corantes¹ – os

quais são poluentes muitos comuns em efluentes industriais. A principal abordagem utilizada na maioria desses estudos consiste na caracterização da degradação e de seus parâmetros cinéticos através de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível, HPLC (CLAE) ou espectrometria de massa, acoplada ou não a processos de separação. 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.

Para melhor compreensão da abordagem experimental adotada nesse trabalho, vamos apresentar a seguir alguns fundamentos acerca da espectroscopia Raman e, mais especificamente, da técnica SERS.

1.1. 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 gasosa². 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 vibração².

Os mecanismos de espalhamento para o efeito Raman e Rayleigh podem ser esquematicamente representados conforme mostra a figura 01.

Figura 01. 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 vibracional 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 espalhada².

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-, piko- e femtograma³.

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 de moléculas. A técnica SERS torna-se, portanto, muito mais sensível do que o Raman normal.

1.1.1. Estudos SERS

A área de SERS tem sido uma das que mais experimentou avanços dentre as pesquisas em espectroscopia Raman nos últimos anos. 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 trabalhos⁴. 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.

1.1.2. As superfícies SERS-ativas

O efeito SERS ocorre para uma variedade de moléculas adsorvidas sobre a superfície de relativamente poucos metais. Os metais normalmente utilizados e que mostram maior atividade SERS são ouro, prata e cobre. Observa-se que a intensificação SERS ocorre apenas em superfícies metálicas com características específicas. Estas superfícies, especialmente preparadas, em geral contêm muitas partículas microscópicas do metal. Os sistemas normalmente utilizados são eletrodos ativados eletroquimicamente, soluções metálicas coloidais e filmes finos de metais em forma de ilhas depositados em condições de ultra-alto vácuo³.

A rugosidade superficial é uma das condições necessárias para que a superfície seja SERS-ativa. As propriedades eletromagnéticas que determinam a atividade SERS são⁵:

- propriedades ópticas do metal utilizado como substrato;
- forma das partículas metálicas e seu arranjo periódico;
- rugosidade e tamanho das partículas metálicas na superfície;
- empacotamento das partículas metálicas.

1.2. SERS E RAMAN APLICADOS A SISTEMAS AMBIENTAIS

Com o objetivo de utilizar a técnica SERS em ambientes reais, muitos estudos foram feitos no sentido de desenvolver substratos duráveis, de baixo custo, e que pudessem ser preparados de maneira reprodutível. A base é invariavelmente a produção de uma superfície metálica rugosa, tais como eletrodos tratados eletroquimicamente, microesferas cobertas por metais⁶, filmes de ilhas metálicas, ou ainda colóides. Esses substratos encontraram muitas aplicações em áreas de interesse ambiental e áreas médicas. Foram usados, por exemplo, para a detecção de HPA's⁷, compostos organofosforados⁸, pesticidas clorados⁹ e fungicidas¹⁰.

A alta especificidade molecular do SERS fornece informações equivalentes à de uma cromatografia de alta resolução, mesmo quando a separação cromatográfica não é possível¹¹. Assim, pode-se identificar e quantificar uma mistura de materiais por meio da espectroscopia Raman e SERS usando métodos quimiométricos, os quais exploram o grande número de informações fornecidas sobre cada molécula pelos espectros Raman.

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 de 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.

No presente trabalho, iremos apresentar algumas possibilidades de utilização dessas técnicas espectroscópicas para a identificação e caracterização de corantes e de seus produtos de degradação fotocatalítica. Conforme veremos, os processos fotocatalíticos podem levar a formação de uma série de produtos em baixas concentrações, cujo estudo se beneficia das características peculiares à espectroscopia Raman e SERS. Nesse sentido discutimos a seguir algumas características dos processos de fotocatalise do tipo que estudamos neste trabalho.

1.3. PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

As regulamentações relacionadas com a qualidade das águas vêm se tornando cada vez mais restritivas, principalmente em função da constatação definitiva da vulnerabilidade desse recurso essencial. O tratamento de poluentes orgânicos em ambientes aquáticos por Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se mostrado uma alternativa bastante promissora.

Os POAs dividem-se em processos heterogêneos e homogêneos. Nos processos homogêneos, o catalisador se encontra dissolvido na fase aquosa e pode ser um problema em potencial para o meio ambiente. Esse fato faz com que um processo de separação deva ser adaptado para sua remoção no final do processo, e na maioria dos casos essa separação pode ser técnica e/ou economicamente inviável. Os processos em que o catalisador é utilizado em uma fase diferente à da solução contaminada, chamados de processos heterogêneos, apresentam vantagens por propiciarem mais fácil separação do catalisador. Entretanto, o controle dos processos heterogêneos é usualmente mais complexo, o que pode ser explicado pelo fato de cinco etapas serem necessárias para que os processos possam ocorrer¹²:

- difusão das espécies (água, oxigênio, moléculas orgânicas) para a superfície,
- adsorção das espécies na superfície,
- reação na superfície,
- dessorção dos produtos da superfície, e
- difusão dos produtos da superfície.

Os POAs têm como principal característica a geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$), que 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 orgânicos¹³. Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores ou ainda o reagente de Fenton¹⁴.

1.3.1. Catalisadores

Os óxidos metálicos são a principal classe de compostos que apresentam atividade fotocatalítica, e podem ser classificados de acordo com suas propriedades físico-químicas. Uma dessas propriedades é a estabilidade. Metais com alto estado de oxidação instável, como Pt, Pd, Ru, Au, e Ag não apresentam óxidos estáveis em temperaturas moderadas. A maioria dos catalisadores de óxidos metálicos utilizados, constituem-se de óxidos com altos estados de oxidação estáveis como, por exemplo, os óxidos de Ti, V, Cr, Zn, e Al. Já o Fe, Co, Ni, e Pb pertencem ao grupo com altos estados de oxidação de estabilidade intermediária. Outro possível critério de classificação é quanto a sua condutividade elétrica: os isolantes apresentam baixa mobilidade dos elétrons e, portanto, sua atividade fotocatalítica é baixa. Além disso, com algumas exceções, os óxidos metálicos do tipo n não são cataliticamente ativos¹².

Além dos óxidos, alguns metais nobres apresentam atividade catalítica mesmo na forma de substâncias simples. Esses metais podem ser suportados sobre óxidos metálicos (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO_2 e CeO_2) ou sobre carvão ativo, para que sua atividade e estabilidade sejam melhoradas¹².

Sabe-se que os óxidos metálicos têm atividade catalítica usualmente menor do que os metais nobres¹². Contudo, a sua utilização pode ser vantajosa por serem mais resistentes ao envenenamento. Além disso, a combinação de dois ou mais óxidos metálicos pode melhorar o aspecto relacionado à seletividade, bem como otimizar a atividade fotocatalítica do material.

Processos fotocatalíticos utilizando materiais semicondutores são métodos eficientes e bastante gerais para a decomposição de poluentes orgânicos em água ou ar^{1,15}. Dentre os materiais semicondutores, um dos mais utilizados é o dióxido de titânio, TiO_2 , devido a algumas propriedades convenientes: apresenta custo baixo, é relativamente inerte e relativamente eficiente nos processos de fotocatalise^{16,17,18,19}. 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^{20,21,22}. Pode-se, assim, construir reatores adequados para o tratamento de águas em sistemas fechados.

Existem duas fases cristalinas do TiO_2 que são importantes em fotocatalise: anatase e rutila. Ambas são tetragonais. Anatase é normalmente considerada como a fase fotoativa¹⁷, e tem um *band gap* de 3,2 eV (ou 385 nm). A fase rutila, à qual se atribui um baixo poder catalítico, tem um *band gap* de 3,0 eV (ou 410 nm). Existem preparações de TiO_2 que contêm ambas as fases, e muitos desses catalisadores exibem uma atividade fotocatalítica superior a qualquer uma das fases individuais. O exemplo mais conhecido é o Degussa P25^R, que contém aproximadamente 70% anatase e 30% rutila. As razões para a melhor atividade de materiais contendo ambas as fases em comparação com uma única fase não são bem estabelecidas. Uma possível explicação pode estar relacionada ao fato de que o TiO_2 Degussa P25^R tem uma afinidade superficial por muitos poluentes orgânicos maior do que a forma anatase pura²³.

Vários trabalhos reportados na literatura descrevem a utilização do TiO_2 P25^R como fotocatalisador em processo de degradação de compostos orgânicos. Lachheb e col.²⁴ descreveram a utilização do TiO_2 P25^R na degradação de vários corantes. Segundo os autores, o fotocatalisador se mostrou eficiente na descoloração e na mineralização desses poluentes. Outros trabalhos também descrevem os processos de fotodegradação de corantes com diferentes estruturas químicas mediados pelo TiO_2 P25^R^{25,26,27}. Alguns trabalhos ainda destacam sua utilização como catalisador

nos processos de degradação de outros compostos orgânicos como: atrazina¹⁶, etilenoglicol, ácidos acético e fórmico²⁸, 4-clorofenol²², organofosfonatos²⁹, dentre outros.

Na figura 02 são apresentadas as celas unitárias das duas principais formas cristalinas do TiO_2 , a anatase e a rutila.

Figura 02. Estruturas das duas principais formas do TiO_2 , rutila ($a = b = 4,584 \text{ \AA}$ e $c = 2,953 \text{ \AA}$) e anatase ($a = b = 3,782 \text{ \AA}$ e $c = 9,502 \text{ \AA}$)³⁰.

Em ambas as estruturas cada átomo de titânio está cercado por seis átomos de oxigênio, em uma configuração octaédrica mais ou menos distorcida. As principais diferenças observadas entre as duas fases são, além das diferenças nos comprimentos de ligação, uma considerável distorção no ângulo de 90° da ligação observada na forma anatase.

1.3.2. Princípios da fotocatalise em dióxido de titânio

Os métodos de fotocatalise baseiam-se na incidência de radiação com comprimento de onda adequado sobre um material semicondutor, 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 da catálise da degradação dos compostos orgânicos³¹. Assim, quando soluções aquosas contendo impurezas orgânicas são expostas à 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 . 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. Outra possibilidade em termos de mecanismos seria a oxidação ou redução direta das moléculas orgânicas adsorvidas sobre o semiconductor³². A compreensão, por exemplo, de quão importante é o mecanismo de degradação que envolve a oxidação direta, em relação a um outro mecanismo que envolve a formação do radical hidroxila, pode ajudar no desenvolvimento de melhores catalisadores.

O princípio da fotocatalise em semicondutores pode ser compreendido analisando-se a figura a seguir.

Figura 03. Princípio de fotocatalise em uma partícula de TiO_2 .

Quando um semiconductor, como por exemplo o TiO_2 , é excitado com radiação capaz de promover uma transição entre as bandas de condução e valência do material, um par *elétron-buraco* é formado.

Caso esse processo ocorra em solução aquosa, o buraco produzido na superfície do TiO_2 reage com água ou com íons hidroxila produzindo uma espécie altamente reativa: o radical hidroxila, $\text{HO}^\bullet$.

O elétron promovido para a banda de condução pela irradiação do fotocatalisador pode, por outro lado, combinar-se com o oxigênio molecular dissolvido, produzindo o radical superóxido, $\text{O}_2^\cdot$.

Esse radical, por sua vez, reage com a água ou íons hidroxila para a formação de radicais hidroxila, peróxido de hidrogênio, e outro íons e radicais bastante reativos. O $\text{HO}^\cdot$ apresenta um potencial de oxidação de aproximadamente 2,9 V versus NHE (eletrodo normal de hidrogênio), o que é suficiente para oxidar a maioria dos poluentes presentes em resíduos aquosos. Os radicais hidroxila e as outras substâncias formadas apresentam como característica um alto poder oxidante, e em contato com moléculas orgânicas podem levar à sua oxidação e, idealmente, à sua mineralização, ou seja, à formação de espécies inorgânicas, conforme mostra o esquema abaixo:

Entretanto, quando o TiO_2 é utilizado em aplicações práticas, o processo de degradação pode ser incompleto. É, portanto, importante que se saibam 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.

Dentre os poluentes cuja degradação é motivo de preocupação no que se refere a impactos ambientais, os corantes aparecem com particular relevo. Os

motivos para essa relevância, que em parte contribuíram para que nosso trabalho fosse voltado para os corantes, serão discutidos brevemente a seguir.

1.4. CORANTES E SUA IMPORTÂNCIA AMBIENTAL

A economia de água em processos produtivos vem ganhando especial atenção devido ao grande valor que tem sido atribuído a esse bem. Aliado a isso, podemos mencionar algumas perspectivas preocupantes para o século que se inicia, como, por exemplo, a previsão feita pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP), que estima que já em 2010 a demanda de água será superior a capacidade hídrica dos mananciais do Estado³³. Dentro desse contexto, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido à geração de grandes volumes de efluentes, os quais, quando tratados inadequadamente, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento.

A importância dos corantes é portanto evidente. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, dentre outras. Aproximadamente dez mil diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo^{34,35,36} e 26.500 toneladas somente no Brasil³⁷.

Uma molécula de corante possui em sua estrutura duas partes principais, o grupo cromóforo e o grupo responsável pela sua fixação sobre a fibra. As classes químicas de corantes mais empregadas em escala industrial são: azo-corantes, antraquinonas e os derivados de ftalocianinas. Dentro desses, o grupo mais representativo e largamente empregado são os azo-corantes, que se caracterizam por apresentar um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. Os azo-corantes representam mais da metade dos corantes atualmente utilizados no mundo³⁸. A outra parte de uma molécula de corante ligada ao grupo cromóforo é responsável pela sua fixação sobre a fibra. Existem atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação, como por exemplo, ácido, direto, básico, de enxofre e reativos. Os corantes reativos são os mais utilizados, e são assim chamados devido a sua capacidade de formar ligações covalentes com a fibra.

A poluição de ambientes aquáticos com esses compostos provoca, além da poluição visual, alterações nos ciclos biológicos, afetando principalmente os processos de fotossíntese. Além desse fato, estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, principalmente a dos azo-corantes, e seus produtos de degradação (tais como aminas aromáticas), são altamente carcinogênicos³⁹.

Devido a sua importância comercial, o impacto e a toxicidade dos corantes liberados no meio ambiente têm sido bastante estudados. Vários métodos têm sido reportados como alternativas para o tratamento de efluentes industriais contendo corantes. Dentre eles, podemos citar métodos físicos (tais como processos de adsorção⁴⁰), métodos químicos⁴¹ (como, por exemplo, tratamentos com ozônio ou cloro) ou ainda processos biológicos⁴². Além desses, processos de degradação fotocatalítica têm também despertado muito interesse⁴³. As tecnologias tradicionais de tratamento de água residual têm-se mostrado de eficiência limitada para o manuseio de águas residuais contendo corantes sintéticos devido, em parte, à estabilidade química desses poluentes.

Nesse trabalho, estaremos concentrando nossa atenção em dois azo-corantes utilizados industrialmente. O vermelho do Congo, um diazo com cadeia carbônica aniônica; e o verde de Janus, um monoazo cuja cadeia carbônica é catiônica. Suas fórmulas estruturais estão representadas a seguir.

Figura 04. Fórmulas estruturais dos azo-corantes vermelho de Congo e verde de Janus.

Outra razão reforça o interesse pelo estudo da interação entre corantes e TiO_2 . A utilização de certas classes de corantes em células solares vem sendo amplamente estudada^{44,45} e, nesse sentido, estudos que levem a uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção desses corantes sobre a superfície do semicondutor são relevantes para o desenvolvimento de células solares mais eficientes.

1.5. OBJETIVOS

Os objetivos gerais que nortearam este trabalho relacionavam-se à temática da análise de processos de degradação fotocatalítica de espécies químicas poluentes por meio de técnicas espectroscópicas. Entre eles, incluem-se:

- o desenvolvimento de metodologias voltadas para a caracterização de produtos e intermediários de degradação fotocatalítica de corantes;
- o estudo dos mecanismos envolvidos nos processos de degradação de corantes sobre TiO_2 , através da incidência de radiação ultravioleta;

Entre os objetivos específicos alcançados com este trabalho estão:

- o desenvolvimento de substratos SERS-ativos associados a catalisadores de degradação de poluentes;
- o estudo vibracional detalhado (Raman ressonante e SERS) das moléculas dos corantes vermelho do Congo e verde de Janus;
- o estudo Raman ressonante e SERS do processo de adsorção dos corantes vermelho do Congo e verde de Janus sobre TiO_2 e Ag/TiO_2 ;
- a caracterização vibracional dos produtos de processos faradáicos dos corantes vermelho do Congo e verde de Janus sobre eletrodos metálicos.

1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Hofmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. e Bahnemann, D. W.; *Chemical Reviews*, 95, **(1995)**, 69.
- ² Sala, O.; Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Editora UNESP, **1995**.
- ³ de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A. e Sala, O.; *Química Nova*, 22, **(1999)**, 541.
- ⁴ Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzan, I.; Dasari, R. R. e Feld, M. S.; *Chemical Reviews*, 99, **(1999)**, 2957.
- ⁵ Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H. e Akemann, W.; *Journal of. Physics: Condens. Matter*, 4, **(1992)**, 1143.
- ⁶ Bello, J. M.; Stokes, D. L. e Vo-Dinh, T.; *Applied Spectroscopy*, 43, **(1989)**, 1325.
- ⁷ Vo-Dinh, T. e Halevi P.; *Photonic Probes of Surfaces*, **(1995)**, 65.
- ⁸ Alak, A. M. e Vo-Dinh, T.; *Analytical Chemistry*, 59, **(1987)**, 2149.
- ⁹ Alak, A. M. e Vo-Dinh, T.; *Analytical Chimica Acta*, 206, **(1988)**, 333.
- ¹⁰ Narayanan, V. A.; Begun, G. M.; Stokes, D. L.; Sutherland, W. S. e Vo-Dinh, T.; *Journal of Raman Spectroscopy*, 23, **(1992)**, 281.
- ¹¹ Carron, K. T. e Kennedy, B. J.; *Analytical Chemistry*, 67, **(1995)**, 3353.
- ¹² Pirkanniemi, K. e Sillanpää, M.; *Chemosphere*, 48, **(2002)**, 1047.
- ¹³ Nogueira, R. F. P. e Jardim, W. F.; *Química Nova*, 21, **(1998)**, 69.
- ¹⁴ Freire, R. S.; Pelegrine, R.; Kubota, L.; Duran, N. e Peralta-Zamora, P.; *Química Nova*, 23, **(2000)**, 504.
- ¹⁵ Stafford, U.; Gray, K. A. e Kamat, P. V.; *Heterogeneous Chemistry Reviews*, 3, **(1996)**, 77.
- ¹⁶ Santana, H.; Bonancêa, C. E. e Takashima, K.; *Química Nova*, 26, **(2003)**, 807.
- ¹⁷ Pelizzetti, E.; Minero, C.; Piccinini, P. e Vicenti, M.; *Coordination Chemical Review* 125, **(1993)**, 183.
- ¹⁸ O`Shea, K. E.; Beightol, S.; Garcia, I.; Aguiar, M.; Kalen, D. V. e Cooper, W. J.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 107, **(1997)**, 221.
- ¹⁹ Texier, I.; Ouazzani, J.; Dalaire, J. e Giannotti, C.; *Tetrahedron*, 55, **(1999)**, 3401.
- ²⁰ Su, L. e Lu, Z.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 107, **(1997)**, 245.
- ²¹ Hidaka, H.; Nagaoka, H.; Nohara, K.; Shimura, T.; Horishi, S.; Zao, J. e Serpone, N.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98, **(1996)**, 73.
-

-
- ²² Vinodigopal, K.; Stanford, U.; Gray, K.A. e Kamat, P. V.; *Journal of Physical Chemistry*, 98, **(1994)**, 6797.
- ²³ Gray, K.A. e Stafford, U.; *Research on Chemical Intermediates*, 20, **(1994)**, 835.
- ²⁴ Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C. e Herrmann, J.; *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, **(2002)**, 75.
- ²⁵ Forgacs, E.; Cserháti, T. e Oros, G.; *Environment International*, 30, **(2004)**, 953.
- ²⁶ Guillard, C.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E. e Herrmann, J.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158, **(2003)**, 27.
- ²⁷ Hachem, C.; Bocquillon, F.; Zahraa, O. e Bouchy, M.; *Dyes and Pigments*, 49, **(2001)**, 117.
- ²⁸ Hidaka, H.; Nagaoka, H.; Nohara, J.; Shimura, T.; Horikoshi, S.; Zhao, J. e Serpone, N.; *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 98, **(1996)**, 73.
- ²⁹ K. E. O'Shea, S. Beightol, I. Garcia, M. Aguiar, D. V. Kalen, W. J. Cooper; *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 107, **(1997)**, 221.
- ³⁰ Diebold, U.; *Surface Science Reports*, 48, **(2003)**, 53.
- ³¹ Mills, A. e Le Hunte, S.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, **(1997)**, 1.
- ³² Kamat, P. V. e Meisel, D.; *C. R. Chimie*, 6, **(2003)**, 999.
- ³³ Furtado, M.R.; *Química e Derivados*, **(1997)**, 10.
- ³⁴ Spadaro, J. T.; Gold, M. H. e Renganathan, V.; *Applied Environmental and Microbiology*, 58, **(1992)**, 2397.
- ³⁵ Nigam, P. e Marchant, R.; *Biotechnology Letters*, 17, **(1995)**, 993.
- ³⁶ Nigam, P.; Banat, I. M.; Singh, D. e Marchant, R.; *Process Biochemistry*, 31, **(1996)**, 435.
- ³⁷ Guaratini, C.C.I. e Zanoni, M.V.B.; *Química Nova*, 23, **(2000)**, 71.
- ³⁸ Vandevivere, P.V.; Bianchi, R. e Verstraete, W.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, **(1998)**, 289.
- ³⁹ Brown, M. A. e de Vito, S. C.; *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23, **(1993)**, 249.
- ⁴⁰ Houas, A.; Bakir, I.; Ksibi, M. e Elaloui, E.; *Journal of Chemical Physics*, 96, **(1999)**, 479.
- ⁴¹ Slokar, Y. M. e Le Marechal, A. M.; *Dyes and Pigments*, 37, **(1998)**, 335.
-

-
- ⁴² More, A. T.; Vira, A. e Fogel, S.; *Environmental Science and Technology*, 23. **(1989)**, 403.
- ⁴³ Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C. e Herrmann J. M.; *Applied Catalysis B-Environmental*, 39, **(2002)**, 75.
- ⁴⁴ Garcia, C. G. e Iha, N.Y.M.; *International Journal of Photoenergy*; 3, **(2001)**, 137.
- ⁴⁵ Falaras, P.; Hugot-Le-Goff, A.; Bernard, M. C. e Xagas, A.; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 64, **(2000)**, 167.

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. 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;
- *laser* He-Ne (Spectra Physic, modelo 127), radiação em 632,8 nm;
- *laser* de argônio (Spectra Physic, modelo 543), radiações em 514,5 e 488,0 nm;
- Espectrômetro FT-Raman (Bruker, RFS 100) equipado com *laser* Nd:YAG ($\lambda = 1064\text{ nm}$) e com detector de Ge refrigerado com N_2 líquido;
- 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;
- Lâmpada de vapor de mercúrio modelo R51 Mineralight, cujo espectro de emissão é apresentado a seguir.

Figura 05. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio utilizada nos experimentos de fotodegradação.

2.2. MATERIAIS E REAGENTES

Dióxido de titânio - TiO_2 Degussa P25^R (70% anatase e 30% rutila). Vermelho do Congo, $M = 696.66 \text{ g mol}^{-1}$ e verde de Janus $M = 511.08 \text{ g mol}^{-1}$, Merck.

2.3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.3.1. Preparação dos filmes de TiO_2

Os filmes de TiO_2 foram preparados conforme o procedimento descrito por Santana e col.¹. Foi preparada uma solução com 0,19 mL de NH_4OH e 0,17 mL de H_2O_2 (30%), diluídos para 5 mL com água desionizada. Esta solução foi adicionada a 0,175 g de TiO_2 e aquecida até a formação de um gel a 75°C sob agitação magnética por aproximadamente 1 hora. Para aumentar a fluidez do gel e melhorar a sua aderência sobre a superfície de lâminas de vidro de microscópio ou ITO (óxido de estanho dopado com índio) – materiais utilizados como suporte – foram adicionadas 1 gota de Triton X-100 e 3 gotas de acetilacetona. A emulsão formada foi cuidadosamente depositada com o auxílio de uma pipeta de Pasteur sobre o suporte estacionário. 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.

2.3.2. Preparação dos substratos de Ag/TiO₂ SERS-ativos

Uma questão chave para a aplicação prática de nanoestruturas metálicas em análise química é a sua fabricação de maneira reprodutível. Para o desenvolvimento de nosso estudo, o desafio inicial que se colocou foi o preparo e a caracterização dos substratos SERS-ativos sobre TiO₂ com alta sensibilidade, especificidade e que pudessem ser preparados de maneira reprodutível.

Foram analisados três diferentes métodos de preparação da superfície SERS sobre filmes de TiO₂, todos eles partindo de TiO₂ comercial e do sal AgNO₃. Os métodos adotados foram nomeados de acordo com a forma de redução da prata sobre a superfície dos filmes de TiO₂: método fotoquímico, eletroquímico e químico.

2.3.2.1. Método fotoquímico

O método fotoquímico utilizado para a redução da prata baseia-se na incidência de radiação ultravioleta sobre um filme de TiO₂ contendo certa quantidade de solução de AgNO₃^{2,3,4,5,6}. No procedimento adotado, 0,15 mL de uma solução $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO₃ e $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de formiato de sódio (HCOONa) foi cuidadosamente adicionada sobre a superfície de um filme de TiO₂. Esses filmes foram expostos a radiação UV por tempos pré-determinados para a redução da prata. Em seguida, os filmes de Ag/TiO₂ obtidos foram lavados com água desionizada para eliminar o excesso de AgNO₃ e de formiato de sódio².

O formiato de sódio tem como finalidade impedir a reação de reoxidação da prata na superfície do TiO₂ favorecida pelos buracos (h^+) formados. Essas espécies apresentam um potencial eletroquímico suficientemente positivo para promover a reoxidação da prata, o que impediria a obtenção de substratos com atividade SERS adequadas.

2.3.2.2. Método eletroquímico

Para que fosse possível a redução eletroquímica da prata, o filme de TiO₂ foi depositado sobre a superfície condutora de ITO - óxido de estanho dopado com índio. O sistema eletroquímico montado para a redução da prata sobre a superfície do TiO₂ é constituído por um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo e um eletrodo

de referência, respectivamente TiO_2/ITO , fio de platina, e prata/cloreto de prata saturado ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$). A solução eletrolítica escolhida para completar o sistema foi uma solução de AgNO_3 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sendo que KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizado como eletrólito suporte. A prata foi reduzida sobre a superfície do eletrodo de TiO_2/ITO pela aplicação de potenciais catódicos de $-0,8 \text{ V}$, $-1,2 \text{ V}$ e $-1,6 \text{ V}$; versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$; ao sistema eletroquímico por intervalos de tempo de 5 e 10 minutos.

2.3.2.3. Método químico

O AgNO_3 foi adicionado ao gel de TiO_2 , preparado como descrito no item 2.3.1, antes deste ser depositado sobre o suporte estacionário. As massas de AgNO_3 utilizadas para avaliar o efeito sobre a intensificação do sinal Raman foram de 0,0144 e 0,0014g. Sendo a massa de TiO_2 utilizada de 0,175 g na preparação do gel, chega-se a uma relação em quantidade de matéria de $\text{TiO}_2:\text{AgNO}_3$ de 26:1 e 265:1, respectivamente. Após a adição do sal, a mistura formada foi vigorosamente agitada até completa homogeneização e em seguida depositada sobre lâminas de vidro. Os filmes obtidos foram levados a uma estufa por aproximadamente 20 minutos e em seguida a uma mufla a 400° C por 2 horas, como já descrito anteriormente.

Os íons de Ag^+ incorporados aos filmes de TiO_2 foram reduzidos pela imersão dos mesmos em solução de borohidreto de sódio (NaBH_4) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Para verificar a influência do tempo de redução da prata sobre a intensificação sinal Raman, os filmes foram imersos na solução de NaBH_4 por intervalos de tempo de 10, 20 e 40 segundos. Após redução da prata, os filmes de Ag/TiO_2 foram lavados com água desionizada, solução de ácido nítrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e metanol para eliminar o excesso de borohidreto de sódio⁷.

2.4. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN

2.4.1. Caracterização da atividade SERS dos filmes de Ag/TiO_2

A piridina foi escolhida como molécula de prova para verificar a atividade SERS dos filmes de Ag/TiO_2 . Essa escolha se justifica pelo fato dessa substância

apresentar, quando em condições adequadas, atividade SERS bastante intensa e característica^{8,9}.

Para a avaliação dos desempenhos dos substratos, foi adicionada uma gota de solução aquosa de piridina $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ sobre os filmes de Ag/TiO₂. Os espectros Raman foram obtidos em vários pontos do filme para verificar a atividade SERS sobre toda a superfície do mesmo. Essa caracterização foi realizada no espectrômetro Renishaw com radiação excitante em 632,8 nm.

2.4.2. Espectros Raman dos corantes sobre os filmes de TiO₂ e Ag/TiO₂.

A modificação dos filmes de Ag/TiO₂ e TiO₂ pelos corantes vermelho do Congo e verde de Janus foi realizada deixando-os em solução aquosa em concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por aproximadamente 12 horas para promover a adsorção das moléculas. Depois de retirados da solução, os filmes foram lavados com água desionizada e secos com nitrogênio. Pôde ser observado que, mesmo depois de lavados, ambos os filmes, de TiO₂ e Ag/TiO₂, adquiriram a coloração característica do corante utilizado – uma evidência de que as moléculas estariam, de fato, adsorvidas sobre sua superfície.

Os espectros Raman dos filmes modificados foram obtidos no equipamento Renishaw para as radiações excitantes de 514,5 nm e 632,8 nm. Uma cela rotatória foi utilizada para evitar a possível queima das moléculas adsorvidas devido a exposição ao *laser*.

2.5. FOTODEGRADAÇÃO DOS CORANTES.

Os experimentos de fotodegradação foram realizados através da exposição dos azo-corantes adsorvidos sobre filmes de Ag/TiO₂ à radiação ultravioleta em um recipiente contendo água deionizada, conforme esquema demonstrado a seguir. Nesse experimento, uma placa de petri contendo o filme de Ag/TiO₂ coberto por água é irradiado por uma lâmpada UV, cujo espectro foi apresentado na figura 05, a uma distância de aproximadamente 20 cm, conforme esquema apresentado na figura 06. Em tempos pré-determinados, os filmes foram retirados do recipiente e secos com nitrogênio para serem analisados por espectroscopia Raman. Os

espectros Raman foram obtidos em cela rotatória para as radiações 514,5 e 632,8 nm.

Figura 06. Representação esquemática do arranjo experimental utilizado nos experimentos de fotodegradação dos corantes sobre os filmes de Ag/TiO₂.

2.6. SERS EM ELETRODOS METÁLICOS.

Para analisar o comportamento eletroquímico dos corantes por espectroscopia Raman *in situ* foram realizados experimentos em eletrodos de prata e ouro. Os eletrodos de trabalho utilizados consistem em um tarugo de prata ou ouro (99,99% de pureza) montado em teflon, com área geométrica em torno de 0,2 cm². O procedimento envolvido na preparação dos eletrodos SERS-ativos consiste inicialmente no polimento mecânico, seguido pela ativação eletroquímica por meio de ciclos de oxidação e redução (ORC). As condições específicas dos ORC – potenciais anódicos e catódicos, velocidade de varredura – variam de acordo com o eletrodo de trabalho e com as condições experimentais, uma vez que o limiar de oxidação dos eletrodos em cada solução de trabalho é diferente. Os potenciais limites foram escolhidos de maneira que, no potencial de retorno (potencial de oxidação do eletrodo) a corrente observada fosse da ordem de 1 mA. Tipicamente, para eletrodos de prata em soluções aquosas de KCl 0,1 mol L⁻¹, os ORC foram feitos entre os potenciais -0,2 V e +0,2 V (vs. Ag/AgCl_{sat}) com velocidade de varredura $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Para eletrodos de ouro em soluções aquosas de KCl 0,1 mol L⁻¹, os ORC foram feitos entre os potenciais -0,3 V e +1,25 V (vs. Ag/AgCl_{sat}) com velocidade de varredura $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. Depois de ativado, o eletrodo foi então colocado na solução do corante de interesse para adsorção das moléculas por

aproximadamente 12 horas. Após adsorção das moléculas, o eletrodo modificado foi utilizado como eletrodo de trabalho. Uma solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como solução eletrolítica de trabalho. O comportamento eletroquímico foi avaliado pela obtenção de espectros Raman da superfície do eletrodo *in situ* em função do potencial aplicado. Foram analisados os comportamentos das moléculas para potenciais catódicos e anódicos, e os resultados obtidos utilizados para uma melhor compreensão dos processos de fotodegradação dos corantes.

A célula espectroeletroquímica utilizada no instrumento *Renishaw* consiste em uma célula de teflon, na qual a radiação laser incide no eletrodo de maneira perpendicular. A luz espalhada é então coletada em *back-scattering*. Nesses experimentos, empregou-se o eletrodo de prata/cloreto de prata como eletrodo de referência.

Figura 07. Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para obtenção dos espectros SERS no espectrômetro Renishaw.

2.7. ESPECTROELETROQUÍMICA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS.

O comportamento eletroquímico dos corantes vermelho do Congo e verde de Janus foi acompanhado também através de espectroscopia de absorção no UV-VIS. O sistema eletroquímico foi montado com um fio de ouro como eletrodo de trabalho, uma placa de platina como eletrodo auxiliar e um fio de prata com cloreto de prata depositado como eletrodo de referência. O arranjo experimental foi montado de forma que os eletrodos no interior da cela não interrompessem a passagem do feixe de luz. Foram analisados os comportamentos para potenciais catódicos e anódicos.

2.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Santana, H. de; Bonancêa, C. E. e Takashima, K.; *Química Nova*, 26, **(2003)**, 807.
- ² Zhou, Y.; Wang, C. Y.; Liu, H. J.; Zhu, Y. R. e Chen, Z. Y.; *Materials Science and Engineering B*, 67, **(1999)**, 95.
- ³ Sudnik, L.M.; Norrod, K.L. e Rowlen, K.L.; *Applied Spectroscopy*, 50, **(1996)**, 422.
- ⁴ Norrod, K.L.; Sudnik, L.M.; Roussel, D. e Rowlen, K.L.; *Applied Spectroscopy*, 51, **(1997)**, 994.
- ⁵ Wang, C.; Liu, C.; Liu, Y. e Zang, Z.; *Applied Surface Science*, 52, **(1999)**, 147.
- ⁶ Liu, Y.; Liu, C.; Zang, Z. e Wang, C.; *Spectrochimica Acta Part A*, 35, **(2001)**, 57.
- ⁷ Lee, Y.; Dai, S. e Young, J. P.; *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, **(1997)**, 635.
- ⁸ Rubim, J.C., Corio, P., Ribeiro, M.C.C. e Matz, M.; *Journal of Physical Chemistry*, 99, **(1995)**, 15765.
- ⁹ Temperini M.L.A.; Sala, D.; Lacconi, G.I.; Gioda, A.S.; Macagno, V.A. e Arvia, A.J.; *Langmuir*, 4, **(1988)**, 1032.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO RAMAN DO DIÓXIDO DE TITÂNIO.

O TiO_2 utilizado em nosso trabalho apresenta em sua composição duas diferentes fases cristalinas tetragonais, anatase e rutila. As representações de simetria dessas fases são, respectivamente: D_{4h}^{19} e D_{4h}^{14} . Os modos vibracionais Raman ativos de cada uma das fases pertencem às seguintes representações irreduzíveis: $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ (anatase) e $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ (rutila)¹. A assinatura espectral de cada fase é distinta. Assim, a espectroscopia Raman é bastante conveniente para a caracterização do próprio filme de TiO_2 , uma vez que as diferentes formas cristalinas podem ser identificadas. A transição entre as fases anatase e rutila ocorre por aquecimento acima de 800 °C².

A figura 08 mostra o espectro Raman do TiO_2 Degussa P25^R (composto por 70 % anatase e 30 % rutila) e do mesmo material aquecido a 800 °C, onde pode ser observado o espectro da fase rutila apenas.

Figura 08. Espectros FT-Raman do TiO_2 Degussa P25^R (formado por 70 % anatase e 30 % rutila) antes e após aquecimento a 800 °C. ($\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$).

Podemos observar claramente as diferenças existentes entre os espectros Raman das duas fases cristalinas do TiO_2 apresentadas na figura 08. Para comprovar que os espectros apresentados são respectivamente os espectros da anatase e da rutila, na tabela 01 são apresentadas as frequências Raman das duas formas cristalinas do TiO_2 e suas espécies de simetria descritas por Turcovic e col.³.

Tabela 01. Frequências e espécies de simetria dos modos vibracionais característicos das duas principais formas cristalinas do TiO_2 ³.

Simetria	Anatase $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Rutila $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
E_g	143	
B_{1g}		245
B_{1g}	395	
E_g		425
$B_{1g} + A_{1g}$	515	
A_{1g}		605
E_g	635	

Analisando os espectros apresentados na figura 08 podemos concluir que a utilização da espectroscopia Raman pode ser extremamente eficaz na caracterização do TiO_2 imobilizado, como mostraremos a seguir.

Na figura 09 são apresentados os espectros Raman do TiO_2 P25^R e do filme de TiO_2 preparado conforme o procedimento descrito na parte experimental. Podemos constatar que a imobilização de TiO_2 em vidro e o tratamento térmico realizado não alteram as características do material de forma significativa. A principal diferença observada entre os espectros do reagente comercial e o do filme preparado é uma pequena variação nas frequências vibracionais. Os espectros Raman mostram o predomínio dos modos característicos da forma anatase, como o esperado, por ser o reagente comercial constituído em sua maior parte por essa fase cristalina do TiO_2 .

Figura 09. Espectros Raman filme do TiO₂ e do reagente comercial Degussa P25^R ($\lambda_0 = 632,8$).

Caracterizados, os modos vibracionais do filme de TiO₂ poderão ser utilizados e diferenciados das demais bandas que possam aparecer nos espectros obtidos com os corantes adsorvidos, ou de possíveis produtos de fotodegradação. As bandas do TiO₂ também serão utilizadas como padrão interno na caracterização da atividade SERS dos substratos de Ag/TiO₂.

3. 2. CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE AG/TIO₂ SERS-ATIVOS

A aplicação da espectroscopia SERS para uma variedade de novos problemas, assim como a detecção de uma única molécula⁴ e cromatografia⁵, continua estimulando o interesse no desenvolvimento e caracterização de novos substratos SERS-ativos. Uma questão chave para a aplicação prática de nanoestruturas metálicas em análise química é portanto a sua fabricação de maneira reprodutível. Um desafio do nosso trabalho foi o desenvolvimento de substratos SERS em superfícies de TiO₂, o qual pudesse ser aplicado no estudo do processo

de degradação de contaminantes através de técnicas de espectroscopia Raman. Para obter uma superfície SERS-ativa em superfícies não metálicas, como o TiO_2 suportado, é necessária a adsorção de partículas metálicas como prata ou ouro a sua superfície. Existem diferentes métodos reportados na literatura para a preparação da superfície de TiO_2 dopado com prata, dentre os quais podemos destacar a redução fotoquímica^{6,7,8,9,10}, a redução eletroquímica¹¹ e a redução química^{12,13} da prata sobre a superfície do TiO_2 .

Embora em nosso estudo a principal finalidade da presença do metal esteja associada à sua propriedade de intensificar o sinal Raman de moléculas adsorvidas, é importante também mencionar que foi reportado que a deposição de metais nobres sobre o TiO_2 pode também provocar um aumento nas propriedades fotocatalíticas desse material¹⁴.

A atividade SERS é definida pela morfologia da nanoestrutura metálica, que depende do método de sua preparação. Assim, foram analisados três diferentes métodos de preparação da superfície SERS em filmes de TiO_2 , partindo-se de TiO_2 comercial (Degussa P25^R) e AgNO_3 , conforme foi descrito no capítulo II. A molécula de piridina foi escolhida como prova para verificação da atividade SERS dos filmes de Ag/TiO_2 desenvolvidos. Os resultados obtidos são discutidos a seguir.

3.2.1. Método Fotoquímico

O método de preparação dos substratos pela redução fotoquímica da prata sobre o filme de TiO_2 , além de se mostrar de relativamente fácil execução, rende superfícies que apresentam uma boa atividade SERS; no entanto, uma baixa reprodutibilidade foi verificada. A redução da prata pôde ser constatada pela presença de pequenos aglomerados metálicos em alguns pontos da superfície do filme, os quais foram observados através do microscópio óptico. Uma intensificação significativa do sinal da piridina sobre o filme de Ag/TiO_2 só foi observada sobre esses aglomerados de prata formados. Devido às dificuldades encontradas em controlar a formação desses aglomerados sobre a superfície do semicondutor, a preparação dos substratos SERS utilizando esse procedimento não se mostrou reprodutível.

Na figura 10, são apresentados os espectros Raman da piridina sobre os filmes de TiO_2 e Ag/TiO_2 preparado pelo método fotoquímico de redução da prata.

No espectro obtido sobre o filme de TiO_2 sem Ag, podemos observar apenas as bandas características do semiconductor em sua forma cristalina anatase, o que já era esperado devido à baixa concentração de piridina utilizada. Como pode ser constatado na figura, os modos vibracionais característicos da piridina em 1005 e 1034 cm^{-1} somente foram observados sobre o filme de Ag/TiO_2 , comprovando assim que o mesmo apresenta atividade SERS satisfatória devido à presença da prata metálica.

Figura 10. Espectro Raman da piridina ($5,0 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$) sobre filmes de TiO_2 e Ag/TiO_2 (SERS) preparado pelo método fotoquímico de redução da prata. $\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$.

Observamos ainda que a atividade SERS de um determinado substrato pode ser alterada por exposição a altas densidades de potência da radiação *laser* incidente, conforme mostra a figura 11. Esse fato pode ser atribuído, em parte, a um processo de reorganização dos aglomerados de prata presentes na superfície do TiO_2 em função da alta temperatura local atingida com a incidência do *laser*, levando a formação de sítios mais adequados à intensificação do sinal Raman de moléculas

adsorvidas. O aumento da atividade SERS com a incidência a radiação *laser* foi observada apenas para altas potências utilizadas (da ordem de $2 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$).

Na figura 11 são apresentados os espectros SERS da piridina sobre os filmes de Ag/TiO_2 obtidos utilizando uma potência baixa para o *laser* em $632,8 \text{ nm}$, da ordem de $20 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ para que o efeito do aquecimento local fosse evitado.

Figura 11. Efeito da radiação *laser* sobre a intensificação do sinal Raman da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) sobre o filme de Ag/TiO_2 preparado fotoquimicamente.

Após a obtenção do espectro inicial apresentado na figura 11, o filme foi exposto a uma potência da ordem de $2 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ por alguns minutos. Em seguida foi novamente obtido um espectro do filme com uma potência mais baixa, cerca de $20 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. O efeito do aumento da intensificação do sinal da piridina com a exposição à radiação *laser* pode ser claramente verificado comparando-se as intensidades relativas entre as bandas características da piridina em 1005 e 1034 cm^{-1} e as do TiO_2 .

Esse mesmo fenômeno foi também observado em filmes finos de prata depositados sobre vidro^{15,16}. Um procedimento descrito na literatura para reproduzir

o efeito do aumento da intensificação Raman com a incidência do *laser* é o aquecimento do filme a temperaturas pré-estabelecidas antes da obtenção dos espectros, procedimento conhecido como *annealing*. Comparando os resultados observados para os dois sistemas, acreditou-se que o recozimento dos filmes de Ag/TiO₂ promoveria a reorganização da prata sobre a superfície de TiO₂, aumentando assim a intensificação do sinal Raman, como foi observado com a incidência de altas potências do *laser*. Encontrar a melhor temperatura para a obtenção de uma estrutura de prata adequada sobre a superfície forneceria um substrato otimizado.

Na figura 12 são apresentados os espectros SERS da piridina sobre filmes de Ag/TiO₂ obtidos pelo aquecimento em diferentes temperaturas e por diferentes períodos de tempo. Foi também verificado o efeito do tempo de exposição à radiação UV para a redução da prata sobre a atividade SERS dos filmes de Ag/TiO₂.

Figura 12. Espectros SERS da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) sobre filmes de Ag/TiO₂ preparados fotoquimicamente em diferentes tempos de exposição a radiação UV, aquecidos em diferentes tempos e temperaturas.

$$\lambda_0 = 632,8 \text{ nm} - 20 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2.$$

No entanto, foi observado que o processo de recozimento do substrato SERS não se mostrou adequado para o substrato de Ag/TiO₂, como já foi descrito para os

filmes finos de prata ou ouro depositados sobre vidro. Os melhores resultados foram obtidos sobre os substratos onde não foi realizado o procedimento de *annealing*. Comparando os tempos de exposição à radiação UV na redução da prata, observamos que o melhor resultado foi obtido com 30 minutos.

3.2.2. Método Eletroquímico

Os substratos preparados pelo método eletroquímico se caracterizaram por apresentar uma baixa atividade SERS e uma baixa reprodutibilidade no processo de preparação. Na figura 13 são apresentados os espectros SERS da piridina sobre os filmes de Ag/TiO₂/ITO preparados pela aplicação de diferentes potenciais para redução da prata. Foram analisados os seguintes potenciais: -0,8, -1,2 e -1,6 V por 5 minutos e -1,2 V por 10 minutos, além do espectro sobre um filme de TiO₂ sem prata.

Figura 13. Espectros Raman da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) sobre filmes de TiO₂ e Ag/TiO₂ (SERS) preparado pelo método eletroquímico de redução da prata. $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ - $20 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$.

Pôde ser observada a intensificação do sinal da piridina sobre a superfície do TiO₂ com a prata reduzida eletroquimicamente; verificamos ainda que o melhor

resultado foi obtido para a condição experimental no qual foi aplicado um potencial de $-1,2$ V por 5 minutos.

Assim como no processo fotoquímico, o processo de redução da prata eletroquimicamente pode ser constatado pela presença de pequenos aglomerados em alguns pontos da superfície do filme. Mais uma vez, a intensificação do sinal da piridina somente foi observada sobre esses aglomerados, o que faz com que o procedimento eletroquímico não seja reproduzível devido a dificuldades no controle da formação desses aglomerados.

3.2.3. Método Químico

Os substratos preparados pelo método químico de redução da prata mostraram uma boa atividade SERS em relação à intensificação do sinal da piridina adsorvida sobre sua superfície. Esses substratos apresentaram uma boa uniformidade, ou seja, a intensificação do sinal Raman da piridina pôde ser observada sobre toda a superfície do filme, ao contrário dos outros dois casos, onde a intensificação ocorreu apenas sobre os aglomerados de prata formados em alguns pontos da superfície. Podemos atribuir esse resultado ao fato de o sal AgNO_3 ser adicionado antes da deposição do filme sobre o suporte estacionário, no caso o vidro, fazendo com que a prata seja reduzida de maneira mais uniforme sobre toda a superfície do filme. Serão discutidos aqui, os resultados obtidos para os substratos preparados com duas diferentes proporções em quantidade de matéria de AgNO_3 em relação ao TiO_2 .

Na figura 14, são apresentados os espectros Raman da piridina sobre os filmes de Ag/TiO_2 preparados pelo processo químico de redução da Ag, cuja relação em quantidade de matéria de $\text{TiO}_2\text{:AgNO}_3$ utilizada foi de 26:1. Os espectros apresentados foram obtidos em diferentes tempos de imersão do filme na solução de NaBH_4 , verificando o seu efeito sobre a atividade SERS do filme.

Figura 14. Espectros SERS da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) sobre filmes Ag/TiO₂ preparados pelo método químico em vários tempos de redução da prata. Relação em quantidade de matéria de TiO₂:AgNO₃ de 26:1. $\lambda_0 = 632,8\text{nm} - 20 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$.

Nos espectros apresentados na figura 14 podem ser observadas tanto as bandas características do TiO₂ em 395, 515 e 636 cm^{-1} , quanto aquelas da piridina em 1005, 1033, 1064, 1215, 1392, e 1593 cm^{-1} . Comparando as intensidades relativas entre as bandas da piridina e do TiO₂, podemos verificar que o melhor resultado foi obtido com o filme de Ag/TiO₂ preparado pela a redução da prata por 10 segundos em solução de NaBH₄.

Para analisar o efeito da quantidade de prata sobre a atividade SERS do filme de Ag/TiO₂, foram realizadas medidas sobre filmes preparados com menor concentração de prata, isto é, com uma relação em quantidade de matéria TiO₂:AgNO₃ de aproximadamente 265:1. O comportamento da molécula de piridina sobre esses filmes é apresentado na figura 15. O melhor espectro mostrado na

figura 14, ou seja, com 10 segundos de redução da prata, também é apresentado na mesma figura para comparação do desempenho dos dois substratos. O filme de Ag/TiO₂ que apresentou a melhor atividade SERS foi aquele preparado com a menor relação de TiO₂:AgNO₃.

Figura 15. Espectros SERS da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) sobre filmes Ag/TiO₂ preparados pelo método químico em vários tempos de redução da prata. Relação em números de mol de TiO₂:AgNO₃ de 26:1 e 256:1.

$\lambda_0 = 632,8 \text{ nm} - 20 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$.

3.2.4. Comparação entre os três métodos de preparação do substrato SERS de Ag/TiO₂.

O melhor substrato foi escolhido levando em consideração tanto a atividade SERS quanto a reprodutibilidade em seu processo de preparação. A figura 16 apresenta, para efeito de comparação, os espectros SERS da piridina sobre os filmes de Ag/TiO₂ preparados pelos três procedimentos experimentais apresentados anteriormente.

Figura 16. Espectros SERS da piridina ($5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) sobre filmes de Ag/TiO_2 preparados pela redução fotoquímica, eletroquímica e química da prata.

Todos os substratos preparados exibiram atividade SERS, em maior ou menor grau. Podemos observar que a maior intensificação foi obtida para o substrato preparado pelo processo fotoquímico; no entanto, a intensificação apresentada na figura não é observada em toda a superfície do substrato, como discutido anteriormente. Por outro lado, os substratos preparados pelo procedimento químico de redução da Ag, além de mostrar uma boa atividade SERS, apresentaram uma maior homogeneidade da superfície. Ou seja, dos procedimentos empregados na preparação dos substratos Ag/TiO_2 , o método baseado na redução química de AgNO_3 nos parece ser o mais reprodutível e confiável.

Os substratos preparados pelo método químico demonstraram grande potencial para o estudo de processos fotocatalíticos que possam ocorrer sobre a

superfície do TiO_2 através da técnica de espectroscopia Raman, e foram utilizados na análise dos sistemas constituídos por corantes adsorvidos em sua superfície, conforme passaremos a apresentar a seguir.

3.3. INVESTIGAÇÃO DOS AZO-CORANTES

3.3.1. Vermelho do Congo

3.3.1.1. Caracterização eletrônica em solução aquosa.

Na figura 17 são apresentados os espectros eletrônicos de absorção do vermelho do Congo na região do UV-VIS em diferentes concentrações.

Figura 17. Espectros de absorção no UV-VIS do vermelho do Congo em solução aquosa nas concentrações indicadas. Os espectros foram normalizados para mudanças nos máximos de absorção pudessem ser observadas.

O espectro eletrônico de absorção do vermelho do Congo não apresenta variações significativas com a mudança da concentração do composto em solução aquosa. Essa espécie apresenta um máximo de absorção em 494 nm na região do visível, enquanto que na região do ultravioleta apresenta dois máximos, em 236 e 341 nm. Na figura 17, estão representadas também as duas linhas *laser*, em 514,5 e 632,8 nm, utilizadas no presente trabalho para a caracterização Raman do vermelho do Congo adsorvido sobre os filmes de TiO₂ e Ag/TiO₂. A radiação *laser* em 514,5 nm se encontra em ressonância com a banda de absorção do composto, enquanto que a radiação em 632,8 nm está fora de ressonância. Os resultados obtidos para cada radiação *laser* incidente podem fornecer informações distintas a respeito de diferentes partes da molécula. Nos espectros adquiridos em condição de ressonância com a radiação incidente ($\lambda_0 = 514,5$ nm), podem ser obtidas informações importantes sobre o grupamento cromóforo da molécula, pois nesses casos os modos vibracionais relacionados com esses grupamentos sofrem intensificação devido ao efeito Raman ressonante. Por outro lado, os espectros obtidos fora de ressonância nos fornecem informações vibracionais distintas, a respeito de toda a molécula.

3.3.1.2. Caracterização vibracional do vermelho do Congo sólido e adsorvido sobre TiO₂.

A técnica Raman permite estudar as interações químicas específicas envolvidas nos processos de adsorção de diferentes classes de moléculas orgânicas sobre o TiO₂. Tal caracterização é relevante, visto que em determinados casos a adsorção das moléculas sobre a superfície pode ser a primeira etapa envolvida nos processos de fotocatalise. No caso do estudo do comportamento 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. No caso dos corantes, essa banda 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*).

Devido à sua elevada massa molecular, a adsorção do vermelho do Congo sobre o TiO_2 é um processo favorável.¹⁷ Trabalhos reportados na literatura sobre diferentes corantes sulfonados sugerem que a adsorção sobre TiO_2 ocorre através desses grupos, via mecanismos eletrostáticos e interações de hidrogênio^{18,19}. De fato, o processo de adsorção química é um passo bastante importante no processo de degradação fotocatalítica heterogênea de moléculas orgânicas. A interação química entre o vermelho do Congo e o TiO_2 pode ser analisada através da comparação entre espectros Raman do corante sólido e do corante após o processo de adsorção sobre o filme semicondutor, conforme mostra a figura 18.

Figura 18. Espectros Raman do vermelho do Congo sólido e adsorvido sobre os filmes de TiO_2 e Ag/TiO_2 em duas radiações incidentes diferentes (632,8 e 514,5 nm).

É importante notar que o espectro Raman do corante sólido apresenta elevada fluorescência quando utilizada a radiação excitante em 514,5 nm, impedindo

a observação de seus modos vibracionais. Entretanto, quando a molécula está adsorvida sobre os filmes de TiO_2 ou Ag/TiO_2 , esse comportamento fluorescente é suprimido, sugerindo a existência de uma interação eletrônica significativa entre o corante e o TiO_2 . Sabe-se que a prata metálica tem como característica suprimir a fluorescência de moléculas adsorvidas em sua superfície, o que explicaria o fenômeno ocorrido no filme de Ag/TiO_2 . A perda da fluorescência do vermelho do Congo adsorvido sobre a superfície do filme de TiO_2 sem prata metálica, por sua vez pode ser atribuída a uma adsorção relativamente forte das moléculas sobre o semicondutor. A supressão da fluorescência promovida por superfícies metálicas, como no caso da prata, é devida a transferência de energia da molécula para o metal. No caso do TiO_2 , a adsorção do corante se estabelece de forma a promover uma interação eletrônica e suprimir seu comportamento fluorescente, permitindo a observação de seus modos vibracionais característicos.

A interação entre a molécula do vermelho do Congo e o TiO_2 também pode ser observada nos espectros obtidos com a radiação em 632,8 nm. Nessa radiação o corante não apresenta fluorescência, e pode ser observado o aparecimento de bandas em 1259 e 1286 cm^{-1} nos espectros da molécula adsorvida sobre ambos os filmes de TiO_2 . Essas serão duas bandas importantes, pois, como veremos, são afetadas significativamente pelo processo de fotodegradação. Além disso, a banda Raman em 1351 cm^{-1} do corante sólido, correspondente a uma vibração do anel naftil, desloca-se para 1372 cm^{-1} por interação com o TiO_2 , assim como a banda em 1404 cm^{-1} , característica do estiramento azo ($-\text{N}=\text{N}-$), desloca-se para 1398 cm^{-1} .

Concentraremos, agora, nossa discussão na análise do efeito Raman ressonante do corante. Uma característica muito importante desse efeito é o fato de que os modos vibracionais intensificados serão aqueles relacionados com a transição eletrônica da molécula em ressonância com a radiação incidente utilizada. A comparação entre os espectros Raman em ressonância e fora dela identifica os modos vibracionais envolvidos no grupamento cromóforo da molécula. Comparando o espectro Raman ressonante (514,5 nm) e o espectro Raman normal (632,8 nm), pode ser notado que as bandas em 1155 cm^{-1} e 1593 cm^{-1} dominam o espectro Raman normal, enquanto que as bandas em 1370, 1391 e 1443 cm^{-1} são intensificadas nos espectros Raman ressonante. Por causa da característica do efeito Raman ressonante em intensificar o espalhamento dos grupos químicos relacionados com a absorção da radiação *laser*, pode ser inferido que a banda de

absorção em 494 nm está relacionada com os grupos químicos associados com as bandas Raman em 1370, 1391 e 1443 cm^{-1} .

A tabela 02 apresenta os principais modos vibracionais do vermelho do Congo e sua atribuição tentativa.

Tabela 02. Freqüências e atribuição vibracional dos principais modos observados no espectro Raman do vermelho do Congo²⁰.

Raman Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
1155	estiramento ϕ -N=
1351	anel naftil
1404	estiramento -N=N-
1450	estiramento -N=N-
1593	anel fenil

Podemos concluir, analisando o fenômeno de ressonância, que o sistema conjugado dos anéis benzênicos junto com as ligações azo (-N=N-) são responsáveis pela coloração do vermelho do Congo.

3.3.1.3. O processo fotocatalítico de degradação sobre dióxido de titânio.

Vários trabalhos vêm sendo descritos na literatura sobre os processos de fotodegradação mediados pelo TiO_2 . Muitos desses trabalhos buscam a comparação entre o comportamento fotocatalítico das várias classes de corantes^{21,22,23,24}. Dentre os corantes utilizados nesse trabalho, apenas para o vermelho do Congo foram encontrados trabalhos sobre fotodegradação mediada por TiO_2 , sendo que apenas um apresentou uma proposta para o mecanismo envolvido no processo de fotodegradação²⁵. Ou seja, chegar a um mecanismo de fotodegradação para as mais variadas espécies de poluentes orgânicos que se tem conhecimento ainda é um desafio. A utilização da espectroscopia Raman como uma ferramenta auxiliar e bastante poderosa poderá ser de grande ajuda nesse sentido. Conforme veremos a seguir a aplicação dos filmes de Ag/TiO_2 preparados pelo método químico no estudo

Raman dos processos de fotodegradação do azo-corante vermelho do Congo (e também do verde de Janus), se mostrou bastante promissora.

A degradação fotocatalítica do vermelho do Congo sobre TiO_2 foi monitorada através da aquisição dos espectros Raman em função do tempo de exposição da amostra à radiação ultravioleta, conforme mostram as figuras 19 e 20.

Figura 19. Fotodegradação do vermelho do Congo sobre filme de Ag/TiO_2 acompanhado por espectroscopia Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV. ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$).

Pequenas variações na estrutura do vermelho do Congo podem ser observadas após cerca de 45 minutos de exposição ao ultravioleta. Entretanto, após 70 minutos, os espectros Raman se alteram de maneira significativa: surge a banda em 1180 cm^{-1} , e as bandas em 1248 e 1285 cm^{-1} aumentam significativamente suas intensidades relativas. Embora não possamos ainda atribuir esses modos vibracionais, é razoável assumir que essas bandas estejam relacionadas aos produtos de fotodegradação do corante. Além dos modos vibracionais que se

alteram pelo processo fotocatalítico, informações importantes estão contidas nas vibrações que permanecem inalteradas, como por exemplo os modos em 1397 e 1449 cm^{-1} . Isso indica que o produto de degradação inicial do vermelho do Congo mantém intacta a ligação azo. Por se tratar de um processo relativamente lento, podemos observar que mesmo após 180 minutos de irradiação, as bandas características da molécula do vermelho do Congo ainda podem ser observadas. Ou seja, nessa etapa da reação temos ainda uma mistura dos produtos e intermediários de degradação com a molécula não degradada.

A influência do efeito Raman ressonante foi também analisada, uma vez que foram feitas medidas dentro e fora das condições de ressonância com as transições eletrônicas do corante. A figura a seguir mostra o estudo do processo de fotodegradação do vermelho do Congo para a radiação excitante em 514,5 nm, ou seja, em condições de Raman ressonante.

Figura 20. Fotodegradação do vermelho do Congo sobre filme de Ag/TiO_2 acompanhado por espectroscopia Raman ressonante, em função do tempo de incidência de radiação UV. ($\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$).

As primeiras modificações são percebidas nos espectros Raman ressonante apenas após 180 minutos de exposição à radiação ultravioleta. A diferença no tempo de exposição à radiação ultravioleta necessária para observação dos produtos de fotodegradação entre os experimentos realizados em 632,8 e 514,5 nm pode ser explicada pelo efeito de intensificação devido ao efeito Raman ressonante. Ou seja, em 514,5 nm, é necessária uma maior concentração do produto de degradação para que este seja detectado, devido à intensificação do sinal da molécula ainda não degradada.

Um aspecto bastante importante que deve ser enfatizado é o fato de que os espectros apresentados nas figuras 19 e 20 provavelmente caracterizam apenas o *início* do processo de fotodegradação – visto que, mesmo para os maiores tempos de exposição ao UV, os espectros ainda revelam a presença da molécula inicial, não degradada. Este é um indício de que estamos diante apenas dos primeiros estágios da fotodegradação.

3.3.1.4. Estudos espectroeletroquímicos.

A degradação fotocatalítica dos azo-corantes pode envolver processos de oxidação ou de redução das moléculas. Tendo isso em vista, consideramos que o estudo eletroquímico dos azo-corantes poderia fornecer informações importantes para uma melhor compreensão dos processos de fotodegradação. Assim, abordamos a seguir a análise espectroscópica, eletrônica e vibracional, dos processos eletroquímicos de redução e oxidação dos azo-corantes visando o entendimento das mudanças estruturais que acompanham os processos de transferência de carga.

A) O efeito de potenciais catódicos

A figura 21 mostra a dependência dos espectros SERS do vermelho do Congo sobre eletrodo de prata ativado eletroquimicamente para com o potencial eletroquímico aplicado, para a radiação excitante em 632,8 nm.

Figura 21. Espectros SERS do vermelho do Congo obtidos em eletrodo de prata em solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nos potenciais indicados versus $\text{Ag/AgCl}_{(\text{sat})}$. ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$).

Nessa radiação o sinal observado é resultante quase que exclusivamente do efeito SERS, uma vez que a radiação excitante está fora da ressonância com a banda de absorção do corante e não temos contribuição do efeito Raman ressonante. O espectro do vermelho do Congo não modificado é observado no espectro *ex situ*. Em potenciais sucessivamente mais negativos, ocorrem variações espectrais relacionadas a processos de transferência de carga. Modificações significativas podem ser observadas em potenciais mais negativos do que $-0,5 \text{ V}$, as

quais podem ser associadas à redução eletroquímica da molécula. Os espectros Raman mostram o desaparecimento das bandas em 1400 e 1448 cm^{-1} , as quais são atribuídas às ligações azo ($-\text{N}=\text{N}-$). O modo em 1155 cm^{-1} , atribuído ao estiramento *fenil-N=* também desaparece em potenciais negativos. O espectro em cerca de $-0,9\text{ V}$ é dominado pelo modo vibracional em 831 cm^{-1} , característico do produto de redução eletroquímica.

A redução eletroquímica do vermelho do Congo em eletrodos de carbono vítreo foi investigada por outros autores através de voltametria cíclica em meio ácido, alcalino e neutro²⁶. A reação se mostrou irreversível. O número de elétrons transferidos mostra-se dependente do pH da solução. Para pH neutro, os resultados de voltametria cíclica sugeriram que o processo de redução envolveria a quebra da dupla ligação azo formando uma ligação simples ($-\text{N}-\text{N}-$). Nosso estudo corrobora essa interpretação, pois o processo de redução é acompanhado pelo desaparecimento das bandas atribuídas às ligações azo ($-\text{N}=\text{N}-$), e pelo aparecimento da forte banda em 831 cm^{-1} , que pode ser atribuída à mesma ligação simples ($-\text{N}-\text{N}-$)²⁷. Na figura 22 é representada a reação global de redução de vermelho do Congo.

Figura 22. Representação da reação de redução eletroquímica do vermelho do Congo.

O processo de redução eletroquímica foi também acompanhado em condições mais próximas à ressonância com a banda de transferência de carga em ca. 494 nm (radiação em 514,5 nm), conforme mostra a figura a seguir.

Figura 23. Espectros SERS do vermelho do Congo obtidos em eletrodo de prata em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹, nos potenciais indicados versus Ag/AgCl_(sat). ($\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$).

As intensidades relativas, e os deslocamentos Raman para os modos vibracionais do corante, apresentam variações significativas para potenciais mais negativos que - 0,5 V. Podemos aqui constatar, em concordância com os dados apresentados na figura 21, que a redução eletroquímica do vermelho do Congo é caracterizada pelo desaparecimento das bandas em 1392 e 1442 cm⁻¹, devido ao rompimento da ligação azo do corante, conforme discutido anteriormente. O modo vibracional em 829 cm⁻¹, atribuído ao produto de redução do corante, é também evidente nos espectros em potenciais mais negativos. Por outro lado, sua intensidade relativa é significativamente menor se comparado aos espectros obtidos

nos mesmos potenciais para a radiação excitante em 632,8 nm. Esse resultado sugere que os modos vibracionais do corante na sua forma hidrazo, ou seja, na sua forma reduzida, possam ser intensificados na região do vermelho por um efeito Raman ressonante.

Na figura 24 é apresentado o estudo espectroeletroquímico do processo de redução do vermelho do Congo na região do ultravioleta e visível.

Figura 24. Redução eletroquímica do vermelho do Congo acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado versus Ag/AgCl(sat). Solução de trabalho: solução aquosa de vermelho do Congo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros eletrônicos apresentados na figura 24 mostram que a redução eletroquímica do corante leva ao desaparecimento da sua intensa banda de absorção centrada em 494 nm. Pode-se, assim, estabelecer uma relação entre o grupamento azo e a parte cromofórica do corante: a conversão da dupla em simples ligação faz com que o composto perca sua coloração característica, possivelmente por impedir a transferência de carga devido a quebra da conjugação. Na figura pode

ser constatado ainda que o máximo de absorção da molécula completamente reduzida é deslocado para a região do ultravioleta, originando uma banda centrada em 361 nm. Outra mudança que pode se notada, em $-0,7$ V, é a existência de absorção na região do vermelho, conforme mostra mais detalhadamente a figura 25.

Figura 25.

Estudo espectroeletróquímico do vermelho do Congo na região do UV-VIS. Potenciais aplicados: $-0,1$ e $-0,7$ V versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$. Solução de trabalho: solução aquosa de vermelho do Congo $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e KCl $0,1$ mol L^{-1} .

Na figura 25 podemos observar que o processo de redução do vermelho do Congo envolve o surgimento de um ombro na banda de absorção na região entre 600 e 750 nm. Esse resultado concorda com a intensificação dos modos vibracionais associados ao produto de redução da molécula observado nos espectros SERS para radiação excitante em 632,8 nm – atribuído então a um efeito Raman ressonante.

B) O efeito de potenciais anódicos

Na figura 26 são apresentados os espectros SERS do processo de oxidação do vermelho do Congo sobre eletrodo de ouro para a radiação em 632,8 nm. Não foi possível obter os espectros SERS nessa mesma faixa de potenciais na radiação 514,5 nm, pois o efeito SERS não é observado para essa radiação em eletrodo de ouro. Além disso, a utilização de um eletrodo de trabalho de prata seria inviável por este apresentar um potencial de oxidação baixo na solução de trabalho utilizada (ca. $+0,2$ V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ em KCl $0,1$ mol L^{-1} como eletrólito).

Figura 26. Oxidação eletroquímica do vermelho do Congo acompanhada por espectroscopia SERS sobre eletrodo de ouro em função do potencial aplicado versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$. ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$). Solução de trabalho: solução aquosa de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros Raman apresentados na figura 26 sugerem que o processo de oxidação eletroquímica do vermelho do Congo não é acompanhado por mudanças estruturais muito significativas. Por outro lado, algumas variações nas frequências vibracionais características da molécula ocorrem em potenciais mais positivos que + 0,3 V. Essas mudanças – atribuídas à oxidação do azo-corante – envolvem o surgimento de uma banda em 1178 cm^{-1} e o aumento nas intensidades relativas dos modos em 1244 e 1282 cm^{-1} . É importante também mencionar que, durante o processo de oxidação, os modos associados às ligações azo do corante não são perturbados de maneira significativa. Podemos considerar que na faixa de potenciais estudada ocorra, inicialmente, a formação de um cátion radical. A diminuição de

densidade eletrônica seria então distribuída pelo sistema π -deslocalizado do corante, e não levaria, portanto, a variações muito pronunciadas da sua estrutura molecular.

Investigamos também o efeito de potenciais anódicos sobre o espectro eletrônico do vermelho do Congo, conforme mostra a figura a seguir.

Figura 27. Oxidação eletroquímica do vermelho do Congo acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$. Solução de trabalho: solução aquosa de vermelho do Congo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ / $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Na figura 27 pode ser observado que até o potencial anódico de + 0,7 V, a banda de absorção eletrônica do vermelho do Congo não sofre alterações significativas. Esses resultados indicam que o processo de oxidação eletroquímica nas condições investigadas não afeta o grupo cromofórico da molécula.

Em resumo, observamos que o processo de redução eletroquímica do corante em solução aquosa ocorre em $-0,5 \text{ V}$, e é acompanhado pelo rompimento das ligações azo e pelo desaparecimento da banda de absorção eletrônica na região do visível. Já o processo de oxidação pode ser observado para potenciais mais

positivos do que + 0,3 V, levando à formação de um cátion radical, sem rompimento das ligações azo. Esse processo não leva a perturbações muito significativas da estrutura vibracional ou eletrônica da molécula.

3.3.1.5. Comparação entre os processos fotocatalíticos e eletroquímicos.

A seguir foram comparados os espectros Raman dos intermediários de degradação fotocatalítica e dos produtos de redução e oxidação eletroquímica do corante vermelho do Congo.

Figura 28. Espectros SERS do vermelho do Congo adsorvido sobre filme de Ag/TiO₂ (a) antes e (b) após exposição à radiação UV por 180 min; espectros SERS do vermelho do Congo adsorvido sobre eletrodo metálico nos potenciais de (c) +0,5 V e (d) -0,9 V versus Ag/AgCl_(sat).

É muito interessante notar a semelhança entre os espectros SERS do produto de fotodegradação do corante sobre TiO_2 (observado após 180 minutos de exposição à radiação ultravioleta) e do seu produto de oxidação eletroquímica (observado no potencial de + 0,5V). Ambos os espectros mostram o surgimento de novos modos vibracionais em 1180, 1319 e 1560 cm^{-1} . Ocorre também um significativo aumento nas intensidades relativas das bandas em 1248 e 1285 cm^{-1} . Nos dois casos, podemos também dizer que os modos vibracionais que envolvem o estiramento $-\text{N}=\text{N}-$ não são perturbados. Esses dados indicam que estamos tratando de dois processos bastante semelhantes. Ou seja, provavelmente o início do processo de fotodegradação do vermelho do Congo envolve uma etapa de oxidação muito parecida com o processo de oxidação eletroquímica. Outro fato importante que chama a atenção é que, o início da fotodegradação e a oxidação eletroquímica do vermelho do Congo não envolvem a quebra da ligação azo, caracterizadas pelas bandas em 1397 e 1449 cm^{-1} .

Esses resultados podem ser compreendidos da seguinte maneira. Os estudos eletroquímicos do vermelho do Congo mostram que os potenciais onde ocorre o início dos processos não são muito altos: aproximadamente + 0,3 V para a oxidação e - 0,4 V para a redução, em relação ao eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. Sabendo-se que os radicais hidroxila ($\text{OH}^\cdot$) apresentam potenciais oxidativos relativamente altos, parece plausível a sugestão de que o início do processo de fotodegradação envolve a oxidação do vermelho do Congo.

3.3.2. Verde de Janus

3.3.2.1. Caracterização eletrônica em solução aquosa.

Na figura 29 apresentamos os espectros de absorção do azo-corante verde de Janus em diferentes concentrações.

Figura 29. Espectros de absorção no UV-VIS do verde de Janus em solução aquosa em diferentes concentrações.

Os espectros apresentam uma certa dependência com a concentração da solução: aumentando-se a concentração de $1,0 \times 10^{-6}$ para $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o máximo de absorção na região do visível se desloca de 623 para 592 nm. Essa variação pode ser atribuída a possíveis interações intermoleculares devido à alta concentração utilizada.

Na figura 29 foram ainda representadas as duas linhas *laser* em 514,5 e 632,8 nm utilizadas para obtenção dos espectros Raman do verde de Janus adsorvido sobre os filmes de TiO_2 e Ag/TiO_2 nesse trabalho. Ao contrário do vermelho do Congo, no verde de Janus a radiação em 632,8 nm está em ressonância com a banda de absorção do composto, enquanto que a radiação em 514,5 nm está fora da condição de ressonância.

3.3.2.2. Caracterização vibracional do verde de Janus sólido e adsorvido sobre TiO_2 .

A figura 30 apresenta os espectros Raman do verde de Janus sólido e adsorvido sobre as superfícies de TiO_2 e Ag/TiO_2 nas duas radiações excitantes citadas.

Figura 30. Espectros Raman do verde de Janus sólido e adsorvido sobre os filmes de TiO_2 e Ag/TiO_2 em duas radiações incidentes diferentes (632,8 e 514,5 nm).

Para ambos os comprimentos de onda, os espectros Raman do verde de Janus antes e depois da adsorção sobre o TiO_2 são bastante parecidos, indicando uma interação um pouco mais fraca do que no caso do vermelho do Congo. Para 514,5 nm, entretanto, algumas alterações podem ser observadas nos espectros SERS: um aumento substancial nas intensidades relativas para as bandas em 1388 e 1131 cm^{-1} . Informações da interação entre o metal e o adsorbato podem ser obtidas a partir das variações nas intensidades relativas e dos deslocamentos de

freqüências de determinadas bandas. A figura 30 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 (632,8 nm) podem ser atribuídas ao grupamento fenazínico da molécula. Na região de baixa freqüência, 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 30 também pode ser observado que os modos em 1465 e 1491 cm^{-1} , característicos da ligação azo, apresentam uma pequena intensificação nos espectro obtido em 632,8 nm. Podemos concluir que esses modos são relacionados ao grupo cromóforo da molécula responsável pela absorção na região de 600 nm.

Apresentamos a seguir uma atribuição tentativa dos principais modos vibracionais do verde de Janus. Como não foi encontrado na literatura nenhum trabalho propondo uma atribuição vibracional especificamente para essa molécula, tomamos como base as suas partes principais: o grupamento fenazínico e o grupamento azo. Foram consideradas para esse fim as moléculas azobenzeno e fenazina, cujas fórmulas estruturais são representadas a seguir.

Figura 31. Fórmulas estruturais do azobenzeno e da fenazina.

A tabela 03 apresenta os principais modos vibracionais do azobenzeno, da fenazina e do verde de Janus, bem como sua atribuição tentativa.

Tabela 03. 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.

Fenazina ²⁸	Azobenzeno ^{29,30}	Verde de Janus	Atribuição
$\lambda_0 = 530,9 \text{ nm}$ (cm^{-1})	$\lambda_0 = 1064,0 \text{ nm}$ (cm^{-1})	$\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ (cm^{-1})	
	525		
608	---	603	fenazina
	632		
		681	fenazina ou azo
732			
	1000		
1010			
---	---	1092	fenazina ou azo
1124			
---	1146	1132	estiramento CN azo
1154			
---	1183	1182	azobenzeno
1208	---	1199	fenazina
1278		1304	fenazina
	1315		
1403		1347	fenazina
1416			
---	1440	1466	estiramento --N=N-- (azo)
	1471		
1476			
---	1491	1492	estiramento $\phi\text{-NN}$
1553	---	1562	anel benzênico (fenazina)
---	1590	1594	azobenzeno
1601			
1620	---	1629	fenazina

Podemos concluir analisando de maneira conjunta os espectros eletrônicos e Raman, que a banda de absorção eletrônica observada na região de 600 nm pode ser caracterizada por uma transferência de carga do grupamento fenazínico para o grupamento azo da molécula de verde de Janus.

3.3.2.3. O processo fotocatalítico de degradação sobre dióxido de titânio.

O processo de fotodegradação do verde de Janus sobre um filme de Ag/TiO₂ em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta foi acompanhado por espectroscopia Raman, conforme mostra a figura 32.

Figura 32. Fotodegradação do verde de Janus sobre filme de Ag/TiO₂ acompanhado por espectroscopia Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV ($\lambda_0 = 632,8$ nm).

Pequenas modificações estruturais podem ser constatadas já 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 min de irradiação podemos perceber as principais alterações no espectro vibracional devido à formação de produtos intermediários: diminuição da intensidade relativa dos modos em 1466 e 1492 cm^{-1} (característicos da ligação azo), e em 1093 e 1133 cm^{-1} . Além disso, observamos o surgimento de bandas intensos em 604, 360 e 314 cm^{-1} , característicos de um intermediário de fotodegradação do verde de Janus.

3.3.2.4. Estudos espectroeletroquímicos.

Assim como no caso do vermelho do Congo, a caracterização vibracional e eletrônica dos produtos de processos faradaicos do verde de Janus sobre eletrodos metálicos foram bastante importantes no entendimento do mecanismo envolvido no seu processo de fotodegradação sobre TiO_2 .

Foram também realizados estudos Raman dos processos de oxidação e redução sobre eletrodos metálicos utilizando a técnica SERS e, conforme será mostrado a seguir, esses processos de transferência de carga foram comparados ao processo de degradação fotocatalítica do verde de Janus, auxiliando em sua melhor compreensão.

A) O efeito de potenciais catódicos

A figura 33 mostra a dependência dos espectros SERS do verde de Janus para com o potencial eletroquímico aplicado.

Figura 33. Redução eletroquímica do verde de Janus acompanhada por espectroscopia SERS sobre eletrodo de prata em função do potencial aplicado versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$. ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$). Solução de trabalho: solução aquosa de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Em $-0,2\text{V}$, o espectro SERS é bastante semelhante ao espectro do corante sólido. Entretanto, para potenciais mais negativos do que $-0,5 \text{ V}$, variações significativas resultam do processo de redução da molécula. Observa-se o desaparecimento dos modos em 1093 e 1132 cm^{-1} , de maneira semelhante ao que ocorre no processo de fotodegradação dessa mesma molécula. Outro fato relevante é o desaparecimento dos modos em 1465 e 1491 cm^{-1} , que assim como no caso do vermelho do Congo, pode ser atribuído a uma quebra da ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Isso corrobora a maioria dos trabalhos publicados, os quais sugerem que o processo de redução pode envolver a quebra da dupla ligação formando uma ligação simples ($-\text{N}-\text{N}-$). O aparecimento da banda em 814 cm^{-1} (a qual pode ser melhor observada

na figura 34) justifica nossa interpretação, pois pode ser atribuída a essa mesma ligação simples, formada entre os átomos de nitrogênio.

Bastante cuidado deve ser tomado na interpretação das variações espectrais de um adsorbato em função do potencial eletroquímico aplicado. É preciso considerar que o potencial pode afetar, além do estado redox do adsorbato, a orientação da molécula sobre o eletrodo ou ainda a simetria molecular. Apresentamos a seguir os espectros SERS do verde de Janus no potencial de $-0,1$ V, antes e depois da redução eletroquímica, em $-1,0$ V. A análise dessa figura pode ajudar a distinguir o processo eletroquímico de um processo reversível de mudança de orientação.

Figura 34.

Espectros SERS do verde de Janus adsorvido sobre eletrodo de prata nos potenciais de indicados versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$. A seta indica a ordem na qual as medidas foram obtidas.

O modo em 680 cm^{-1} , que não é observado em $-1,0$ V, reaparece quando o potencial aplicado retorna ao valor de $-0,1$ V. Esse comportamento pode então ser atribuído a um efeito resultante da mudança de orientação da molécula sobre o eletrodo, induzida pelo potencial aplicado.

Os espectros obtidos no mesmo potencial antes e após a redução são bastante diferentes. Isso indica que as mudanças devem-se de fato a um processo irreversível de transferência de carga, e não devem ser atribuídas a mudança de orientação da molécula.

O desaparecimento das bandas em 1465 e 1491 cm^{-1} , concomitantemente ao surgimento da banda em 814 cm^{-1} , pode ser atribuído à redução do grupamento azo da molécula de verde de Janus. Entretanto, o processo de redução do verde de

Janus envolve outras variações espectrais, como o desaparecimento das bandas em 1091 e 1132 cm^{-1} , o aumento da intensidade relativa observada para a banda em 603 cm^{-1} , o surgimento de bandas em 623, 1338, 1395 e 1425 cm^{-1} e o deslocamento da banda em 1551 para 1543 cm^{-1} . Essas variações observadas nos espectros da molécula reduzida nos levaram a admitir que a redução do verde de Janus poderia estar ocorrendo em outra parte da molécula além do grupamento azo.

Segundo Li e col.³¹, estudos do comportamento eletroquímico da molécula de fenazina em meios próticos sugerem a formação de 5,10-dihidrofenzina, conforme a reação:

Na tabela apresentada a seguir foram representadas algumas frequências Raman características do produto de redução da molécula de fenazina, e comparados com os do verde de Janus.

Tabela 04. Frequências Raman características do produto de redução das moléculas de fenazina e verde de Janus.

5,10-dihidrofenzina ³¹	verde de Janus reduzido
$\lambda_0 = 530,9 \text{ nm}$ (cm^{-1})	$\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$ (cm^{-1})
634	623
	811
1276	1265
1356	1338
	1395
1474	1425

Como podemos observar, para a maioria das bandas Raman que surgem no espectro do produto de redução do verde de Janus, ocorre também uma banda na mesma região espectral no espectro da 5,10-dihidrofenazina. Outras bandas citadas acima como por exemplo, 602, 1091 e 1551 cm^{-1} , as quais também sofrem alterações devido ao processo de redução do verde de Janus, podem ser atribuídas ao grupamento fenazínico dessa molécula.

Com base nesses dados, podemos considerar que a redução do corante envolve tanto a quebra da ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$), formando uma simples ligação, como a redução do nitrogênio do grupamento fenazínico da molécula. A figura a seguir representa nossa sugestão para a reação de redução eletroquímica do verde Janus, a qual, não necessariamente, ocorre em uma única etapa.

Figura 35. Representação da reação de redução eletroquímica do verde de Janus.

Na figura 36 são apresentados os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível da redução eletroquímica do verde de Janus.

Figura 36. Redução eletroquímica do verde de Janus acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado versus Ag/AgCl_(sat). Solução de trabalho: solução aquosa de verde de Janus $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros eletrônicos apresentados na figura 36 mostram que a redução do verde de Janus em solução aquosa leva ao desaparecimento da banda de absorção na região de 600 nm. Esse resultado é compatível com o que foi observado por espectroscopia SERS. Baseados nas figuras 33 e 36, podemos concluir que o processo de redução do verde de Janus envolve a perda da sua coloração característica devido a quebra da ligação N=N, impedindo assim a transferência de carga responsável por essa absorção.

B) O efeito de potenciais anódicos

Para uma melhor compreensão do comportamento eletroquímico do verde de Janus, também foi analisado o processo de oxidação utilizando a espectroscopia SERS em eletrodo de ouro. Os resultados obtidos são apresentados na figura 37.

Figura 37. Oxidação eletroquímica do verde de Janus acompanhada por espectroscopia SERS sobre eletrodo de ouro em função do potencial aplicado versus Ag/AgCl_(sat). ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$). Solução de trabalho: solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹.

O espectro Raman do verde de Janus permanece praticamente sem alterações até potenciais bastante positivos, em cerca de +0,8 V. Apenas no potencial de +1,0V o espectro Raman sofre alterações mais significativas. O processo de oxidação caracteriza-se pelo surgimento de duas bandas relativamente intensas em 272 e 338 cm⁻¹, e também pelo desaparecimento dos modos vibracionais em 1096 e 1134 cm⁻¹. É importante salientar que as mudanças

observadas devido ao processo de oxidação do verde de Janus não envolvem a quebra da ligação característica do grupamento azo em 1464 e 1491 cm^{-1} .

Na figura 38 são apresentados os espectros de oxidação do verde de Janus acompanhados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível.

Figura 38. Oxidação eletroquímica do verde de Janus acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$. Solução de trabalho: solução aquosa de verde de Janus $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ e $\text{KCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$.

Pode ser observado na figura 38 que até o potencial anódico de $+0,8\text{ V}$, a banda de absorção eletrônica do verde de Janus não sofre modificações, confirmando o alto potencial de oxidação desse corante.

3.3.2.5. Comparação entre os processos fotocatalíticos e eletroquímicos.

Uma comparação entre os espectros de fotodegradação, redução e oxidação do verde de Janus pode nos levar a uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nas primeiras etapas do processo de fotodegradação desse corante mediado por TiO_2 . Na figura a seguir são apresentados os respectivos espectros

Raman do produto de fotodegradação e dos produtos de redução e de oxidação eletroquímica do verde de Janus, além do espectro da molécula adsorvida sobre o TiO_2 .

Figura 39. Espectros SERS do verde de Janus adsorvido sobre filme de TiO_2/Ag (a) antes e (b) após exposição à radiação UV por 120 minutos; espectros SERS do verde de Janus adsorvido sobre eletrodo metálico nos potenciais de (c) $-0,1\text{V}$ (após redução em $-1,0\text{V}$) e (d) $+1,0\text{ V}$ versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$.

A figura 39 compara os processos faradaicos com o processo de degradação fotocatalítica do verde de Janus. É notável a semelhança entre os espectros do intermediário de fotodegradação e do produto de redução eletroquímica do corante. Observa-se igualmente o desaparecimento dos modos associados à ligação azo e daqueles em 1091 e 1134 cm^{-1} , bem como o surgimento de uma banda em 811 cm^{-1} e aumento da intensidade relativa da banda em 602 cm^{-1} . Esses dados indicam,

portanto, que o processo fotocatalítico de degradação desse azo-corante sobre TiO_2 envolve, como primeira etapa, a sua reação de redução.

Esse comportamento não seria esperado levando-se em conta apenas que os processos de fotodegradação mediados por TiO_2 são baseados na formação de radicais $\text{OH}^\cdot$, que se caracterizam por seu alto potencial como oxidantes. Por outro lado, de acordo com Kamat e col.³², o par *elétron-buraco* fotogerado é capaz de promover tanto a oxidação como a redução de moléculas adsorvidas em sua superfície.

Analisando as figuras onde foram representadas a redução e oxidação do verde de Janus, respectivamente 33 e 37, pode ser observado que os potenciais onde ocorre o início dos processos são muito diferentes: aproximadamente $-0,5 \text{ V}$ para a redução e $+ 1,0 \text{ V}$ para a oxidação em relação ao eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$. A partir desses valores de potenciais, fica claro que o processo de redução do verde de Janus é mais favorável do que a sua oxidação, e por isso nossa hipótese de que o início da fotodegradação desse corante estaria envolvendo um processo de redução, parecido com a sua redução eletroquímica, fica reforçada.

Comparando-se os resultados obtidos para o vermelho do Congo com aqueles obtidos para o verde de Janus, observa-se que a degradação do primeiro envolve inicialmente a oxidação, enquanto a degradação do segundo principia pela redução. Os resultados eletroquímicos revelam a causa dessa diferença: o vermelho do Congo é mais facilmente oxidado do que o verde de Janus. Nossos resultados sugerem, portanto, que os potenciais de oxidação das moléculas são determinantes para seus mecanismos de fotodegradação. De um ponto de vista mais amplo, os resultados aqui descritos reforçam a validade da estratégia adotada, isto é, a associação entre estudos dos processos de fotodegradação e processos faradaicos visto ter sido possível estabelecer correlações entre os dois através dados espectroscópicos.

3.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Bersani, D.; Lottici, P.P. e Ding, X.Z.; *Applied Physics Letters*, 72, **(1998)**, 73.
- ² Turkovic, A.; Ivanda, M.; Vranesa, V. e Drasner, A.; *Vacuum*, 43, **(1992)**, 471.
- ³ Turkovic, A.; Ivanda, M.; Drasner, A. Vranesa, V. e Persin, M; *Thin Solid Films* 198, **(1991)**, 199.
- ⁴ Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzan, I.; Dasari, R.R. e Feld, M.S.; *Chemical Reviews*, 99, **(1999)**, 2957.
- ⁵ Carron, K. T. e Kennedy, B. J.; *Analytical Chemistry*, 67, **(1995)**, 3353.
- ⁶ Sudnik, L. M.; Norrod, K. L. e Rowlen, K. L.; *Applied Spectroscopy*, 50, **(1996)**, 422.
- ⁷ Norrod, K. L.; Sudnik, L. M.; Roussel, D. e Rowlen, K. L.; *Applied Spectroscopy*, 51, **(1997)**, 994.
- ⁸ Zhou, Y.; Wang, C. Y.; Liu, H. J.; Zhu, Y. R. e Chen, Z. Y.; *Materials Science and Engineering B*, 67, **(1999)**, 95.
- ⁹ Wang, C.; Liu, C.; Liu, Y. e Zang, Z.; *Applied Surface Science*, 147, **(1999)**, 52.
- ¹⁰ Liu, Y.; Liu, C.; Zang, Z. e Wang, C.; *Spectrochimica Acta Part A*, 57, **(2001)**, 35.
- ¹¹ Sauer, G.; Nickel, U. e Schneider, S.; *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, **(2000)**, 359.
- ¹² Lee, Y.; Dai, S. e Young, J. P.; *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, **(1997)**, 635.
- ¹³ Li, Y.; Lin, X. e Cao, Y.; *Vibrational Spectroscopy*, 20, **(1999)**, 95.
- ¹⁴ Valden, M.; Lai, X. e Goodman, D. W.; *Science*, 281, **(1998)**, 1647.
- ¹⁵ Aroca, R.; Pieczonka, N. e Kam, A. P.; *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5, **(2001)**, 25.
- ¹⁶ Pang, Y. S.; Hwang, H. J. e Kin, M. S.; *Journal of Physical Chemistry B*, 102, **(1998)**, 7203.
- ¹⁷ Constantino, C.J.L.; Aroca, R.; He, J.A.; Zucolotto, V.; Li, L.; Oliveira, O.N.Jr.; Kumar, J. e Tripathy, S.K.; *Applied Spectroscopy*, 56, **(2002)**, 187.
- ¹⁸ Vaultier, M.; Guillard, C. e Herrmann, J.M.; *Journal Catalysis*, 201, **(2001)**, 46.
- ¹⁹ Li, D.; Guo, Y.; Hu, C.; Jiang, C. e Wang, E.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 207, **(2004)**, 181.
- ²⁰ He, J.; Shaoping, B.; Li, L.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. e Samuelson L.; *Journal of Physical Chemistry*, 104, **(2000)**, 10513.
- ²¹ Forgacs, E.; Cserhádi, T. e Oros, G.; *Environment International*, 30, **(2004)**, 953.

-
- ²² Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C. e Herrmann, J.; *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, **(2002)**, 75.
- ²³ Guillard, C.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E. e Herrmann, J.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158, **(2003)**, 27.
- ²⁴ Hachem, C.; Bocquillon, F.; Zahraa, O. e Bouchy, M.; *Dyes and Pigments*, 49, **(2001)**, 117.
- ²⁵ Li, D.; Guo, Y.; Hu, C.; Jiang, C.; e Wang, E.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 207, **(2004)**, 181.
- ²⁶ Muralidharan, G.; Kalaigan, G.P.; Manisankar, P.; Gopalan, A.; Vasudevan, T. E e Nevaditha, N.T. *Bulletin of Electrochemistry*, 11, **(1995)**, 206.
- ²⁷ Giguère, P. A. E Liu, I. D.; *The Journal of Chemical Physics*, 20, **(1951)**, 136
- ²⁸ Li, W. H.; Li, X. Y. e Yu, N. T.; *Chemical Physics Letters*, 327, **(2000)**, 153.
- ²⁹ do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L. e Temperini, M. L. A.; *Journal of Physical Chemistry*, 108, **(2004)**, 5564.
- ³⁰ Nowak, A. M. e McCreery, R. L.; *Analytical Chemistry*, 76, **(2004)**, 1089.
- ³¹ Li, W. H.; Li, X. Y. e Yu, N. T.; *Chemical Physics Letters*, 327, **(2000)**, 153.
- ³² Kamat, P. V. e Meisel, D., *C. R. Chemie*, 6, **(2003)**, 999.

CAPÍTULO IV: CONCLUSÕES

Neste trabalho, buscamos uma abordagem que acreditamos ser inovadora: trata-se de combinar dados da fotodegradação de substâncias com seu estudo via eletroquímica, utilizando técnicas de espectroscopia para a identificação e caracterização de produtos. Tal estratégia foi adotada visando a obtenção de informações que podem ser muito úteis para a compreensão do comportamento de uma importante classe de poluentes, os corantes, que se encontram sujeitos a processos de degradação no meio ambiente.

Uma série de etapas foi percorrida ao longo dessa pesquisa. Em primeiro lugar, foram produzidos substratos SERS ativos – baseados em TiO_2 e prata nanoestruturada – através de diferentes procedimentos. Esses substratos demonstraram grande potencial para o estudo de processos de fotocatalíticos que possam ocorrer na superfície do TiO_2 através da técnica de espectroscopia Raman. Observamos que, para quaisquer das técnicas utilizadas na preparação, os substratos Ag,TiO_2 sempre exibiram atividade SERS, fosse em maior ou em menor grau. Entretanto, o fator decisivo para a escolha de um dos procedimentos foi a reprodutibilidade. Dentre os procedimentos empregados para a preparação dos substratos Ag,TiO_2 , o método baseado na redução química de AgNO_3 mostrou-se ser o mais reprodutível. Além disso, pode-se acrescentar como fator vantajoso, no caso do substrato preparado por redução química, que a intensificação do sinal Raman não depende do ponto do filme onde são obtidos os espectros, ou seja, sua superfície se mostrou mais homogênea.

Percorrida a etapa da otimização do substrato a ser utilizado, o passo seguinte trouxe o foco para os corantes. O estudo de corantes adsorvidos em TiO_2 , através de técnicas Raman ressonante e SERS, revelou a existência de interações específicas entre aquelas substâncias e o semicondutor. Visando uma melhor compreensão dos mecanismos de fotodegradação dos corantes sobre o TiO_2 , foi conduzido paralelamente o estudo dos processos faradaicos das moléculas escolhidas, com resultados expressivos.

No caso do corante vermelho do Congo, observamos que o processo de redução eletroquímica do corante em solução aquosa ocorre em - 0,5V e envolve a conversão das ligações azo em ligações simples N-N. No processo de oxidação da mesma molécula, por sua vez, ocorre a formação de um cátion radical no qual a ligação azo é preservada; a oxidação foi observada em + 0,3 V. A redução das ligações azo está associada ao desaparecimento da banda de absorção na região do visível, o que mostra a relação entre os grupos azo e a parte cromofórica da molécula. A comparação entre os espectros SERS obtidos junto ao sistema eletroquímico, e aqueles obtidos nas condições de fotodegradação, nos permitem associar o processo fotoquímico de degradação do vermelho do Congo ao processo de oxidação da molécula.

No caso do verde de Janus, observamos que o processo de redução eletroquímica desse corante em solução aquosa ocorre em - 0,5 V, e envolve a conversão da ligação azo em ligação simples N-N. Outra parte da molécula que pode estar sofrendo redução eletroquímica é o grupamento fenazínico, conforme sugerem os resultados descritos neste trabalho. Já o processo de oxidação da molécula de verde de Janus é observado em + 1,0 V, e nesse caso a ligação azo é preservada. Mais uma vez, a redução da ligação azo está associada ao desaparecimento da banda de absorção na região do visível, o que mostra a relação entre o grupo azo e a parte cromofórica também para esta molécula. Nesse caso, o espectro vibracional característico do intermediário de fotodegradação pode ser associado ao produto de redução eletroquímico da molécula. Assim, devido ao alto potencial de oxidação do verde de Janus, o processo fotoquímico promove inicialmente, sua redução.

Apesar de ambos serem azo-corantes, foi constatada uma importante diferença em relação ao comportamento das duas substâncias frente às condições de fotodegradação sobre TiO_2 . Para o vermelho do Congo, os resultados apontam para um processo de oxidação como etapa inicial da fotodegradação. No que tange ao verde de Janus, ao contrário, é possível associar o processo fotoquímico de degradação desse composto ao processo de redução da molécula, e identificar o grupo azo do corante como sítio inicial de degradação. Nossos resultados sugeriram que os potenciais de redox das moléculas são determinantes para seus mecanismos de fotodegradação.

A utilização da espectroscopia Raman no estudo dos processos de fotodegradação de compostos de interesse ambiental se mostrou bastante promissora. Devido à riqueza de informações que podem ser fornecidas por um espectro Raman, a aplicação dessa técnica para o estudo de problemas envolvidos em sistemas ambientais apresenta perspectivas de grande desenvolvimento nos próximos anos.