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

ALEXANDRE LUIZ BONIZIO BACCARO

**Fenômeno fotoeletrocatalítico mediado por
UV/TiO₂: da rápida imobilização do TiO₂ P25 em
eletrodos de ouro ao seu comportamento na
fotooxidação do sistema modelo EDTA em células
de camada delgada irradiadas por LED UV**

Versão Corrigida da Tese

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
17/03/2017

ALEXANDRE LUIZ BONIZIO BACCARO

**Fenômeno fotoeletrocatalítico mediado por
UV/TiO₂: da rápida imobilização do TiO₂ P25 em
eletrodos de ouro ao seu comportamento na
fotooxidação do sistema modelo EDTA em células
de camada delgada irradiadas por LED UV**

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

Orientador: Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz

São Paulo
2017

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

Baccaro, Alexandre Luiz Bonizio
B116f Fenômeno fotoeletrocatalítico mediado por UV/TiO₂: da rápida
imobilização do TiO₂ P25 em eletrodos de ouro ao seu comportamento
na fotooxidação do sistema modelo EDTA em células de camada
delgada irradiadas por LED UV / Alexandre Luiz Bonizio Baccaro.
-- São Paulo, 2017.
206p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Gutz, Ivano Gebhardt Rolf

1. Análise eletroquímica 2. Semicondutores 3. Nanopartículas
I. T. II. Gutz, Ivano Gebhardt Rolf, orientador.

543.0871 CDD

Dedico esse trabalho à minha família: desde aqueles que corrigem meus vícios e elogiam minhas virtudes diariamente até os que me guiam de outra vida.

AGRADECIMENTO

À minha família, acima de tudo com a expressão do meu mais sincero carinho e admiração. Se estou defendendo minha tese, devo isso integralmente aos meus pais Luiz Alberto e Cristina que jamais mediram esforços para me formar. Muito obrigado pela ajuda, desde cada ensinamento em casa até o exemplo profissional a ser seguido. Bia, minha irmã, atribuo a você meu sorriso ☺. Larissa, a você entrego meu coração ♥. Aos meus avós, desde aquela que nunca conheci até meus quatro queridos de sempre: do carinho ao exemplo. Ao meu avô Hermínio Bonizio eu dedico toda a minha espiritualidade. Saiba você que, onde quer que você esteja, você realmente me faz muita falta 0:-)

A todos os meus mestres do Mackenzie, lugar onde me graduei e sinto muita saudade, especialmente ao Prof. Dr. Jairo J. Pedrotti, por me ensinar meu “primeiro engatinhar” na ciência.

Ao meu sempre compreensivo orientador Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz, pela sabedoria, paciência, dedicação, estudo, esforço e aceitação. Muito obrigado pela atenção e cuidado com cada artigo escrito por nós e peço desculpas por falhas que eu tenha cometido. Muito obrigado por todo o apoio que recebi. E juntamente ao Prof. Lúcio Angnes, muito obrigado por acreditar em mim e no meu trabalho e, mesmo sob um momento de crise nacional tão intenso como o que vivemos, agradeço imensamente ambos pela enorme coragem de lutar pela minha carreira seja de qualquer uma das formas que o fazem. Ao Prof. Claudimir, muito obrigado pelo auxílio sempre que necessário e as valiosas oportunidades na FUVES.

Aos meus colegas de laboratório, em especial Dr. Fernando S. Lopes, pelo auxílio sempre como especialista e amigo e aos Profs. Drs. Vagner B. Santos, Carlos Neves e Fabiana S. Félix pelos valiosos conselhos, amizade e conversas “cabeça”! Às “figurinhas” de laboratório Cris, Dóris e Sandra pelos conselhos para crescimento humano durante conversas rápidas de corredor e monitorias! Meu álbum não estaria completo sem vocês!

Aos meus amigos: Lucas, Herbert, Massaki, Othon, Fulvio, Monsenhor, Mical, Sônia, Luís, Vanessa, Eduardo, Suely, Eugênia e tantos outros. Ao CNPq agradeço pela bolsa.

Muito Obrigado! Espero que tudo tenha valido tanto para todos como valeu para mim!

“Quem lida com ciência não pode separar totalmente o trabalho do lazer. Isso não é obsessão pelo trabalho, mas amor à Arte, a espera da criatividade.”
Eduardo F. A. Neves

RESUMO

Baccaro, A.L.B. **Fenômeno fotoeletrocatalítico mediado por UV/TiO₂: da rápida imobilização do TiO₂ P25 em eletrodos de ouro ao seu comportamento na fotooxidação do sistema modelo EDTA em células de camada delgada irradiadas por LED UV.** 2017. 206 p. Tese. Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O demorado tratamento térmico, comum no preparo de fotocatalisadores e sua imobilização em substratos, foi contornado nesta tese, em que se investigaram duas estratégias de modificação de eletrodos de ouro com TiO₂ P25. A primeira consiste em promover a formação de uma nanocamada pela simples exposição do metal por 1 min à suspensão aquosa de TiO₂ (10 g L⁻¹ em HCl 0,1 mol L⁻¹); na segunda, deposita-se uma pequena alíquota (5 ou 8 µL) da suspensão diretamente no substrato (*drop coating*) para secá-lo em seguida por irradiação com lâmpada incandescente (60 W a 20 cm), obtendo-se bons resultados de uma a três camadas depositadas. Comprovou-se grande aumento da estabilidade da suspensão aquosa e duplicação da atividade fotocatalítica do nanofilme de TiO₂ em decorrência da repulverização de P25 comercial em almofariz, melhoria inalcançável por sonicação da suspensão. O tamanho de partícula médio obtido por DLS para o TiO₂ disperso em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹ atingiu 103±3 nm, enquanto que o filme depositado na superfície do ouro (observado por MEV e caracterizado por EDS) não ultrapassou 100 nm de espessura, sendo dominado por partículas de diâmetro de 20 (anatase) a 30 nm (rutilo), observadas por MET. A estabilidade da suspensão é susceptível ao ânion do ácido utilizado, sendo que resultados igualmente satisfatórios foram obtidos com HCl e HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, enquanto que para a mesma concentração de H₂SO₄ o TiO₂ sofreu sedimentação rápida e o eletrodo preparado com a suspensão apresentou fotoatividade 10x menor. Filmes de espessuras bastante distintas (100 nm e 2 µm) depositados a partir de suspensão 10 g L⁻¹ por contato e *drop coating* com gota de 5,0 µL, respectivamente, foram comparados em relação à sua capacidade de transporte de elétrons e resposta eletroquímica ao Fe(CN)₆³⁻ 1,0 mmol L⁻¹, sendo que a carga líquida formal de oxidação do EDTA 1,0 mmol L⁻¹ é apenas 50 % maior para o filme 20x mais espesso, além de gerar distorções consideráveis nas ondas voltamétricas do sistema-sonda reversível em relação ao filme nanométrico e à superfície polida. Com eletrodos modificados pelo protocolo otimizado de *drop coating* (8,0 µL de TiO₂ 2 g L⁻¹), testou-se o efeito da presença de diferentes eletrólitos de suporte (ácidos 0,1 mol L⁻¹) em processos anódicos de fotooxidação em geral. A curva de decaimento da fotocorrente iph com o tempo pode ser

descrita por uma equação de decaimento exponencial duplo $iph = i_0 + A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t)$, permitindo distinguir as contribuições da fotocorrente de oxidação da água (i_0) e de termos referentes a dois tipos de sítio superficiais, sendo um de cinética rápida e outro de cinética lenta. A seguinte ordem foi determinada para a fotocorrente total inicial (iph_0^{total}) dos eletrólitos: $HNO_3 > HClO_4 > HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$ e as explicações propostas para tal se embasam na adsorvidade dos ânions no TiO_2 e na reatividade dos respectivos *traps* formados. O mesmo modelo de ajuste matemático foi utilizado para avaliar a fotoatividade do eletrodo modificado pela sua irradiação sucessiva e repetida em HNO_3 0,1 mol L⁻¹ (sem EDTA), sendo observada redução significativa principalmente nos parâmetros relativos aos sítios de reação e, assim, sugere-se um impedimento dos mesmos através, p. ex., da formação de peróxidos superficiais. Na presença também de EDTA, a carga líquida total despendida na sua fotooxidação se mantém relativamente constante nas sucessivas irradiações. Por fim, os experimentos de fotooxidação do EDTA sob varredura de potencial revelaram uma região de relação linear entre a fotocorrente e o potencial aplicado ao eletrodo modificado com TiO_2 que se estende até a região de saturação de fotocorrente ser atingida, comportamento compatível com filmes nanoparticulados porosos não-dopados. A inclinação da região linear aumenta em função da [EDTA], como se os valores de condutância (di/dE) se elevassem dependendo da reação interfacial. Ajuste de modelo matemático hiperbólico correlacionando a (foto)resistência do filme em função da fotocorrente de saturação $R = R_0 + k/Isph$, fornece resistência ôhmica do filme R_0 de 5,0 kΩ e uma constante atrelada ao fotopotencial de 237 mA Ω. Já a curva monotônica de fotocorrente de saturação ($Isph$) com a [EDTA] apresenta comportamento linear até cerca de 0,7 mmol L⁻¹, sugerindo-se que nessa região o controle por transporte de massa é a etapa limitante do processo global. Acima dessa concentração o coeficiente angular diminui gradualmente à medida que a reação de cinética de captura das lacunas passa a ser o determinante até um limite máximo (aparentemente 5,0 mmol L⁻¹ de EDTA, nas condições do experimento) onde a disponibilidade de lacunas fotogeradas passa a governar.

Palavras-chave: Fotocatálise UV/ TiO_2 , Filmes Nanoparticulados de P25 em Ouro, Modificações de Eletrodos por *Drop Coating*, Fotooxidação de EDTA.

ABSTRACT

Baccaro, A.L.B. **The photoelectrocatalytic phenomenon mediated by UV/TiO₂: from the quick immobilization of the P25 TiO₂ on gold electrodes to its behavior on the photooxidation of the model system EDTA in thin layer-type cells irradiated by UV-LED.** 2017. 206 p. PhD Thesis. Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, Sao Paulo.

The lengthy thermal treatment is a common step during the preparation and immobilization of photocatalysers on substrates, which by the way, was overcome in this thesis by the investigation of two strategies of modification of gold electrodes with P25 TiO₂. The first one consists in promoting the formation of a nanolayer by the simple exposure of the metal surface to an aqueous suspension of TiO₂ (10 g L⁻¹ on 0.1 mol L⁻¹ HCl) during 1 min; the second involves the deposition of a small drop (5 or 8 µL) of the suspension on the gold substrate (drop coating) and its drying by irradiation with an incandescent lamp (60 W at 20 cm far), with worthy results also for two or three deposited layers. The stability of this aqueous suspension was appreciably improved by the repulverization of commercial P25 in a grinding mortar. As a consequence the photocatalytic activity conferred to the electrode by the formation of the TiO₂ nanofilm doubled. Such improvements cannot be attained by bath sonication of the suspension. The average particle size determined by DLS for the TiO₂ dispersed in 0.1 mol L⁻¹ HCl was 103±3 nm, while the film deposited on the surface of gold consisted of particles of 20 nm (anatase) and 30 nm (rutile) characterized by TEM and barely achieved a thickness of 100 nm (characterized by SEM and EDS). The stability of the modifying suspension is susceptible to the type of anion of the electrolyte. Good results were found with 0.1 mol L⁻¹ HCl and HClO₄, but not with 0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄. This last medium causes fast sedimentation of TiO₂ and generates electrodes with one tenth of the photoactivity achieved with the other acids. The effect of film thickness on the photoactivity was evaluated for films with 100 nm and 2.0 µm prepared from a 10 g L⁻¹ TiO₂ suspension by the contact and drop coating (5 µL) strategies, respectively. The electron transport across both films and the electrochemical response for the 1.0 mmol L⁻¹ Fe(CN)₆³⁻ probe was compared. The formal net charge for the 1.0 mmol L⁻¹ EDTA oxidation was only 50 % higher for the 20x thicker film that also considerably distorts the voltammetric waves of the aforementioned reversible probe. The effect of different supporting electrolytes (0.1 mol L⁻¹ acids) on the anodic photooxidation processes in general was tested with electrodes modified by an optimized drop coating protocol (8.0 µL of 2 g L⁻¹ TiO₂). The curve describing the photocurrent decay in function of time might be ascribed to an equation of double

exponential decay $i_{ph} = i_0 + A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t)$, which allows the distinction of the contribution of water oxidation (i_0) from terms of two types of surface sites: a kinetically fast site and a slow one. The total initial photocurrent ($i_{ph_0}^{total}$) of the following electrolytes decays in the order: $\text{HNO}_3 > \text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$; explanations comprise the adsorbability of each respective anion on TiO_2 and the reactivity of the corresponding traps formed. Similar curve fitting applied to the data of photoactivity of the gold electrode during successive irradiations of its surface in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (absence of EDTA) revealed that sites reactivities underwent considerable reduction. It is suggested that during repetitive experiments the sites are impaired by the formation of surface peroxides. However, in the presence of 1.0 mmol L^{-1} of EDTA, the formal net charge of oxidation of the organic species remains almost unaltered. Ultimately, the experiments concerning the photooxidation of EDTA under linear potential scan revealed a region of linear relation between the photocurrent and the potential applied to the electrode modified with a TiO_2 film (nanometric or micrometric), which holds until the saturation photocurrent is attained. This behavior is typical for porous non-doped nanoparticulate electrodes. The slope of the linear region increase somewhat with the EDTA concentration, as though the conductance values (di/dE) were raised depending on the interfacial reaction rate. The fitting of a hyperbolic model $R = R_0 + kI_{sph}^{-1}$ for the correlation of the (photo)resistance (R) of the film with the photocurrent of saturation (I_{sph}) allows the estimation of an ohmic resistance of $5.0 \text{ k}\Omega$, and a photopotential related constant of $237 \text{ mA } \Omega$. The curve of correlation between I_{sph} and the $[\text{EDTA}]$ is linear fit until 0.7 mmol L^{-1} , suggesting that in this initial region the mass transport to the interface is the limiting step of the global process. Above that concentration, the slope of the curve is gradually reduced as the kinetic of capture of the holes becomes the determining step and from 5.0 mmol L^{-1} on an asymptotic I_{sph} is reached (under the conditions of the experiments), where the holes photogeneration might start governing.

Keywords: UV/ TiO_2 -photocatalysis, Nanoparticulate films of P25 on Gold, Drop Coating Modification of Electrodes, EDTA-photooxidation.

Lista de Siglas e Abreviaturas

ν – frequência da radiação incidente em Hz.

[EDTA] – concentração de EDTA em mol L⁻¹ ou subunidades.

[n] – concentração de transportadores negativos (elétrons) em cm⁻³.

[p] – concentração de transportadores positivos (lacunas) em cm⁻³.

¹N – concentração de dopante ionizado em cm⁻³.

_{IV}Ti⁴⁺ – cátion tetravalente de titânio tetracoordenado.

_VTi⁴⁺ – cátion tetravalente de titânio pentacoordenado.

α – coeficiente de absorção em cm⁻¹ ou fator de coleta (apenas Eq. 39).

$\beta_{ox.}$ – constante de formação de complexo de esfera interna com localização de lacuna em L mol⁻¹ (M⁻¹).

β_{red} – constante de formação de complexo de esfera interna em L mol⁻¹ (M⁻¹).

δ – extensão da camada de difusão em μ m ou nm.

ΔS – variação de entropia em J/K.

$\Delta\Phi_0$ – diferença de potencial entre o centro e a borda da partícula em mV.

ϵ – constante dielétrica do semicondutor.

ϵ_0 – constante de permissividade no vácuo (8,8542 10⁻¹² C² N⁻¹ m⁻²).

μ – Potencial Químico em J/mol.

σ – condutividade em S cm.

Φ_{SC} – decaimento de potencial na *space-charge layer* em mV.

$\hbar$ – constante reduzida de Planck ($\hbar = h/2\pi = 6,5821 \cdot 10^{-16}$ eV s).

A – área ativa do eletrodo em cm².

A₁ – corrente em sítios de cinética rápida em tempos tendendo a zero em μ A.

A₂ – corrente em sítios de cinética lenta em tempos tendendo a zero em μ A.

AE – eletrodo auxiliar (agulha de seringa de inox).

Ag/AgCl – Eletrodo de Referência de Prata/Cloreto de Prata.

BC – Banda de Condução.

BV – Banda de Valência.

C – concentração do soluto no seio da solução em mol L⁻¹ ou subunidades.

C_H – capacitância da camada de Helmholtz em F ou subunidades.

C_{SC} – capacitância do semicondutor dopado em F ou subunidades.

C_{SCL} – capacitância da *space-charge layer* em F ou subunidades.

D – coeficiente de difusão do soluto eletroativo em cm² s⁻¹.

d – diâmetro de partícula em nm.

D₀ – coeficiente de difusão do transportador na ausência de *traps* em cm² s⁻¹.

DLS – espalhamento dinâmico de luz.

Dm – diâmetro médio em nm.

DQO – Demanda Química de Oxigênio em ppm (mg L⁻¹).

e – carga elementar do elétron ($-1,60 \cdot 10^{-19}$ C).

e^- – elétron (transportador de carga).
 E' – potencial formal do par redox do eletrólito interfacial em mV.
 E_B – energia ou potencial de arqueamento de bandas em eV ou V.
 e^-_{BC} – elétron na banda de condução.
 E_{BC} – energia ou potencial do fundo da banda de condução em eV ou V.
 E_{bias} – potencial de polarização em mV.
 E_{BV} – energia ou potencial do topo da banda de valência em eV ou V.
 E_c – energia relativa ao fundo da banda de condução em eV.
EDS – espectroscopia de energia dispersiva.
EDTA – ácido etilenodiaminotetracético.
 $E_{e,cin}$ – energia cinética do elétron na banda de condução em J ou eV.
 E_f – Nível de Fermi em eV.
 E_f^* – Nível de Fermi Aparente em eV.
 E_{FB} – potencial de bandas planas em mV.
 E_g – Energia de *Band Gap* ou Banda Proibida em eV.
 $E_{h,cin}$ – energia cinética da lacuna na banda de valência em J ou eV.
 E_{hv} – energia do fóton em eV.
 E_{onset} – potencial de corrente nula ($\sim E_{FB}$) em mV.
EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio (arbitrado como 0 V).
 e^-_{trap} – elétron trapeado.
 E_v – energia relativa ao topo da banda de valência em eV.
exp – componente matemática exponencial.
F – constante de Faraday (96485 C mol⁻¹).
FET – transistor de efeito de campo.
h – constante de Planck (6,6261 10⁻³⁴ J s ou 4,1357 10⁻¹⁵ eV s).
 h^+ – lacuna ou fotolacuna (transportador de carga).
 h^+_{BV} – lacuna na banda de valência.
 h^+_{trap} – lacuna trapeada.
HOMO – Orbital Molecular Ocupado de mais Alta Energia.
 I_0 – fluxo radiante incidente de fótons em W.
 I_{sph} – fotocorrente de saturação em μA .
ITO – óxido de índio e estanho.
 J_p – densidade de fotocorrente.
k – constante de Boltzmann (1,3806 10⁻²³ J/K).
 k_1 – constante de decaimento exponencial dos sítios de cinética rápida em s⁻¹.
 k_2 – constante de decaimento exponencial dos sítios de cinética lenta em s⁻¹.
 k_{BC} – vetor de onda do elétron na banda de condução.
 k_{BV} – vetor de onda da lacuna na banda de valência.
 k_{cin} – constante cinética (M⁻¹s⁻¹ para 2ª ordem).
Kel-F® – policlorotrifluoroetileno.

$k_{\text{fóton}}$ – vetor de onda do fóton.
 k_{ph} – constante dependente do fluxo radiante em mA Ω (fotopotencial).
 L – comprimento de difusão dos transportadores minoritários em μm .
 LASER – fonte de radiação amplificada por emissão estimulada.
 L_D – comprimento de Debye em nm.
 LED UV – diodo emissor de luz ultravioleta.
 L_{opt} – espessura de penetração da radiação.
 LUMO – Orbital Molecular Vacante de mais Baixa Energia.
 m – fator exponencial de transições do Band Gap.
 m_e^{ef} – massa efetiva do elétron.
 m_{ef} – massa efetiva ($= m_h$).
 MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.
 MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.
 m_h – massa efetiva.
 m_h^{ef} – massa efetiva da lacuna.
 n – número de elétrons envolvidos no processo faradáico.
 N_c – densidade efetiva de estados na borda da banda de condução em cm^{-3} .
 NC – número de coordenação.
 N_d – nível de dopante em cm^{-3} .
 NHE ou ENH – Eletrodo Normal de Hidrogênio.
 N_v – densidade efetiva de estados na borda da banda de valência em cm^{-3} .
 $\varnothing$ – diâmetro em mm.
 P25 – TiO_2 comercializado da marca Evonik.
 PDI – índice de polidispersividade.
 PEEK – polieteretercetona.
 pH_{IE} – ponto isoelétrico.
 pH_{PZC} – ponto de carga zero.
 q – carga elementar ($1,60 \cdot 10^{-19}$ C).
QD – Quantum Dot.
 $Q_{\text{liq.}}^{\text{EDTA}}$ – carga formal líquida de oxidação do EDTA em mC.
 R – constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).
 r_0 – raio da partícula em nm.
 R_0 – resistência ôhmica do filme de TiO_2 em Ω .
 r_B – raio de Bohr do *Éxciton* em nm.
 RE – eletrodo de referência (Ag/AgCl).
 RHE – eletrodo reversível de hidrogênio.
 R_i – resistência controlada pela reação de fotooxidação (k/Isph) em Ω .
 R_T – resistência total do filme de TiO_2 ($R_0 + R_i$) em Ω .
 SBA – sub-banda aceptora.
 SBD – sub-banda doadora.

ScI – space-charge layer.

t – intervalo de tempo em s ou subunidades.

T – temperatura absoluta em Kelvin ($^{\circ}\text{C} + 273,15$).

UV – Ultravioleta.

UV-LED – diodo emissor de luz ultravioleta.

W – espessura da *space-charge layer* em subunidades de m.

WE – eletrodo de trabalho de ouro.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	23
3. FUNDAMENTAÇÃO E ESTADO DA ARTE	24
3.1 – Visão Geral Histórica da Semicondução.....	25
3.2 – Semicondução: a Teoria de Banda em <i>Bulk</i> de Semicondutores.....	39
3.3 – Transições Eletrônicas em <i>Bulk</i> de Semicondutores	49
3.4 – <i>Space-Charge Layer</i> em Semicondutores Dopados (<i>Bulk</i>).....	55
3.5 – Modulação da <i>Space-Charge Layer</i> pela Aplicação de Potencial de Polarização	62
3.6 – Filmes Nanoparticulados e suas Atribuições na Separação e Transporte de Carga	75
3.7 – O Processo Fotocatalítico em TiO ₂ no Estado Nanoparticulado	84
3.8 – O Produto TiO ₂ P25 (Evonik®)	98
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	100
4.1 – Soluções e Reagentes.....	100
4.2 – Instrumentação.....	100
4.3 – Construção e Disposição da Célula de Camada Delgada.....	101
4.4 – Caracterização do Tamanho de Partícula para o TiO ₂ P25.....	103
4.5 – Testes de Atividade Fotocatalítica	103
4.6 – Modificação do Substrato de Ouro.....	105
4.7 – Testes Envolvendo a Modelagem de Decaimento de Fotocorrente	107
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	108
5.1 – Correlação entre a Microhomogeneidade do TiO ₂ P25, Tamanho de Partícula e a Atividade Fotocatalítica do Filme	108
5.2 – Estabilidade Coloidal do TiO ₂ P25 em Meio Ácido e sua Atividade Fotocatalítica para a Oxidação de EDTA no Eletrodo de Ouro Modificado	116
5.3 – Modificação de Eletrodos de Ouro com TiO ₂ P25 pelo Método <i>Drop Coating</i>	123

5.4 - Comparação Nanoestrutural de Eletrodos de Ouro Modificados com Nanocamada ou Microcamada de TiO_2 P25	126
5.5 – O Papel do Eletrólito de Suporte em Ensaios Fotoeletroquímicos Envolvendo TiO_2 P25.....	137
5.6 – O Decaimento de Atividade Fotocatalítica Durante Uso de Rotina do Eletrodo TiO_2 P25/Au	150
5.7 – O EDTA como Modelo de Solute Orgânico e a Fotocondução em Filmes de TiO_2 P25.....	160
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	181
7. REFERÊNCIAS	185
GLOSSÁRIO	200
ANEXO	204

1. Introdução

O Brasil é um país privilegiado, contando com cerca de 12 % de toda a água doce disponível do planeta. O volume de água por pessoa supera em 19 vezes o limite estabelecido pela Organização das Nações Unidas (ONU) (PORTAL BRASIL, 2016). Entretanto, a água não está disponível para toda a população na mesma quantidade e regularidade. Há regiões de grande estresse hídrico devido à alta densidade demográfica de grandes metrópoles, fatores climáticos e o uso indiscriminado de mananciais superficiais e subterrâneos (PORTAL BRASIL, 2016). Neste sentido, foi sancionada em 1997 a Lei n 9433, conhecida como “Lei das Águas”. Nela, estabeleceu-se a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (Singreh). Dentre seus principais objetivos está o de estipular o uso racional e assegurar a disponibilidade de água em padrões de qualidade adequados. Para o consumo humano, a água deve ser considerada obediente ao Padrão de Potabilidade estabelecido pela Portaria MS Nº2914/2011, onde se oferece o conjunto de valores de concentração máxima permitida para compostos conhecidos por impactar diretamente a saúde humana.

Nos dias atuais, a água no Brasil é tratada para potabilização pelo emprego de Cl_2 como desinfetante, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente floculante, cal como alcalinizante e alguns sais de flúor para fluoretação (SABESP, 2016). Além dos controles de poluentes convencionais, uma questão importante é a de controle do teor mínimo e máximo de desinfetante (Cl_2) nas águas que, juntamente aos produtos secundários de desinfecção, compõe um grupo preocupante de compostos muitas vezes tóxicos à saúde. A exemplo disso encontram-se os

ácidos haloacéticos, o cloro residual livre, as cloroaminas, o 2,4,6-triclorofenol e os trihalometanos, constantes na Portaria MS Nº2914/2011. Infelizmente alguns grupos de compostos considerados como poluentes emergentes podem não ser abatidos pelo tratamento químico oferecido nos dias de hoje, seja ele para tratamento de efluentes municipais/industriais, seja de potabilização da água. Um exemplo claro disso é o grupo de compostos de amino-policarboxilados, como o Ácido Etilenodiaminotetraacético (EDTA).

O EDTA é um composto largamente utilizado em escala industrial, participando na composição, por exemplo, de cosméticos, produtos de higiene em geral, produtos de limpeza, bebidas, alimentos, etc. Sua função é geralmente designada como um “agente sequestrante” (*WORDPRESS*, 2016), que apresenta por função complexar os íons que controlam o parâmetro de dureza da água: Ca(II), Mg(II) e Fe(III), conferindo estabilidade ao sistema. Em detergentes, sua principal função é o de evitar a formação de micelas dos metais, melhorando a ação. Em produtos alimentícios (como bebidas) o EDTA age além do controle de dureza da água gaseificada, como um conservante de potencialização que auxilia outros compostos (p. ex. benzoato de sódio) a inibir o crescimento de microorganismos por sequestrar alguns dos íons nutrientes do meio. Outras aplicações incluem sua adição em água de caldeiras para evitar incrustações por sais de cálcio e magnésio, limpeza de reatores nucleares e em fertilizantes para melhor solubilização dos metais essenciais na água de irrigação, elevando por este motivo a absorção deles pelas raízes. Deste modo, é possível prever a presença do EDTA nos diversos efluentes provenientes do descarte doméstico, industrial e até no solo e em águas

subterrâneas. Estima-se que mais de 65 mil toneladas de EDTA e DTPA sejam descartadas apenas pela indústria de papel por ano (ROBERTS, 1993).

Os efeitos para a saúde humana e para as diversas formas de vida que compõe a biosfera certamente não atingem os níveis de risco proporcionados por compostos como pesticidas (p. ex. Aldrin e o Dieldrin), mas alguns efeitos adversos já foram reportados ao EDTA (MENDES *et al.*, 2015), além dos riscos de desnutrição gerados pelo consumo excessivo. Quanto aos riscos ambientais, são diversos e a maioria encontra-se atrelada à sua ação quelante.

O EDTA é capaz de complexar metais de radionuclídeos (RILEY *et al.*, 1992), resultando em um aumento significativo da sua mobilidade nos corpos hídricos. Ele não apenas é capaz de transportar ao ambiente os metais tóxicos, mas também pode trazer estes metais a partir de sedimentos contaminados (ALDER *et al.*, 1990; GARDINER, 1976; NOTEMANN, 1992). Sua presença crescente em águas residuais pode induzir o aumento dos níveis de zinco e chumbo em até 200 % no estágio de tratamento secundário de esgoto (ALDER *et al.*, 1990). Além disso, seu caráter recalcitrante é bastante evidente, sendo o tratamento microbiológico convencional muito lento (GERIKE e FISCHER, 1979; PICKUP, 1992; BRAUCH e SCHULLERER, 1987).

A oxidação química por processos oxidativos avançados (POA) é uma possibilidade bastante atraente, mesmo que seja apenas para uma quebra inicial do EDTA em ácidos carboxílicos menores para o prosseguimento do tratamento microbiológico, já mais viável cineticamente (TUCKER *et al.*, 1999). A classe dos POA reconhece a fotooxidação mediada pelo TiO_2 como um de seus processos, sendo que para tal, o sistema deve abranger uma etapa

precursora de geração do chamado radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) (ANDREOZZI *et al.*, 1999), conhecido pelo seu elevado poder oxidante e rápida cinética de reação com boa parte dos poluentes conhecidos ($E^0 = 2,59$ vs. ENH; $k \sim 10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (TURCHI e OLLIS, 1990; BUXTON *et al.*, 1988). Outros processos importantes integrantes dos POA são o Fenton e o Foto-Fenton, que se utilizam de catalisadores de Fe(II) ou Cu(II) para intermediar a quebra homolítica de hidroperóxidos orgânicos (RO-OH) e inorgânico (HO-OH), formando o radical hidroxila, alcóxidos ($\text{R-O}^\bullet$) e/ou ânion hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) (ANDREOZZI *et al.*, 1999). A ozonização também faz parte dos POA, já que a solubilização do ozônio (O_3) em meio alcalino aquoso também leva a formação do radical hidroxila. A diferença trivial entre todos esses processos e o UV/ TiO_2 é o meio reacional, que é inteiramente homogêneo aquoso nos primeiros casos e heterogêneo, ao menos a princípio, com o TiO_2 .

Apesar de ter sido considerado por muitos anos como atóxico e, em seguida, de baixa toxicidade, hoje se observa certa preocupação com os efeitos ambientais do descarte descontrolado de TiO_2 a médio e longo prazo (GE *et al.*, 2011; HALL, 2009). Por isso, a sua imobilização ganha grande importância nesse contexto. É importante ressaltar, entretanto, que a imobilização do fotocatalisador em um leito tende a limitar a ocorrência da reação à interface bidimensional, retardando o tempo de tratamento da amostra para reatores convencionais. O uso de células com elevada razão área/volume (p. ex. células de camada delgada ou microfluídicas) vêm a superar essa limitação, apesar de restringir consideravelmente a vazão de operação. Uma alternativa adicional consiste em imobilizar o TiO_2 em substratos condutores e suas vantagens já foram discutidas na literatura (MAEDA *et al.*, 1999).

De modo resumido, essa alternativa de imobilização permite a aplicação de potencial no eletrodo abaixo do filme do semicondutor para polarização direta da interface condutor/semicondutor, possibilitando a extração dos elétrons foto gerados por um circuito externo até o contra-eletrodo. Essa medida reduz o número de recombinações e^-_{BC}/h^+_{BV} e, assim, acelera o consumo de orgânicos pela maior disponibilidade de lacunas na interface TiO_2 /eletrólito. O mecanismo pelo qual esse aumento no consumo de orgânicos ocorre depende, basicamente, da quantidade de transportadores de carga livres. Em filmes não dopados constituídos por nanopartículas não há carga suficiente para formação da *space-charge layer* e, portanto, o fenômeno de *band bending* é desprezível e as bandas do semicondutor são aproximadamente planas (HAGFELDTT e GRÄTZEL, 1995). O resultado prático disso é que o transporte dos e^- se dá por difusão e o espessamento do filme, nesse caso, pode ser bastante indesejável por aumentar perdas de transportadores por diversos mecanismos como a própria recombinação, facilitada pela inexistência de um campo elétrico de separação do par e^-/h^+ . Portanto a obtenção de filmes finos é fundamental para melhorar a coleta dos elétrons pelo substrato condutor e aumentar a eficiência do processo fotocatalítico interfacial em si.

No mestrado do autor (BACCARO, 2012), buscou-se aplicar um método que visava a imobilização do TiO_2 em superfície de eletrodo de Au pela sua oclusão em filme de ouro eletrodepositado. Esse procedimento mostrou-se insatisfatório para a obtenção de eletrodos com atividade fotocatalítica suficientemente alta e reproduzível visando, inicialmente, a degradação do sistema modelo $Cu(II)$ –EDTA usado como soluto orgânico em amostras sintéticas para digestão de orgânicos e determinação consequente da

concentração total de metais. Assim, buscou-se nesta tese um estudo sistemático para o desenvolvimento de metodologia mais robusta e simples para modificação de eletrodos de ouro com o material TiO_2 P25 da marca Degussa(Evonik), aplicado disperso em suspensão aquosa em meio ácido. O soluto EDTA permaneceu como sistema modelo para obtenção de parâmetro associado à atividade fotocatalítica da superfície, assim como o protótipo de célula de camada delgada e o LED UV como fonte de radiação. As novas estratégias de modificação envolvem a técnica de contato, pela qual uma suspensão estável de TiO_2 é brevemente colocada em contato com a superfície do eletrodo (por cerca de 1 min), e de *drop coating*, em que uma pequena alíquota dessa suspensão é gotejada sobre a superfície e deixada para secar sob a ação de uma lâmpada incandescente. Esses eletrodos preparados são diretamente aplicados sem etapa de tratamento térmico, reduzindo tempo e gastos e tornando o processo muito mais simples.

2. Objetivos

Obter protocolos rápidos e de baixo custo para a modificação de eletrodos de ouro com o TiO_2 do tipo P25 através da estratégia de deposição a frio de filmes finos para gerar interface Au/TiO_2 com atividade fotocatalítica reprodutível e suficientemente alta quando irradiadas por um LED UV em células eletroquímicas de baixo volume para a degradação fotocatalítica do modelo orgânico EDTA. Para isso serão utilizadas as seguintes estratégias:

- Caracterizar o diâmetro primário de partículas do material P25 por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e o raio hidrodinâmico de sua suspensão em meio ácido por espalhamento dinâmico de luz (DLS).
- Caracterizar os filmes de TiO_2 depositados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e voltametria de varredura linear.
- Caracterizar por cronoamperometria o processo de decaimento de fotocorrente durante a irradiação de diferentes eletrólitos na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 e H_3PO_4 ; e aplicar modelo matemático (decaimento exponencial duplo) para caracterizar a influência dos respectivos ânions no processo fotocatalítico de oxidação da água. Utilizar o mesmo modelo para tentar explicar possíveis desativações dos sítios catalíticos superficiais do TiO_2 .

3. Fundamentação e Estado da Arte

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material encontrado em diversos nichos da indústria química, a maioria se beneficiando do seu poder branqueador em tintas, capacidade de absorção e espalhamento da radiação UV, e baixa toxicidade. Em aplicações voltadas ao mercado mais tecnológico, ele vem sendo aplicado em filtros de oxidação fotocatalítica em combinação com lâmpadas UV germicidas como um estágio para redução de compostos voláteis tóxicos, agentes patogênicos e desodorização de ambientes em sistemas de purificação de ar para interiores (INSPIRED LIVING, 2016; ULTRAVATION, 2016).

No ramo de instrumentação para laboratórios químicos, o processo de fotooxidação por UV/ TiO_2 é usado para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) de amostras aquosas, seja pela medida amperométrica de esgotamento do oxigênio dissolvido durante a irradiação (KIM *et al.*, 2000) ou, em dispositivos mais modernos, pelo monitoramento da carga formal líquida de oxidação envolvida na mineralização (oxidação a CO_2) de compostos orgânicos dissolvidos na interface do fotocatalisador imobilizado na superfície de substratos condutores (ZHAO *et al.*, 2004). O sistema UV/ TiO_2 ainda é aplicado, tanto em suspensão (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2001; LEJBT *et al.*, 2016) quanto imobilizado em eletrodos (DANIEL e GUTZ, 2007) no processo de preparo de amostras na etapa de digestão da matéria orgânica dissolvida (MOD) para eliminação de possíveis interferentes à determinação da concentração total de metais de transição em amostras aquosas (KOLB *et al.*, 1992).

Grande parte das aplicações de cunho tecnológico do TiO_2 apresenta relação com a fotocatalise, fenômeno que, por sua vez, encontra-se atrelado diretamente à estruturação do material (Teoria de Bandas) e, principalmente, ao seu caráter como semicondutor. Assim, segue o tratamento elementar da matéria.

3.1. Visão Geral Histórica da Semicondução

Os semicondutores são materiais que certamente figuram como um dos mais importantes no mercado tecnológico hoje, por estar envolvido no funcionamento de praticamente todos os circuitos de dispositivos eletrônicos de uso diário. Os seus conceitos básicos de funcionamento, apesar de pouco triviais, encontram-se bem difundidos por meio de livros (FINKLEA, 1988; NEAMEN, 2003). Historicamente, a trajetória de desenvolvimento da teoria e aplicações dos semicondutores é longa e complicada, se confundindo inclusive com a história da própria condução (BUSCH, 1989; ŁUKASIAK e JAKUBOWSKI, 2010). A seguir será apresentada apenas uma visão geral sobre os fatos de maior relevância histórica em termos de contribuição ao desenvolvimento técnico-científico.

Certamente o primeiro relato da história sobre a condução ocorreu no século XVIII, quando em meados de 1731, Stephen Gray submeteu uma carta ao secretário da Royal Society (GRAY, 1731 apud BUSCH, 1989) reportando seus experimentos envolvendo um tubo longo de Sílex fechado em ambos os lados por rolhas de cortiça. Ao ser friccionado, ele era capaz de atrair pequenas folhas de metais e penugem, até pelas rolhas de vedação, tanto na posição horizontal como vertical. Gray também observou que bolhas em água com sabão são capazes de transportar eletricidade, sendo considerado o

verdadeiro descobridor da condução em sólidos e líquidos. O primeiro a introduzir explicitamente o conceito de condutor elétrico foi Jean Theóphile Désagulliers em “Dissertation sur l’électricité des corps” (DÉSAGULLIERS, 1742 apud BUSCH, 1989), onde foram distintos corpos elétricos de não-elétricos e mencionado o termo *conducteur d’électricité* (condutor elétrico).

Em 1782, Alessandro Volta introduziu o termo “materials of semiconducting nature” (materiais de natureza semicondutora) em um manuscrito lido perante a Royal Society em Londres (VOLTA, 1782 apud BUSCH, 1989). Depois da invenção de sua famosa pilha de Cu (ou Ag) e Zn em 1800, Volta obteve fontes estáveis e potentes para seus experimentos. Para a área de condução, destacam-se seus experimentos de descarga de eletrômetros usando diversos materiais. Condutores fazem a descarga instantaneamente, enquanto semicondutores o fazem lentamente e isolantes não são capazes de fazê-lo (BUSCH, 1989).

Outro cientista que foi tanto beneficiado pelas pilhas inventadas por Volta quanto fundamental no desenvolvimento da condução foi Humphry Davy, considerado o pai da eletroquímica. Davy construiu pilhas com tensões de centenas de Volts. Seu interesse era em elucidar a relação da temperatura com a condução de diversos metais, como Cu, Ag, Sn, Fe e Pt (BUSCH, 1989). No ano de 1840, ele escreveu em um de seus manuscritos: “O resultado geral mais notável que eu obtive por essas pesquisas, e que eu vou mencionar primeiro, por influenciar todas as outras, era, que o poder de condução de corpos metálicos varia com a temperatura, e era menor, em proporção inversa, com o aumento de temperatura” (DAVY, 1821 apud BUSCH, 1989). Uma

afirmação curta que levou quase um século para ser corroborada por modelos teóricos (BUSCH, 1989).

Michael Faraday, assistente de Humphry Davy, resolveu estender os estudos de seu mestre para outros compostos que havia preparado. Em 1833, notou a diminuição da resistência de Sulfeto de Prata (Ag_2S) pelo seu aquecimento, algo inverso ao comportamento dos metais submetidos à mesma condição (FARADAY, 1833 apud BUSCH, 1989). Faraday não realizou estudos mais aprofundados nem quantitativos, deixando um verdadeiro enigma aos próximos anos. Em 1851, Johann Hittorf fez uma análise quantitativa extensa da dependência da condutividade elétrica do Sulfeto de Prata (Ag_2S) e Sulfeto de Cobre (I) (Cu_2S) com a temperatura (HITTORF, 1851 apud BUSCH, 1989). Até os dias de hoje, o comportamento da resistência/condutividade de um material em aquecimento ainda é o parâmetro mais simples para sua classificação como condutor, semicondutor ou isolante.

Nos anos seguintes, boa parte dos estudos sobre semicondutores se focou no fenômeno de retificação e sua sensibilidade à luz (ŁUKASIAK e JAKUBOWSKI, 2010). Em 1874, Karl Ferdinand Braun notou o caráter de retificação de uma ponteira metálica em cristais de sulfetos metálicos, p. ex. galena, (SARKAR et al., 2006) que, anos depois, veio a se tornar o primeiro diodo semicondutor denominado *cat's-whisker detector*, utilizado em rádios de cristal como detector (MARX e MUFFLING, 1922). Sua função era a de retirar as excursões de onda em um dos sentidos do eixo normal do sinal de rádio com amplitude modulada, proveniente do receptor de sintonia, ou seja, um retificador de meia-onda (Fig. 1). Assim, combinado a um capacitor de filtro passa baixas para remoção dos pulsos de radiofrequência (filtro capacitivo),

era possível recuperar um sinal susceptível apenas às mudanças de amplitude das ondas (demodulação), permitindo a reprodução do áudio. Por sua contribuição, em 1909 Braun foi laureado com o Prêmio Nobel de Física juntamente à Guglielmo Marconi (THE NOBEL PRIZE IN PHYSICS, 2016).

Fig. 1 – (A) Diagrama esquemático representando as etapas de demodulação do sinal de amplitude modulada (AM) utilizando detector de cristal *Cat's Whisker* como diodo semiconductor primitivo para retificação do sinal provindo do receptor de sintonia, seguida da filtração do sinal por filtro capacitivo em *bypass* para eliminação de pulsos. O sinal resultante é capaz de gerar oscilações no diafragma de dispositivos para escuta, como fones, sendo assim reproduzido. (B) Representação do circuito equivalente do demodulador clássico. Sinais de AM e figuras retirados da obra de MARX e VAN MUFFLING de 1922. Créditos ao autor.

Ainda em 1874, o fenômeno de retificação também foi reconhecido por Arthur Schuster em um circuito contendo fiação de cobre (ŁUKASIAK e JAKUBOWSKI, 2010). Após certo tempo de exposição ao ar, a oxidação dos fios de Cu metálico induzia ao efeito nos pontos de contato nas emendas entre fios condutores. Após polimento da superfície de contato, o efeito desaparecia instantaneamente (ORTON, 2009). Schuster foi responsável pela descoberta do Óxido de Cobre (II) como um novo semiconductor (MÖNCH, 2001).

Já em relação ao desenvolvimento da fotovoltaica e fotocondução, a primeira grande descoberta foi feita por Edmond Becquerel em 1839, através da observação do efeito fotovoltaico na junção semiconductor/eletrólito

(BECQUEREL, 1839, p. 145 e BECQUEREL, 1839, p. 561 *apud* GREEN, 2002). Becquerel revestiu placas de platina com AgCl (ou AgBr) e as imergiu em diferentes soluções ácidas sob a ação de luz (**Fig. 2a**).

A fotocondutividade em sólidos foi descoberta em 1873 por Willoughby Smith durante alguns testes usando resistores de selênio para aplicações em cabeamento submarino (ŁUKASIAK e JAKUBOWSKI, 2010). Smith, em busca de resistores com valores nominais altos e confiáveis, percebeu que sob a influência de luz a resistência destes componentes era drasticamente reduzida (SMITH, 1873). Três anos mais tarde, o efeito fotovoltaico em materiais sólidos foi descoberto por Adams e Day em 1877 (ADAMS e DAY, 1877 *apud* GREEN, 2002). Ambos constataram que sob iluminação era possível conduzir corrente em uma barra de Selênio vítreo (**Fig. 2b**). Isso incentivou a geração do primeiro trabalho envolvendo uma célula solar propriamente dita, usando filme fino de Se, realizado por Charles Fritts em 1883 (FRITTS, 1883, v. 26 e FRITTS, 1883, v. 33 *apud* GREEN, 2002). A célula consistia em uma placa de metal revestida por Selênio e uma camada fina de ouro (**Fig. 2c**), que apresentou eficiência de conversão abaixo de 1 % (ŁUKASIAK e JAKUBOWSKI, 2010).

Fig. 2 – Diagramas esquemáticos dos principais experimentos clássicos que levaram ao desenvolvimento da fotovoltaica e fotocondução: (a) Becquerel (1839); (b) Adams e Day (1877); (c) Fritts (1883). Figuras adaptadas do trabalho de revisão de M.A. Green (GREEN, 2002). Créditos ao autor.

Atualmente, há muitos protótipos de células solares com diversas morfologias e materiais, inclusive, com eficiências de conversão bastante variáveis. Uma classificação dos tipos de células proposto abrange células de primeira, segunda e terceira geração (FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR SYSTEMS, 2017). As células de primeira geração (células de *Wafer*) são geralmente feitas de silício cristalino, que corresponde à tecnologia fotovoltaica predominantemente presente no mercado (eficiência de conversão máxima de 27,6 % em 2016). A segunda geração é composta por células solares de filmes finos, incluindo Si amorfo, CdTe e CIGS (eficiência de conversão máxima de 23,3 % em 2016), presente no mercado em pequena escala utilitária. A terceira geração é composta pelas células de filme fino de tecnologia emergente em desenvolvimento (eficiência de conversão máxima de 12,6 % em 2016). Este grupo inclui o uso de novos compostos organometálicos e inorgânicos.

O desenvolvimento da semicondução ocorreu pela elaboração de modelos teóricos que atendessem as constatações experimentais já feitas desde os primórdios por Humphry Davy e fossem razoáveis em explicar as diferenças básicas que levavam a diferenciação dos materiais em termos de transporte de carga.

No ano de 1878, Edwin H. Hall descobriu a possibilidade de deflexão de transportadores de carga em sólidos por campos magnéticos (HALL, 1879), o que veio a se tornar uma das principais ferramentas de estudo de condutividade. Através do chamado coeficiente de Hall é possível determinar o sinal e a densidade de transportadores existentes nos materiais. A própria existência de transportadores negativos foi reportada em condutores metálicos quase 20 anos antes da descoberta do elétron (HALL, 1879; ROWLAND, 1880) que, efetivamente, influenciou os modelos de condução logo após sua descoberta por J. J. Thomson no ano de 1897.

Fig. 3 – Representação esquemática do experimento de Edwin H. Hall de 1878 mostrando a deflexão de cargas positivas e negativas em movimento sob a influência de um campo magnético perpendicular ao seu vetor velocidade e ao campo elétrico induzido pela tensão da fonte (V_S). A tensão medida perpendicularmente (V_H) aos terminais de alimentação apresenta sinal positivo ou negativo de acordo com os transportadores predominantes presentes, sendo possível através dela calcular o coeficiente de Hall. (A) Visão em perspectiva do corpo de prova em teste. (B) Visão frontal do corpo de prova com as possíveis rotas resultantes dos transportadores sob o campo magnético perpendicular de acordo com o sinal de sua carga.

A teoria reportada por Eduard Riecke (1899) se destaca, em particular, por ter assumido a presença de transportadores positivos e negativos com diferentes concentrações e mobilidades, levando à dedução de uma versão muito semelhante à equação do coeficiente de Hall derivada por Peiers trinta anos mais tarde (1929) (RIECKE, 1898, p. 353 e RIECKE, 1898, p. 545 *apud* BUSCH, 1989). Ele assumiu um modelo linear de aumento de transportadores de carga com a elevação da temperatura e explicou a consequente queda de condutividade dos metais em seus valores mais altos pela redução de mobilidades, mas sem nenhuma conclusão para os mínimos de resistividade observados para um bom número de metais, como, por exemplo, ao Ti e Zr reportado por Koenigsberger e Schilling (1908) (PAULI, 1985).

Johann Koenigsberger, um cientista versátil com interesses nas propriedades ópticas, térmicas e elétricas de minerais, postulou uma teoria de dissociação diferenciada para a geração dos transportadores de carga móveis (BUSCH, 1989). Por exemplo, para os metais, os transportadores são gerados pela dissociação do átomo metálico em seu respectivo cátion e nos elétrons, havendo uma componente de decaimento exponencial para descrever a relação:

$$N = N_0 \exp(-Q/T) \text{ (Eq. 1)}$$

onde N representa o número de transportadores de carga para um material com N_0 máximo de transportadores, uma constante Q proporcional à sua energia de dissociação a uma temperatura T em Kelvin. Portanto, Koenigsberger assumiu, de acordo com a teoria de Riecke, que com o aumento da temperatura um número maior de transportadores de carga é gerado, porém inseriu seu conceito de energia de dissociação na forma de uma constante

limitadora Q , arbitrando um modelo de decaimento exponencial simples para a razão Q/T . Para modelar o aumento da resistividade de metais com a temperatura, empregou a seguinte equação (KOENIGSBERGER e REICHENHEIM, 1906 *apud* BUSCH, 1989):

$$\rho = \rho_0(1 + at + bt^2) \exp[Q/T] \text{ (Eq. 2)}$$

em que ρ é a resistividade do material, $\rho_0(1 + at + bt^2)$ é um fator pré-exponencial com um valor máximo de resistência e uma componente quadrática inversamente proporcional à mobilidade dos elétrons, e um fator exponencial compreendendo a razão entre a constante Q (proporcional à energia de dissociação) e a temperatura em Kelvin. Apesar de não conseguir nem ao menos estimar a energia de dissociação a partir de Q , Koenigsberger conseguiu, em 1913, subdividir os materiais sólidos em três grupos a respeito de sua condutividade: metais, isolantes e “condutores variáveis” (KOENIGSBERGER, 1914 *apud* BUSCH, 1989). Para isolantes, Q tende a valores infinitos; para metais aquecidos, Q tende a zero, mostrando que todos os átomos estão dissociados nos respectivos cátions e elétrons e, portanto, a condutividade no metal depende apenas da mobilidade desses elétrons; e em “condutores variáveis” os valores de Q são finitos, mostrando que a resistividade do metal decai exponencialmente com o aumento da temperatura. Koenigsberger ainda observou que os valores de Q e as mobilidades de “condutores variáveis” eram susceptíveis a defeitos e a pureza do material. Suspeita-se inclusive que o termo *Halbleiter* (semicondutor) foi introduzido por seu aluno Weiss em sua tese “*Experimentelle Beitrage zur Elektronentheorie aus dem Gebiet der Thermoelektrizitat*” (WEISS, 1910 *apud* BUSCH, 1989) e depois em uma publicação conjunta com Koenigsberger (KOENIGSBERGER e

WEISS, 1911 *apud* BUSCH, 1989), aparentemente contra sua vontade que preferia o termo *Variable Leiter* (Condutor Variável), como apontado em seu trabalho de revisão de 1923 (KOENIGSBERGER, 1923 *apud* BUSCH, 1989). Certamente Johann Koenigsberger pode ser considerado o grande pioneiro da pesquisa de semicondutores (BUSCH, 1989).

Em 1908 Karl Baedeker, ciente da reprodutibilidade comprometida dos resultados de Koenigsberger devido, parcialmente, a baixa homogeneidade dos minerais de corpo de prova, suas impurezas, imperfeições estruturais e o mau-contato estabelecido, desenvolveu um método verdadeiramente engenhoso: realizava o *sputtering* de finas camadas metálicas sobre lâminas de vidro ou folhas de platina termicamente tratada (eletrodos), sendo as espessuras de depósito estimadas pela pesagem do substrato antes e após o tratamento em balanças de torção de alta sensibilidade. Então os corpos de prova eram expostos a Oxigênio ou vapor de Iodo, Enxofre, etc. O método corrigiu muito dos problemas de reprodutibilidade vistos anteriormente, algo muito importante para época, já que tais problemas conferiram à área de pesquisa de semicondução uma má reputação (BUSCH, 1989). Os resultados mais interessantes foram observados para o Iodeto de Cobre (I) (BAEDEKER e PAULI, 1908 *apud* BUSCH, 1989).

Baedeker reportou a dependência da condutividade do CuI com o que foi chamado de “sua estequiometria”. O CuI é um composto incolor com resistência elétrica baixa ($\sim 10^{-2} \Omega \text{ cm}$), algo inesperado àquele tempo que pouco se enquadrava no tipo de condução eletrolítica. Ao ser exposto ao ar à temperatura ambiente, o iodeto de Cu(I) se torna praticamente um isolante. Mas, ao expor filmes finos do haleto metálico a vapor de I_2 ou solução alcoólica

de iodo, ele apresenta elevação de condutividade de várias ordens de magnitude de modo reversível, levando Baedeker a crer na transição do tipo de condução de iônica para “metálica”, ou seja, via elétrons. Ao reavaliar o sistema de Ag_2S estudado por Faraday há quase 75 anos antes, mas agora com seu método, Baedeker chegou à mesma conclusão de que na temperatura de transição, a condução no sulfeto metálico sofre transição de modelo, corroborando as afirmações de Faraday e fazendo analogias com o CuI .

Ao medir o Efeito Hall para o CuI , prova irrefutável de condução metálica para aqueles tempos, a tensão apontava para condução mediada por transportadores carregados positivamente, algo que ainda seria reforçado pela exposição à iodo. Pelo emprego de modelo que considerava apenas um único tipo de transportador, Baedeker determinou pelo coeficiente de Hall um número irrealisticamente baixo de concentração de transportadores de carga ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$), o que pelos conhecimentos atuais indica a condução por lacunas (h^+) e elétrons (e^-). Com esses resultados aparentemente contraditórios àquele tempo, Baedeker concluiu: “ CuI é um condutor metálico que apresenta aumento da concentração de elétrons com a elevação de temperatura” (BAEDEKER e PAULI, 1908 *apud* BUSCH, 1989), algo essencialmente nada incorreto. Infelizmente a lista de publicações de Baedeker é curta, uma vez que ele foi recrutado e morto aos 37 anos na primeira semana de conflitos da Primeira Guerra Mundial (1914).

Durante os anos da grande guerra (1914–1918) até a década de 30, pouco senão nenhum progresso na área de semicondutores foi efetivamente reportado (BUSCH, 1989). Os trabalhos de maior relevância foram as revisões de Gudden que, em sua publicação de 1930 (GUDDEN, 1930 *apud* BUSCH,

1989), criou a hipótese de que não haveria semicondutores a partir de compostos puros. Todas as propriedades observadas deveriam provir das impurezas e, caso houvesse realmente a sua existência em “senso científico”, estes seriam muito mais escassos do que se foi originalmente assumido.

No início dos anos 30, Frenkel (FRENKEL, 1926 *apud* BUSCH, 1989), Wagner e Schottky (WAGNER e SCHOTTKY, 1931 *apud* BUSCH, 1989), e Jost (JOST, 1933) desenvolveram seus modelos de defeitos pontuais em redes, o que induziu a melhor compreensão da difusão, condutividade iônica e da condução eletrônica em cristais iônicos. Estes trabalhos marcam o início dos estudos químicos de defeitos em sólidos, fundamental para a física e principalmente à ciência dos semicondutores.

Nos anos seguintes, as propriedades elétricas de muitos compostos binários foram testadas. Grandes discrepâncias foram apontadas para um mesmo composto estudado por diferentes autores sob as mesmas condições de temperatura, sendo um exemplo que merece ressalva o caso do Óxido de Cobre (I): a condutividade chegava a variar em até sete ordens de grandeza (BUSCH 1989). Logo se observou que as variações na composição dos materiais eram as responsáveis por tais discrepâncias. Mais especificamente, as proporções de cátions e ânions na rede cristalina regulam a condutividade, de modo que sólidos cristalinos iônicos com defeitos ou vacâncias em sítios de ânions apresentam excesso de transportadores de carga negativos (elétrons), enquanto que vacâncias em sítios catiônicos levam à condução por transportadores positivos (lacunas). O Cu_2O ao ser exposto a atmosferas com pressão parcial de O_2 crescente, apresenta aumento de condutividade (DÜNWALD e WAGNER, 1933 *apud* BUSCH, 1989), assim como Baedeker

observou para CuI em relação ao I_2 . Já o ZnO apresenta relação inversa, de modo que o aumento da exposição do sólido à pressões parciais crescentes de O_2 diminui a sua condutividade (VON BAUMBACH e WAGNER, 1933 *apud* BUSCH, 1989), ocorrendo o mesmo com o TiO_2 .

Em 1933, Carl Wagner fez a distinção entre a condução por excesso de elétrons livres ou por sua deficiência (WAGNER, 1933 *apud* BUSCH, 1989), restando ainda o grupo de condutores anfóteros (condução possível por ambos) para inteirar os compostos semicondutores conhecidos na década de 1950 (BUSCH, 1989). É importante ressaltar que esses compostos classificados nesses primeiros anos como condutores por excesso de elétrons (ou ausência de ânions na rede cristalina) são conhecidos hoje como semicondutores do tipo *n*, enquanto condutores por deficiência de elétrons (ou ausência de cátions na rede cristalina) são cunhados semicondutores do tipo *p*.

Fig. 4 – Representação esquemática da rede cristalina de um sólido iônico de fórmula unitária genérica M^+X^- (A) com vacâncias de ânions: semicondutor com excesso de elétrons, (B) com vacância de cátions: semicondutor com deficiência de elétrons. Modelo baseado em artigo de G. Busch (BUSCH, 1989). Créditos ao autor.

A contribuição da química para a área de semicondução foi extremamente relevante, uma vez que poucas informações poderiam ser extraídas e poucos senão nenhum modelo poderia ser traçado com coerência a

partir de comportamentos tão discrepantes dos compostos. Essa talvez seja uma realidade até mesmo aos dias de hoje.

Em relação ao desenvolvimento dos modelos físicos, o maior avanço veio a partir da mecânica de ondulatória por Maximilian Strutt (STRUTT, 1928 *apud* BUSCH, 1989), um engenheiro dos laboratórios da Philips na Holanda que foi o primeiro a tratar a equação de Schrödinger para o potencial periódico, levando à equação diferencial de Mathieu, previamente resolvida por Floquet em 1873. Por conclusão de seu trabalho, Strutt aponta o potencial de seus resultados para a compreensão em áreas como a condução e supercondução. Felix Bloch se interessou pela causa e, em seu trabalho de maior relevância em 1928 (BLOCH, 1928 *apud* BUSCH, 1989), demonstrou o caráter matemático geral das autofunções do elétron em um potencial periódico: as Funções de Bloch. Ele desenvolveu, principalmente, a teoria da dependência da condução elétrica de metais com a temperatura, a chamada Lei T^5 (a temperaturas baixas) (BLOCH, 1930 *apud* BUSCH, 1989). Entretanto, Bloch não realizou nenhuma descrição para as diferenças de condutores, semicondutores e isolantes, o que foi mérito pleno de Alan Wilson em 1931.

Wilson compilou os trabalhos de Strutt e Bloch e explicou a diferença entre condutores e isolantes de acordo com sua ideia de modelo de bandas de energia vazias e cheias. Assim, ele é considerado o pai da Teoria de Bandas em Sólidos, a qual domina a física do estado sólido até os dias de hoje. Em seus dois clássicos trabalhos de 1931 (WILSON, 1931, v. 133; WILSON, 1931, v. 134), Wilson descreve a existência de semicondutores extrínsecos e intrínsecos introduzindo o conceito de doadores e aceptores, além de também explicar o aumento exponencial de concentração dos transportadores de carga

(elétrons e lacunas) com a temperatura. Seu trabalho foi corroborado pela descrição da lacuna (h^+) feita por Heisenberg, ainda em 1931, provando que os estados vacantes na banda “quase-cheia” correspondem à transportadores de carga positivos (HEISENBERG, 1931 *apud* BUSCH, 1989). Assim, a definição de elétrons e lacunas como transportadores de carga explica os diferentes sinais do coeficiente de Hall visto para semicondutores.

Em meados de 1939, em acontecimento um pouco antecipado ao início da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), Gudden conferiu um seminário na Universidade de Zürich, mostrando-se desapontado com a física de semicondutores e apontando sua descrença em semicondutores intrínsecos, crítica bastante válida já que ainda não havia nenhum exemplo claro de sua existência na época. A resposta a esse dilema apenas ocorreu durante as pesquisas orientadas por Lark-Horovitz (LARK-HOROVITZ, 1954) sobre a semicondução dos elementos Silício e o Germânio, durante e após a segunda grande guerra. Desde então, não se contesta a importância dos estudos fundamentais em semicondução e menos ainda se duvida acerca de seu potencial para inovações. Segue, portanto, a teoria básica vigente confeccionada pela contribuição coletiva brilhante do grupo de cientistas mencionados e tantos outros ocultos na história relatada.

3.2. Semicondução: a Teoria de Banda em *Bulk* de Semicondutores

Por definição primária simples, um semicondutor é um material com condutividade elétrica mensurável que aumenta sob o aquecimento. Para compreender melhor os seus mecanismos de condução é importante conhecer um pouco de suas características físicas e, principalmente, os princípios da teoria do orbital molecular.

Os sólidos podem ser considerados a união de um número virtualmente infinito de átomos, de modo que o seu posicionamento sucessivo em linha leva à superposição dos orbitais adjacentes para a formação de ligações. Através da combinação linear de dois orbitais atômicos é originado um orbital molecular ligante e um orbital molecular anti-ligante (dois orbitais moleculares). À medida que mais átomos são enfileirados, mais orbitais moleculares são formados pela interferência das funções de onda de seus orbitais atômicos, levando à formação de um conjunto de orbitais não-degenerados com baixa diferença de energia entre níveis consecutivos. Sugere-se de modo aproximado a formação de um contínuo de níveis de energia entre o orbital ligante de menor energia e o orbital anti-ligante de maior energia, a chamada “banda” (**Fig. 5**). Quanto maior a força de interação entre os átomos vizinhos, maior é a diferença de energia entre esses níveis e, portanto, mais larga é a banda. O aumento do número de átomos enfileirados e orbitais moleculares formados eleva o número de níveis internos da banda e a chamada densidade de estados (número de níveis contidos em uma fração de largura infinitesimal da banda), reduzindo a diferença de energia entre níveis consecutivos e tornando o modelo ainda mais próximo do real.

Cada banda pode ser classificada de acordo com o tipo de orbital atômico que a constitui. A **Fig. 5** representa a formação de uma “banda s”, sendo possível a formação de “banda p” ou ainda “banda d” pela combinação dos respectivos orbitais atômicos quando disponíveis. Como os orbitais “d” são mais energéticos do que os “p” que, por sua vez, são mais altos que os “s” em uma mesma camada de valência, há frequentemente a formação de uma falha

Fig. 5 – Representação esquemática puramente pictorial do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos do tipo s para a formação de orbitais moleculares σ_s e σ_s^* . Quando o número de átomos enfileirados tende ao infinito, observa-se a formação de um quasi-contínuo de níveis que é aproximado a um contínuo, constituindo-se o modelo de banda. Exemplo de banda s . Adaptado de (SHRIVER e ATKINS, 2006).

entre as bandas formadas, uma região vazia em níveis (orbitais moleculares) chamada de banda proibida. A diferença de energia delimitada pela sua largura é chamada de *Band Gap* (E_g). A existência da banda proibida (*Band Gap*) está condicionada à largura das bandas consecutivas e à separação dos tipos de orbitais envolvidos na formação de cada uma (diferença de energia dos orbitais “ s ” e “ p ” ou “ p ” e “ d ”). Forças interatômicas elevadas e energias de orbitais atômicos similares geralmente induzem a sobreposição de bandas, como será visto mais adiante.

A ocupação dos orbitais em bandas é ditada pela distribuição de Fermi-Dirac, um algoritmo estatístico sigmoidal semelhante à distribuição de Boltzmann, mas com a restrição de ocupação de apenas dois elétrons por nível (REIF, 1965).

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde $f(E)$ representa a probabilidade de um estado com energia “E” estar ocupado após o equilíbrio termodinâmico ser alcançado, T é a temperatura absoluta do sistema em Kelvin, k é a constante de Boltzmann e μ representa o potencial químico total dos elétrons ou potencial eletroquímico do sólido, se ao primeiro for adicionado o trabalho do potencial elétrico ($\bar{\mu}_j = \mu_j + z_j F \phi$). Em especial, a energia equivalente ao potencial químico do sistema ($E = \mu$) merece atenção: neste valor, a probabilidade atinge 50 % (0,5/1,0) de chance de ocupação, sendo chamado de nível de Fermi (E_f) (BLAKEMORE, 2002; KITTEL e KROEMER, 1980). O nível de Fermi não necessariamente corresponde a um nível real, podendo se localizar no meio da banda proibida (falha) onde não há orbitais. Seu conceito teórico é de suma importância, pois juntamente à estrutura de bandas do material, provê recurso para sua caracterização em termos de comportamento elétrico.

A banda localizada imediatamente acima do nível de Fermi é chamada de Banda de Condução (BC ou Banda Vazia), e por se constituir de orbitais de maior energia, apresenta níveis de baixa probabilidade de ocupação. A banda localizada imediatamente abaixo do nível de Fermi é chamada de Banda de Valência (BV ou Banda Cheia) e, por constituir-se de orbitais de menor energia, encontra maior probabilidade de ocupação. Em sólidos, os elétrons apenas podem atuar como transportadores de cargas quando há estados eletrônicos vacantes na banda, uma circunstância mais plausível na banda de condução (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2016).

Em metais, como as bandas são largas e os níveis mais altos da BV são energeticamente comparáveis aos mais baixos da BC, observa-se a sobreposição de bandas com o E_f localizado nesta região (**Fig. 6**). Os elétrons da BV conseguem atingir a BC como estados termicamente acessíveis, de modo que à temperatura ambiente (298,15 K), a BC encontra-se parcialmente ocupada e a BV, não completamente preenchida, de modo que, pela ação de um campo elétrico, é possível transportar carga. Em isolantes, E_f encontra-se dentro de um *Band Gap* largo (**Fig. 6**), muito distante das bordas de qualquer uma das bandas e de qualquer estado com capacidade de transporte de carga. Os elétrons permanecem isolados na banda de valência cheia, não apresentando estados que permitam mobilidade frente a um campo elétrico.

Em semicondutores, a distância da BC para a BV é pequena (**Fig. 6** – *Band Gap* < 4 eV), sendo que o nível de Fermi encontra-se aproximadamente no centro do *Band Gap* ($E_f = \frac{1}{2}E_g$). Deste modo, alguns níveis inferiores da Banda de Condução são termicamente acessíveis para elétrons no topo da Banda de Valência à temperatura ambiente (~ 298,15 K), transformando-os, após a excitação, em transportadores de carga (e^-_{BC}), assim como o estado vacante (h^+_{BV}) deixado na BV confere maior grau de liberdade ao restante de elétrons ali contidos. Esses níveis de transportadores de carga formados puramente por excitação térmica são conhecidos como níveis intrínsecos.

Fig. 6 – Representação esquemática de diagramas de bandas típicos para condutores eletrônicos (p. ex. metais), semicondutores e isolantes. E_g : *Band Gap*; BV: banda de valência; BC: banda de condução; E_f : nível de Fermi a 298,15 K; Sombreamento cinza apontado a presença de estados ocupados com capacidade de transporte de carga.

A formação de transportadores de carga (e^-_{BC}/h^+_{BV}) em semicondutores lhes confere condutividade superior a de um isolante nas mesmas condições. Entretanto, a condutividade de ambos apresenta uma dependência com a temperatura do tipo de Arrhenius (MADHUSUDAN, 2002), de modo que em analogia à Energia de Ativação, aplica-se o valor de *gap* de energia entre o fundo da banda de condução (E_-) e o nível de Fermi (E_f):

$$\sigma = \sigma_0 \exp^{-E_a/kT} \quad (E_a = E_c - E_f \approx 1/2 E_g)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp^{-E_g/2kT} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: σ é a condutividade em S cm, σ_0 é um fator pré-exponencial, E_- é o nível de energia do fundo da banda de condução, μ é o nível de Fermi, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta em Kelvin. Qualitativamente, é possível concluir que o *gap* de energia entre o fundo da BC e o nível de Fermi ($E_- - \mu$) é um parâmetro determinante na condutividade de um semiconductor intrínseco ou isolante qualquer seja a temperatura de estudo. Inclusive, este pode ser o principal parâmetro para a diferenciação de ambos

entre si, uma vez que isolantes até podem ser considerados semicondutores em um extremo, e vice-versa.

Um novo rearranjo da **Eq. 4** (FINKLEA, 1988), apresentada abaixo na **Eq. 5**, explicita a relação de decaimento exponencial do produto das concentrações dos transportadores intrínsecos (lacunas e elétrons) com a energia de *Band Gap* (E_g), atenuado pela energia térmica do sistema (kT) e de acordo com um fator pré-exponencial correspondente à densidade efetiva de estados nas bordas das bandas de condução e valência, N_c e N_v respectivamente:

$$[n] [p] = N_c N_v \exp(-E_g/kT) \quad (\text{Eq. 5})$$

Os valores de densidade de estados N_c e N_v costumam ser da ordem de 10^{19} cm^{-3} , de modo que quando a excitação térmica é o único mecanismo de geração de transportadores de carga, $[n] = [p]$, e a concentração total de transportadores decai fortemente com o aumento da energia de *Band Gap* para uma dada temperatura. A exemplo disso, em temperatura ambiente (298,15 K) o produto kT é de 0,0257 eV, o que para os valores propostos acima, indica a classificação de isolante para materiais com E_g a partir de 0,5 eV para cima.

Não é surpreendente, sob essas considerações, que à temperatura ambiente semicondutores intrínsecos apresentem um número limitado de aplicações por sua baixa condutividade. Ao comparar na prática a população de elétrons excitados em semicondutores intrínsecos típicos, como o Si ou o GaAs, é possível encontrar valores no intervalo de ordem entre 10^6 e 10^{10} cm^{-3} , o que se compara desfavoravelmente ao número de transportadores livres disponíveis em metais, que chega a ordem de 10^{28} cm^{-3} (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2016). Portanto, o aumento de condutividade do material é

essencial, havendo algumas estratégias para isso. As mais comuns são a dopagem, a fotoexcitação e o *Gating* (Efeito de Campo).

A dopagem consiste na adição (por difusão em fornos ou por implantação de íons) de uma baixa quantidade de átomos com um elétron de valência a mais ou a menos do que o elemento correspondente à composição do semiconductor (p. ex., respectivamente, P ou B para o Si) na rede cristalina, havendo substituição. Semicondutores dopados com elementos com excesso de elétrons na camada de valência são chamados de semicondutores extrínsecos do tipo *n*, enquanto os dopados com elementos com um déficit de elétrons são chamados semicondutores extrínsecos tipo *p* (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2016).

Nos semicondutores do tipo *n*, como os elétrons excedentes encontram-se fracamente ligados aos seus átomos dopantes parentais (energia de ligação da ordem de décimos de eV), eles geralmente são facilmente promovidos para a Banda de Condução, sendo representados em um diagrama de bandas na forma de uma linha pontilhada ou uma sub-banda doadora localizada cerca de 0,1 eV abaixo da BC (**Fig. 7**). Isso não significa que estados eletrônicos acessíveis foram gerados no meio do *Band Gap*, mas sim, aponta a existência de elétrons que podem ser muito facilmente levados a estados que permitem transporte de carga. É importante ressaltar que os transportadores de carga majoritários aqui são os elétrons (e^-). Nos semicondutores do tipo *p*, a inserção de níveis aceptores de elétrons pela introdução de átomos com um elétron de valência a menos induz ao transporte de carga majoritário por lacunas (h^+), de modo que esses níveis são representados por uma sub-banda receptora logo acima da banda de valência (**Fig. 7**) (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2016).

Fig. 7 – Representação esquemática de um diagrama de bandas para semicondutores extrínsecos do tipo n e p em comparação a um intrínseco. BC: banda de condução; BV: banda de valência; E_f : nível de Fermi a 298,15 K; SBD: sub-banda doadora; SBA: sub-banda aceitadora. Sombreamento cinza apontando a presença de níveis acessíveis para transporte de carga.

Como observado na **Fig. 7**, a posição do nível de Fermi (E_f) relativo às bandas é alterado de acordo com o tipo de dopagem. Na realidade, E_f não muda de posição, situa-se sempre em $-4,5$ eV no eixo de energia relativa ao vácuo (FINKLEA, 1988). Considera-se que a posição das bandas é que se altera em relação ao nível de Fermi. Todavia, o que realmente importa é a distância do E_f à borda da banda adjacente, como demonstrado a seguir nas **Eqs. 6 e 7**, deduzidas a partir da **Eq. 5** para cada transportador majoritário de acordo com a condução extrínseca.

$$[n] = N_c \exp[-(E_c - E_f)/kT] \text{ (Eq. 6)}$$

$$[p] = N_v \exp[-(E_f - E_v)/kT] \text{ (Eq. 7)}$$

Do ponto de vista matemático, ao elevar a concentração de um dos transportadores de carga através da dopagem n ou p ($[n]$ ou $[p]$), os únicos termos que podem se alterar na igualdade para acompanhar esse aumento são as diferenças $(E_c - E_f)$ ou $(E_f - E_v)$ e, quando essa diferença se aproxima de 0

(mais precisamente quando atinge cerca de 0,1 eV referente à pequena energia de ionização/associação dos elétrons com os átomos/íons dos dopantes), a concentração de transportadores se iguala à densidade de estados nas bordas da banda mais próxima, chegando ao limite máximo de condutividade do material como um semiconductor. Por isso, raramente se excede o limite de concentração de dopantes da ordem de 10^{19} cm^{-3} . Como a energia de ativação dos elétrons aos níveis que permitem o transporte de carga é muito baixa, no estado de equilíbrio termodinâmico, a concentração do transportador majoritário é igual à concentração do dopante em temperatura ambiente. Assim, ao ultrapassar o limite de dopagem citado, o semiconductor inicia sua degeneração, sendo que o nível de Fermi adentra a banda adjacente e o material se torna um quase condutor, perdendo suas características, como por exemplo, de retificação (FINKLEA, 1988). Essa estratégia é especificamente utilizada em aplicações em que se deseja estipular contato ôhmico entre um condutor e um semiconductor, como em contatos elétricos de dispositivos eletrônicos, por exemplo, de transistores, diodos e fotodiodos.

É importante ressaltar que, mesmo sob dopagem, qualquer que seja, ainda há transportadores provindos da semicondução intrínseca, porém com uma contribuição muito baixa frente aos transportadores introduzidos pela impureza dopante em temperatura ambiente, principalmente por parte dos transportadores intrínsecos de carga inversa à da dopagem (p. ex. h_{BV}^+ em dopagem n). A contribuição dos transportadores intrínsecos para a condutividade do material dopado aumenta com a temperatura do sistema e pode até se tornar majoritária em casos extremos, deslocando o nível de Fermi das vizinhanças da banda (BC para n e BV para p – **Fig. 7**) novamente para o

centro do *Band Gap*, como em um semicondutor intrínseco (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2016).

3.3. Transições Eletrônicas em *Bulk* de Semicondutores

Como mencionado anteriormente, em um semicondutor a banda de condução (BC) encontra-se predominantemente vazia, enquanto a banda de valência (BV) encontra-se cheia. Além da estratégia apontada de dopagem, a condutividade deste tipo de material pode ser aumentada através de uma perturbação externa, como por exemplo, a absorção de fótons com energia igual ou superior ao *Band Gap* para a promoção de elétrons da BV à BC, deixando níveis (ou orbitais) vazios na BV chamados de lacunas (h^+_{BV}) (KOOLE *et al.*, 2014).

A lacuna é uma quasipartícula que pode, assim como o elétron, ser descrita em termos de carga (e^+), *spin* ($s = 1/2$) e massa efetiva (m_h). A massa efetiva é uma grandeza para contabilização do efeito da interação da partícula com a rede cristalina na sua mobilidade. Valores superiores à massa do elétron livre no vácuo representam partículas com mobilidade retardada pela interação com a rede cristalina, enquanto valores inferiores representam um incremento na sua mobilidade (KOOLE *et al.*, 2014). Paralelamente, a massa efetiva também pode ser um representativo da extensão espacial da função de onda da partícula no material, de modo que massas efetivas menores representam uma deslocalização maior dos transportadores de carga, uma variável importante para a realização de reações químicas interfaciais que porta relação com os *traps*, como discutido mais adiante (KOOLE *et al.*, 2014; MINERO *et al.*, 2013).

O par elétron/lacuna (e^-_{BC}/h^+_{BV}), formado por excitação eletrônica, interage entre si através de um potencial Coulombiano devido às respectivas cargas opostas, podendo ser tratado unitariamente como uma quasi-partícula: o *éxciton* (GAPONENKO, 2010). A formação do *éxciton* envolve uma quantidade mínima de energia, assim como também requer a conservação de seu momento (**Fig. 8**) (GAPONENKO, 2010; HENDERSON e IMBUSCH, 1989).

Fig. 8 – Representação esquemática da transição eletrônica direta de um elétron da banda de valência (BV) à banda de condução (BC) em um semiconductor de *Band Gap* direto. $E_{h\nu}$ = energia do fóton; E_g = *Band Gap*; $E_{e,cin}$ = energia cinética do elétron na banda de condução; $E_{h,cin}$ = energia cinética da lacuna na banda de valência; $\hbar$ constante reduzida de Planck ($\hbar = h/2\pi$); k_{BC} , k_{BV} e $k_{\text{fóton}}$ = vetor de onda do elétron na banda de condução, da lacuna na banda de valência e do fóton. Adaptado de (GROENEVELD, 2012).

A energia quantizada do fóton pode caracterizar o *éxciton* formado em “quente” ou “frio”, de modo que fótons com energia superior ao *Band Gap* induzem a excitação do elétron a orbitais acima do LUMO da BC como também geram lacunas mais profundas abaixo do HOMO da BV, conferindo aos elétrons mobilidade interorbital nas bandas que se caracteriza como a energia

cinética do transportador fotogerado ($E_{e,cin}$ ou $E_{h,cin}$). A transição também deve ser acompanhada da manutenção do momento do sistema e, como o fóton apresenta momento desprezível ($p = E/c \approx 10^{-19}/3 \cdot 10^8 \approx 10^{-28}$), o vetor de onda k da BC deve coincidir com o da BV para que seja observada uma transição direta (GAPONENKO, 2010; HENDERSON e IMBUSCH, 1989). Daí deriva-se o conceito de *Band Gap* direto e indireto (LÓPEZ e GÓMEZ, 2012; UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2016).

O *Band Gap* direto é aquele em que o vetor de onda do nível mais alto da BV coincide com o vetor de onda do nível mais baixo da BC, permitindo a transição óptica direta pela absorção do fóton (ainda sob avaliação de regras de permissão de transição). Quando os níveis mencionados das bandas não coincidem no mesmo momento, o processo de fotoexcitação depende também da interação do elétron não apenas com um fóton, mas também com um fônon (quantum de vibração da rede cristalina) para transferência de momento, reduzindo a probabilidade de ocorrência do fenômeno (LÓPEZ e GÓMEZ, 2012; UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2016). Em termos práticos, o (α) de semicondutores com *Band Gap* indireto apresenta ganhos menos acentuados com o aumento da energia dos fótons para fotoexcitação ($> E_g$ – redução dos comprimentos de onda – **Eq. 8**) e exigem, mesmo para comprimentos de onda consideravelmente menores do que o equivalente ao *Band Gap*, espessuras de filme maiores para um bom aproveitamento da radiação incidente (FINKLEA, 1988).

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^{m/2}}{h\nu} \quad (\text{Eq. 8})$$

Na **Eq. 5**, α representa o coeficiente de absorção, A uma constante, $m = 1$ para uma transição de *Band Gap* direta, $m = 4$ para transição de *Band Gap* indireta, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação incidente.

Como anteriormente mencionado, o excesso de energia de um fóton em relação ao *Band Gap* do material pode caracterizar a formação de um *éxciton* quente, em que os elétrons e lacunas ocupam estados excitados da BC e BV, respectivamente. Neste caso, ambos tendem a relaxar para que o *éxciton* decaia para o seu estado fundamental através de etapas rápidas de relaxação intrabanda não-radiativa, liberando o excesso de energia na forma de calor (KLIMOV, 2007; KOOLE *et al.*, 2014). Como essas transições não são restritas por regras de seleção óptica, elas ocorrem em intervalos muito curtos (< 1 ps), seja pelo acoplamento à um fônon de energia compatível ou pela transferência de energia entre transportadores de carga pelo espalhamento Auger (KLIMOV, 2007; KAMBHAMPATI, 2011).

Uma vez que o *éxciton* tenha atingido o estado fundamental, qualquer relaxação adicional deve ocorrer pela recombinação do par e^-_{BC}/h^+_{BV} , havendo o retorno do elétron da BC para a BV. A energia relativa a essa transição (igualmente sujeita às regras de seleção como a excitação) pode ser liberada radiativamente (com emissão de fóton) ou por processo não-radiativo (HENDERSON e IMBUSCH, 1989).

A emissão radiativa pode ocorrer sob influência de gatilho de uma frequência ressonante à transição eletrônica de retorno, a chamada emissão estimulada, comum na emissão de radiação coerente em LASERs; ou ainda pode ocorrer de modo espontâneo, mediante combinação linear dos orbitais do estado fundamental e excitado por flutuações de vácuo ou modos de vácuo,

apresentando dependência com a amplitude de momento de dipolo da transição, com a frequência da radiação de excitação e, principalmente, com a densidade de modos ópticos acoplados à transição de retorno (KOOLE *et al.*, 2014).

A recombinação não-radiativa geralmente está condicionada a defeitos ou impurezas presentes na composição do semicondutor, uma vez que a dissipação da energia de um *éxciton* não-radiativamente requer o acoplamento com um número muito elevado de fônons. Por outro lado, defeitos na rede cristalina ou ainda alguns estados presentes na superfície do semicondutor são capazes de gerar os chamados *traps* ou estados de *trap* (superfície), promovendo a forte localização de um dos transportadores de carga (e^-_{BC} ou h^+_{BV}) e reduzindo a sobreposição de fases das funções de onda dos transportadores entre si, o que induz ao *quenching* da emissão do *éxciton* e viabiliza a relaxação não-radiativa por acoplamento com vibrações locais (fônons). É importante ressaltar que a recombinação radiativa, mesmo com menor probabilidade, ainda pode ocorrer com o *éxciton* em um *trap* de um defeito ou estado superficial, porém a energia do fóton emitido é mais baixa (λ maior) e o rendimento quântico do processo é bastante limitado (KOOLE *et al.*, 2014). Um último caso de recombinação não-radiativa, própria de *Quantum Dots* ($d < 6$ nm), é a transferência da energia do *éxciton* entre diferentes partículas (ROGACH *et al.*, 2009), de modo que um *QD* doador sofre uma recombinação e através de uma interação dipolo-dipolo é capaz de induzir um *éxciton* em um *QD* aceptor. Abaixo seguem (**Fig. 9**) os diferentes tipos de recombinação discutidos.

Fig. 9 – Ilustração esquemática apresentando os diferentes tipos de recombinação de transportadores de cargas vista em semicondutores: (a) excitação; (b) recombinação radiativa (c) recombinação radiativa assistida por um defeito ou estado superficial ($v > v'$); (d) recombinação não-radiativa. Adaptado de (GROENEVELD, 2012).

Um dos principais supressores da recombinação, mesmo na ausência de aceptores eletrônicos, é o fenômeno anteriormente mencionado de *trapping*. Um *trap* é uma região espacial do cristal de rede em que o transportador de carga (seja o e^-_{BC} ou h^+_{BV} em semicondutores) se move para ganho de energia livre do sistema, atingindo o mínimo do seu potencial eletroquímico. Há uma boa relação de energia a um *trap* que, se muito profundo, pode comprometer o potencial de oxidação e/ou redução de lacunas e elétrons, respectivamente, podendo também inibir o transporte de carga através do material. Se muito raso, os efeitos de supressão de recombinação são bastante reduzidos, havendo a emissão de fótons (**Fig. 9c**) ou calor e limitando a energia efetiva acumulada nos estados para os processos fotocatalíticos. O resultado disso é a inibição cinética das reações químicas adjacentes (MINERO, 2013).

O fenômeno de *trapping* costuma ser bastante benéfico quando localizado na superfície do material, de modo que ao descasar as funções de onda do elétron e da lacuna, sempre que haja interesse em suprimir a recombinação local e elevar a localização dos transportadores na interface,

passíveis de captura por espécies químicas interfaciais. Muitos são os parâmetros que podem regular os estados de *trap* superficiais, dentre eles a estrutura local, a presença de adsorbatos e a aplicação de potencial por sistemas eletroquímicos (FU e CAO, 2006; MINERO, 2014).

Nesse contexto, o uso de semicondutores imobilizados em leitos condutores (p. ex. metais) para aplicações em células fotoeletroquímicas visando o aproveitamento do fenômeno fotocatalítico para a oxidação de solutos orgânicos adsorvidos induz à formação de duas interfaces: metal/semicondutor e semicondutor/eletrólito. Especificamente em cada uma delas, observa-se o desenvolvimento de região considerada um “contínuo de cargas” durante operação com filmes em *bulk* dopados: a *space-charge layer*. Sua modulação pela aplicação de potencial externo via condutor é capaz de controlar a separação de cargas através da supressão da recombinação pelo efeito de campo, podendo inclusive controlar localmente a condutividade do material (*gating*).

3.4. *Space-Charge Layer* em Semicondutores Dopados (*Bulk*)

A *space-charge layer* (*scl*) é um fenômeno essencial para a separação de cargas em interfaces de semicondutores, além de representar o principal modelo para caracterização do comportamento de retificação em junções p-n, metal/semicondutor e eletrólito/semicondutor. Essencialmente ela apresenta quatro conformações, como segue (**Fig. 10**).

Fig. 10 – Diagrama esquemático de visão pictorial do modelo de *space-charge layer* desenvolvido na interface de um semiconductor do tipo *n* com um eletrólito de suporte contendo espécies aceptoras dos elétrons proveniente da sua banda de condução (e^-_{BC}) e os respectivos diagramas de bandas à temperatura ambiente (298,15 K) de acordo com o caso: (a) potencial de bandas plano: inexistência de *space-charge layer*; (b) camada de acumulação: os elétrons do dopante inundam o material, induzindo ao acúmulo de cátions na interface do eletrólito e o arqueamento das bandas no sentido inferior de energia; (c) camada de esgotamento: elétrons do semiconductor são esgotados, mantendo cátions sem mobilidade na interface do semiconductor e um acúmulo de ânions no eletrólito, provocando o arqueamento das bandas no sentido superior de energia; (d) camada de inversão: o esgotamento dos elétrons é estendido até atingir concentrações abaixo dos níveis intrínsecos, induzindo ao maior arqueamento de bandas no sentido positivo de energia e se caracterizando pela formação de uma interface com caráter *p* frente ao *bulk*. Todos os sistemas foram representados em equilíbrio ($E_f = E'$). BC: banda de condução; BV: banda de valência; E' : potencial formal do par redox da espécie eletroativa no eletrólito; E_c : potencial da banda de condução; E_v : potencial da banda de valência. Adaptado de (GRÄTZEL, 2001).

Na **Fig. 10**, aplicou-se como exemplo a interface de um semiconductor do tipo *n* (dopado) com um suposto eletrólito de suporte contendo uma espécie aceptora (eletroativa) de potencial redox formal E' (GRÄTZEL, 2001). Quando ambos são colocados em contato, uma corrente flui através da junção até que o equilíbrio é atingido no momento em que o nível de Fermi do semiconductor (E_f) e o potencial redox da espécie aceptora no eletrólito (E') se igualam. E' é simplesmente um potencial Nernstiano e representa “o nível de Fermi” do eletrólito numa analogia em que o estado ocupado é representado pela espécie reduzida e o estado vacante, pela espécie oxidada. A velocidade com que o equilíbrio é alcançado depende da velocidade de transferência de carga do material e costuma ser mais lenta para semicondutores do que para metais (FINKLEA, 1988). Esse processo de transferência de carga produz uma região em cada lado da interface com distribuição de carga diferente do *bulk* do semiconductor e/ou do seio da solução, sendo a *space-charge layer* a região dentro do semiconductor.

Na interface do eletrólito, o carregamento interfacial se constitui na dupla camada elétrica, composta pela zona compacta (modelo de Helmholtz) e pela zona difusa (modelo de Gouy-Chapman). Do lado do semiconductor na junção, o arqueamento de banda (*Band Bending*) depende da posição do nível de Fermi, de modo que se ele se igualar ao potencial de banda plana (*Flat Band Potential* – **Fig. 10a**), não se observa a formação de *space-charge layer* e, portanto, o potencial relativo às bandas permanece plano desde a região de *bulk* até a interface (GERISCHER, 1970).

$$E_B = E_F - E' \quad (\text{Eq. 9})$$

$$E_F = E' = E_{FB} \approx E_{CB} \quad (E_B = 0 \text{ / potencial de banda plana})$$

Onde “ E_b ” é o potencial (ou energia) de arqueamento de banda (*Band Banding*), “ E_F ” é o potencial relativo ao nível de Fermi, “ E'_{redox} ” é o potencial formal desenvolvido pela espécie eletroativa na interface, “ E_{FB} ” é o potencial de banda plana (*Flat Band Potential*) e “ E_{CB} ” é o potencial relativo à banda de condução. Caso haja acúmulo de elétrons pelo lado do semicondutor na interface e a indução de carregamento positivo na dupla-camada elétrica, observa-se a formação da camada de acumulação (**Fig. 10b**). Por outro lado, se os e^- forem esgotados na interface do semicondutor, cargas positivas imóveis providas dos estados doadores ionizados do dopante (semicondutor tipo n) são deixadas para trás, havendo a formação da camada de esgotamento (**Fig. 10c**) com carregamento negativo da dupla camada elétrica. Caso o esgotamento de elétrons prossiga a uma extensão com concentração inferior ao nível intrínseco, a superfície adquire caráter p (excesso de cátions imóveis do dopante) frente ao *bulk* do material, sendo formada a camada de inversão (**Fig. 10d**) (GRÄTZEL, 2001).

O potencial de banda plana (E_{FB}) é um parâmetro importante para ser determinado por auxiliar na determinação do nível de Fermi e, conseqüentemente, no potencial da banda de condução (GRÄTZEL, 2001). Sua determinação pode ser feita pela medida da capacitância da junção semicondutor-eletrólito em potenciais crescentes para polarização reversa da junção, onde o modelo de Mott–Schottky se aplica (BOLTS e WRIGHTON, 1976):

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2 \left(\frac{\Phi_{sc} RT}{F} \right)}{\epsilon \epsilon_0 N} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde: C_{SC} é a capacitância medida, Φ_{SC} é o decaimento de potencial observado na *space-charge layer* ($\Phi_{SC} = V - V_{FB}$), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura absoluta em Kelvin, F a constante de faraday (96485 C mol^{-1}), ϵ a constante dielétrica do semiconductor, ϵ_0 a permissividade no vácuo e 1N é a concentração de dopante ionizado. Há tanto a capacitância da *space-charge layer* (C_{SCL}) como da camada de Helmholtz (C_H) a ser considerada, sendo que ambas encontram-se em série. No regime de esgotamento (**Fig. 10c**) $C_{SCL} < C_H$ e, portanto, a capacitância medida é predominantemente característica da *space-charge layer*. Ao plotar os valores do recíproco do quadrado da capacitância com o potencial de polarização reversa aplicado, obtêm-se uma relação linear, a qual, ao ser extrapolada ao ponto $1/C_{SC}^2 = 0$, revela o valor de potencial de banda plana (E_{FB}) (GERISCHER, 1970; GRÄTZEL, 2001). Como nesse ponto nulo do recíproco do quadrado da capacitância em que o E_{FB} é atingido, também $E_B = 0$ (banda plana), o nível de Fermi se iguala ao potencial redox da espécie eletroativa em solução e corresponde, aproximadamente ao potencial da banda de condução para semicondutores n suficientemente dopados a 298,15 K (**Eq. 10**). Por isso, o potencial de banda plana exprime, para semicondutores n , o poder redutor dos elétrons na banda de condução e permite avaliar termodinamicamente a viabilidade de reações de redução no material de acordo com o potencial do par redox (E') em solução. Conhecendo-se a energia de *Band Gap* (E_g), é possível igualmente determinar o potencial das lacunas na banda de valência ($E_{BV} = E_{BC} + E_g$) e, através da comparação com o potencial redox formal de solutos intencionados, estimar seu poder oxidante (BOLTS e WRIGHTON, 1976). A junção dos dados de potencial das bandas de

valência e condução juntamente ao *Band Gap* gera um diagrama de posição de bandas (**Fig. 11**), extremamente útil para a seleção do material mais adequado para as aplicações químicas desejadas (GRÄTZEL, 2001).

Fig. 11 – Diagrama de posição de bandas para alguns exemplos de semicondutores apresentando as respectivas posições (V) frente ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) em pH = 1, o *Band Gap* de cada material (eV) e a posição do potencial padrão (vs. NHE) de um exemplo de reações redox para a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. Adaptado de (GRÄTZEL, 2001).

Semicondutores com potencial da banda de valência alto (p. ex. TiO₂, WO₃ e ZnO) apresentam lacunas com elevado poder oxidante, além de boa estabilidade à corrosão e fotocorrosão. Mas, geralmente, esses semicondutores apresentam *Band Gap* dentro da faixa UV ($E_g = 3,2 \text{ eV} \approx 390 \text{ nm}$) o que limita suas aplicações aproveitando o espectro solar como fonte de radiação. Quanto maior for simultaneamente o poder redutor e oxidante de um semicondutor, mais distantes são suas bandas, maior o seu caráter isolante e menores são os comprimentos de onda para fotoexcitação.

Outro parâmetro importante é o potencial de arqueamento de bandas (E_B) que corresponde ao fotopotencial de circuito aberto (GERISCHER, 1970). Para a reação apontada na **Fig. 11** de decomposição da água, o par redox do

eletrólito para um fotoanodo é o O_2/H_2O , com potencial de 1,23 V vs. EPH. Para que a eletrólise da água seja realizada puramente pela ação da luz incidente, E_B deve exceder 1,23 V, de modo que a banda de condução ($E_{BC} \approx E_F$) se situe no mínimo 1,23 V abaixo do par O_2/H_2O e, portanto, abaixo do par H^+/H_2 (BOLTS e WRINGHTON, 1976). Caso essa circunstância não possa ser atingida apenas pela ação da luz, é possível ainda aplicar um potencial em um suposto substrato condutor utilizado como leito do filme semiconductor. Daí consolida-se um dos papéis do potencial de polarização (E_{bias}) nesses eletrodos: caso E_B (fotopotencial) seja menor do que o potencial do par redox do eletrólito (mais a sobretensão), E_{bias} pode completar a demanda energética restante (BOLTS e WRINGHTON, 1976). No exemplo da eletrólise da água sob irradiação em fotoanodos de TiO_2 , a luz permite eletrolizar a água em aproximadamente +0,2 V vs. EPH (BOLTS e WRINGHTON, 1976), mais de 1,0 V abaixo do potencial termodinâmico exigido, mas ainda com a necessidade do complemento elétrico para a efetivação da reação. Este é considerado, conceitualmente, o verdadeiro efeito fotoeletrocatalítico, onde a luz é capaz de reduzir (ou extinguir) a tensão termodinâmica e a sobretensão elétricas exigidas para a efetivação de uma reação com cinética mensurável.

Um segundo papel da aplicação de potencial de polarização ao substrato condutor consiste em influenciar a cinética da reação interfacial através do aumento da disponibilidade de transportadores na interface. Nessa função, a velocidade e até a natureza do processo Faradáico (anódico ou catódico) tornam-se dependentes do potencial aplicado (E_{bias}) (FINKLEA, 1988). Este efeito é totalmente explicado utilizando os modelos de *space-charge layer* apresentados na **Fig. 10**. Por simplificação, inicialmente, o efeito

do potencial será tratado na ausência de luz na forma de um processo eletroquímico no escuro.

3.5. Modulação da *Space-Charge Layer* pela Aplicação de Potencial de Polarização

A aplicação de um potencial para polarização do substrato afeta a posição das bordas das bandas de valência e condução e, de acordo com o seu arqueamento (*band bending*) observam-se as diferenças de natureza das reações interfaciais. Primeiramente, ao aplicar um potencial constante pode-se observar a formação de três regiões com potencial elétrico variável: a *space-charge layer* na interface do semicondutor, a zona compacta e a difusa da dupla camada elétrica. Ao operar com concentrações suficientemente elevadas de eletrólito de suporte ($> 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a espessura da zona difusa se torna muito baixa ($\sim 10 \text{ Angstroms}$) e o potencial que decai através dela pode ser negligenciado, permitindo assumir que todo o potencial deve decair através da *space-charge layer* e da camada de *Helmholtz* somente. De acordo com a teoria da dupla camada elétrica, o lado da interface que apresenta o menor número de transportadores de carga sofre as maiores mudanças com a modulação de potencial e, de acordo com os níveis típicos de dopagem (no intervalo entre 10^{15} e 10^{19} cm^{-3}), o semicondutor apresenta algumas ordens de grandeza a menos de transportadores do que eletrólitos fortes em meio aquoso (10^{20} cm^{-3} para concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de um sal de estequiometria 1:1). Portanto, a modulação de potencial afeta principalmente a distribuição de carga interfacial do semicondutor e, conseqüentemente, o arqueamento de bandas (FINKLEA, 1988).

A diferença de potencial observada na *space-charge layer* é produto da distribuição desigual dos transportadores, elétrons ou lacunas, como também dos sítios carregados provindos dos dopantes, observando-se uma variação suave do potencial através de sua extensão. O arqueamento se deve à diferença gradual de energia dos elétrons em regiões de potencial elétrico variável, o que confere um caráter positivo ou negativo de curvatura à borda das bandas. A magnitude do arqueamento é igual ao decaimento de potencial através da *scl* e uma consequência importante disso é a perturbação das concentrações dos elétrons e lacunas na interface frente ao *bulk*. Como já mencionado, o nível de Fermi permanece constante mesmo sob essas circunstâncias e o arqueamento induz a uma mudança na distância relativa das bordas das bandas ao E_f , o que de acordo com as **Eqs. 6 e 7**, leva ao acúmulo de um tipo de transportador e o esgotamento daquele de carga oposta. Para o caso de arqueamento positivo, elétrons tendem ao esgotamento na interface e lacunas ao acúmulo; para arqueamento negativo, elétrons tendem ao acúmulo na interface enquanto lacunas ao esgotamento (FINKLEA, 1988).

Para a determinação do arqueamento das bandas um parâmetro novamente importante é o potencial de banda plana (E_{FB}) além da identificação do tipo de semiconductor utilizado (**Fig. 12**).

Fig. 12 – Fenômeno de arqueamento de bandas (*band bending*) para um semiconductor intrínseco sob diferentes condições de polarização pela aplicação de um potencial externo no substrato condutor. E_{bias} : potencial de polarização do substrato; E_{FB} : potencial de banda plana; E_f : nível de Fermi; E_V : potencial da borda da banda de valência; E_C : potencial da borda da banda de condução. Valores de potencial do eixo das ordenadas arbitrados vs. EPH. Baseado em figura da obra (FINKLEA, 1988).

O potencial de banda plana exprime valor em que não se observa arqueamento de bandas ($E_{bias} = E_{FB}$). Em um semiconductor intrínseco (**Fig. 12**), a aplicação de potencial acima dele ($E_{bias} > E_{FB}$) gera um arqueamento de bandas positivo, com afastamento da BC e aproximação da BV ao E_f , indício de leve acúmulo de lacunas (h^+_{BV}) na interface. A aplicação de potencial abaixo dele ($E_{bias} < E_{FB}$) leva ao arqueamento negativo, aproximando a BC e afastando a BV de E_f , o que significa um leve acúmulo de elétrons na interface. De fato, como o E_f em um semiconductor intrínseco encontra-se no meio do *Band Gap*, a polarização até pode induzir ao arqueamento e leve acúmulo de carga na interface, mas mesmo quando $E_{bias} \gg E_{FB}$ ou $E_{bias} \ll E_{FB}$, todos os efeitos práticos são dependentes do *Band Gap* e, portanto, dos níveis intrínsecos de transportadores. Entretanto, caso o semiconductor intrínseco seja livre de estados superficiais, absolutamente todo o potencial aplicado diferente do E_{FB} é aproveitado no fenômeno de arqueamento de bandas e esta condição interessante pode ser extrapolada a semicondutores *p* e *n* (FINKLEA, 1988).

Fig. 13 – Fenômeno de arqueamento de bandas (*band bending*) em semicondutores extrínsecos do tipo *n* e *p* induzindo a formação de camada de esgotamento na *space-charge layer* pela aplicação de potencial de polarização externo. E_{bias} : potencial de polarização do substrato; E_{FB} : potencial de banda plana; E_f : nível de Fermi; E_C : potencial da borda da banda de condução; E_V : potencial da borda da banda de valência. Valores de potencial do eixo das ordenadas arbitrados vs. EPH. Baseado em figura da obra (FINKLEA, 1988).

Em um semicondutor extrínseco, a magnitude do potencial aplicado é de suma importância para a caracterização do modelo de *scf* desenvolvido. Ao polarizar levemente o substrato com $E_{bias} > E_{FB}$ em um semicondutor *n* (**Fig. 13**), ambas as bandas sofrem um arqueamento positivo de modo que a E_C se distancia do E_f e a E_V se aproxima. Mas, como o nível de Fermi ainda se encontra bastante distante da E_V mesmo após o arqueamento, o que realmente se observa é o esgotamento de transportadores na interface, formando a camada de esgotamento. O mesmo pode-se dizer de um

semicondutor p levemente polarizado negativamente ($E_{bias} < E_{FB}$ – **Fig. 13**), com a diferença de que se observa um arqueamento negativo com afastamento da BV do E_f e leve aproximação da BC (FINKLEA, 1988). Sob esse modelo de esgotamento, além de ser possível a determinação do E_{FB} através do modelo de Mott–Schottky como anteriormente descrito (**Eq. 12**) é possível estimar a espessura (W) da *scl*:

$$W = \sqrt{2\epsilon\epsilon_0|E_{bias} - E_{FB}|/qN_d} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde N_d é o nível de dopante, ϵ é a constante dielétrica na direção normal à superfície, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, E_{bias} é o potencial externo de polarização, E_{FB} é o potencial de banda plana e q é a carga elementar. Esse equacionamento assume que (i) todos os níveis aceptores ou doadores do dopante estão ionizados, (ii) uniformemente distribuídos e imóveis; (iii) o nível de Fermi (E_f) encontra-se a mais de 2 kT (0,05 eV) de distância da banda mais próxima (semicondutor não-degenerado) e (iv) a intensidade de polarização não fez a *scl* atingir o modelo de inversão. Essas considerações mostram a importância do modelo de esgotamento para a determinação da espessura da *scl*, bem como para a determinação do E_{FB} . Nele, a quantidade de transportadores na interface do semicondutor é muito menor do que na interface do eletrólito e até do que os níveis intrínsecos. Desse modo, o potencial aplicado não afeta o decaimento de potencial na camada de Helmholtz (FINKLEA, 1988). Para que isso aconteça, a concentração de transportadores de carga majoritários do semicondutor deve se equiparar a de íons do eletrólito, algo possível com a aplicação do potencial suficientemente abaixo do E_{FB} para semicondutores n ou suficientemente acima para

semicondutores p , para além dos limites do modelo de camada de acumulação (Fig. 14).

Fig. 14 – Fenômeno de arqueamento de bandas (*band bending*) em semicondutores extrínsecos tipo n e p para a formação de camada de acumulação e degeneração de acordo com a amplitude do potencial de polarização aplicado. E_{bias} : potencial de polarização do substrato; E_{FB} : potencial de banda plana; E_f : nível de Fermi; E_C : potencial da borda da banda de condução; E_V : potencial da borda da banda de valência. Valores de potencial do eixo das ordenadas arbitrados vs. EPH. Baseado em figura da obra (FINKLEA, 1988).

Ao aplicar $E_{bias} \ll E_{FB}$ ou $E_{bias} \gg E_{FB}$ para semicondutores tipo n e p respectivamente (Fig. 14), os transportadores majoritários do material inundam a interface elevando a concentração de transportadores de carga a nível comparável ao de metais. O E_f adentra a banda adjacente e, portanto, a interface adota caráter de um semiconductor degenerado. Nessa condição, o arqueamento de bandas costuma ser desconhecido e o potencial aplicado

passa a controlar também o potencial interfacial das bandas (intercepto no eixo de energia e/ou potencial) (FINKLEA, 1988).

Finalmente, a última consideração é talvez a mais importante diz respeito à transição entre os modelos de esgotamento e inversão. Como já explicado, ao aplicar potencial acima do E_{FB} a qualquer semiconductor n ou abaixo para semicondutores p , inicialmente, drena-se os transportadores majoritários da interface, permanecendo apenas os estados ionizados e imóveis do dopante (átomos substituídos na rede cristalina do material) com carga oposta. Nessa circunstância diz-se que o eletrodo encontra-se em estado de bloqueio, pois não há concentração de transportadores suficiente para a condução de reações faradáicas interfaciais. Contudo, ao elevar a amplitude do potencial aplicado (ainda mais positivo para n e mais negativo para p), dois fenômenos diferentes podem ocorrer de acordo com a largura do *Band Gap* do material (**Fig. 15**) (FINKLEA, 1988).

Caso $E_g < 2 \text{ eV}$, ao elevar a amplitude do potencial além do estado de esgotamento o nível de Fermi se aproxima da banda inicialmente mais distante, que seria a banda de valência para um semiconductor n e a banda de condução para o tipo p , de modo que se desenvolve o modelo de camada de inversão. Para o tipo n a transferência de carga ocorre com a BV através dos níveis intrínsecos de lacunas (h^+_{BV}), do mesmo modo que para o tipo p os processos faradáicos ocorrem pelos níveis intrínsecos de elétrons na BC (e^-_{BC}).

Fig. 15 – Modulação da *space-charge layer* pela aplicação de potencial de polarização reverso de amplitude além dos limites da camada de esgotamento, formando a camada de inversão para semicondutores com *Band Gap* abaixo de 2 eV e a camada de esgotamento profundo para semicondutores com *Band Gap* acima de 2 eV. E_{bias} : potencial de polarização do substrato; E_{FB} : potencial de banda plana; E_f : nível de Fermi; E_C : potencial da borda da banda de condução; E_V : potencial da borda da banda de valência; E_g : *Band Gap*. Valores de potencial do eixo das ordenadas arbitrados vs. EPH. Baseado em figura da obra (FINKLEA, 1988).

Agora se $E_g > 2$ eV, tanto para semicondutores *n* ou *p*, o aumento da amplitude do potencial aplicado frente a E_{FB} leva a *space-charge layer* a um estado de esgotamento profundo já que o nível de transportadores intrínsecos é muito baixo e o eletrodo permanece no estado de bloqueio (FINKLEA, 1988). As diferentes respostas de modulação da *space-charge layer* frente ao potencial de polarização encontram-se sumarizado na **Tabela 1** a seguir.

Tabela 1 – Modelo de resposta da *Space-Charge Layer* ao potencial de polarização externo aplicado no substrato condutor usado como leito ao material semiconductor.

Potencial/ Tipo	Modelo de Camada				
	$E_{bias} = E_{FB}$	$E_{bias} > E_{FB}$	$E_{bias} < E_{FB}$	$E_{bias} \gg E_{FB}$	$E_{bias} \ll E_{FB}$
n ($E_g < 2eV$)	Bandas Planas	Esgotamento	Acumulação	Inversão	Degeneração
p ($E_g < 2eV$)	Bandas Planas	Acumulação	Esgotamento	Degeneração	Inversão
n ($E_g > 2eV$)	Bandas Planas	Esgotamento	Acumulação	Esgotamento Profundo	Degeneração
p ($E_g > 2eV$)	Bandas Planas	Acumulação	Esgotamento	Degeneração	Esgotamento Profundo

O material semiconductor dopado apresenta uma grade disparidade entre a concentração dos dois tipos de transportadores de carga, sendo que ao ser irradiado para a geração de um éxciton (e^-_{BC}/h^+_{BV}), pouca diferença se observa na concentração do transportador de carga majoritário, mas um grande aumento se observa para o transportador minoritário. Assim, para que o foto-efeito possa ser mais pronunciado, os transportadores minoritários devem dominar a resposta do eletrodo, o que é possível através da polarização do substrato para a geração de uma camada de esgotamento (FINKLEA, 1988).

Por exemplo, quando um semiconductor n é submetido a polarização positiva suficientemente acima do E_{FB} , a corrente no escuro é muito baixa devido ao efeito de bloqueio do eletrodo. Ao ser irradiado com comprimentos de onda abaixo do *Band Gap*, observa-se valores consideravelmente altos de fotocorrente devido á geração e disponibilização de lacunas (h^+_{BV} – transportador minoritário) na interface. Ao absorver luz e gerar o par e^-_{BC}/h^+_{BV} na camada de esgotamento, o campo elétrico da região separa os transportadores de modo que os elétrons migram ao *bulk* do cristal e as lacunas para a superfície. Mesmo quando o *éxciton* é formado fora da região da camada de esgotamento, considera-se que os transportadores difundem até

a região do campo elétrico, onde a partir daí são separados por migração. Esse é considerado o principal mecanismo de separação espacial e supressão da recombinação em eletrodos de semicondutores extrínsecos. As lacunas na interface apresentam o poder oxidante relativo ao potencial da borda da banda de valência (E_{BV}) e são capazes de oxidar quaisquer moléculas no estado reduzido com potencial formal inferior a ele no eletrólito. Para semicondutores com *Band Gap* largo, como é o caso do TiO_2 , as lacunas são capazes de oxidar a própria água, quando esse é o solvente do eletrólito. Os elétrons são conduzidos até o substrato condutor, e seguem por um circuito potenciostático externo (conversor corrente/tensão) até o eletrodo auxiliar onde compõe a carga transferida em processos de redução (FINKLEA, 1988).

Agora focando nos processos anódicos acometendo o eletrodo de trabalho que se constitui de semicondutor n sobre leito condutor, polarizado a um potencial acima do potencial de banda plana ($E_{bias} > E_{FB}$ – Esgotamento) e sob um fluxo de fótons (I_0), os efeitos da fotoexcitação e dos processos de injeção de carga nas lacunas leva a um formato característico de voltamograma (**Fig. 16**) que foi alvo de modelamento teórico por um bom número de autores (LEWERENZ *et al.*, 1984; LEWERENZ *et al.*, 1980; CANFIELD *et al.*, 1980; SHOCKLEY e QUEISSER, 1961; RAZZINI *et al.*, 1981; BICELLI e RAZZINI, 1983; WHITE *et al.*, 1982).

Fig. 16 – Voltamogramas apresentando a dependência da corrente no escuro (—) e da fotocorrente (---) com a aplicação de potencial de polarização crescente em eletrodo de semiconductor extrínseco n . E_{onset} : potencial no qual se inicia a medida de corrente anódica; E_{FB} : potencial de banda plana. Baseado em figura da obra de (FINKLEA, 1988).

O formato do voltamograma depende dos seguintes fatores: a distribuição de energia dos fótons incidentes, o coeficiente de absorção do semiconductor, a distância de difusão para as lacunas e elétrons fotogerados e a taxa de recombinação deles. A condição de análise mais simples se dá quando os fótons são absorvidos na própria camada de esgotamento, onde o campo elétrico permite condição de mínima recombinação entre os transportadores. Desconsiderando-se as limitações de transporte de massa da espécie doadora de elétrons no eletrólito, a eficiência de fotoconversão de fótons em elétrons compondo a fotocorrente no filme se aproxima da unidade. A partir do momento em que a espessura da camada de esgotamento excede a penetrabilidade da radiação incidente no filme, a eficiência quântica da fotocorrente passa a não mais depender do potencial, por isso nota-se o nivelamento da fotocorrente (**Fig. 16**). Mas, à medida que o potencial se aproxima do E_{FB} , a espessura da camada de esgotamento diminui e limita a ação de supressão de recombinação do campo elétrico, levando ao encontro

dos valores de fotocorrente e corrente no escuro. Em potenciais abaixo do E_{FB} , o eletrodo inicia o desenvolvimento de uma camada de acumulação e sai do estado de bloqueio, apresentando fotocorrente pequena, pouco acima da corrente catódica no escuro. Geralmente são valores baixos uma vez que elétrons fotogerados pouco alteram a concentração de elétrons superficiais que são fortemente controlados pelo nível de dopagem (FINKLEA, 1988).

Como anteriormente mencionado, muitos modelamentos foram criados para o transporte de carga sob o estímulo das condições descritas. O modelo mais simples e útil (**Eq. 12**) foi derivado assumindo-se a inexistência de recombinação na *space-charge layer*, de tal modo que toda lacuna gerada dentro ou difundida para a camada de esgotamento gera fotocorrente e que a fotocorrente é somente governada pelo fluxo de lacunas para interface, desprezando-se limitações cinéticas ou por transporte de solutos redutores.

$$J_p = qI_0[1 - \exp(-\alpha W/(1 + \alpha L))] \text{ (Eq. 12)}$$

Onde: J_p é a densidade de fotocorrente, I_0 é fluxo de fótons incidente, W é a espessura da camada de esgotamento e L é o comprimento de difusão para os transportadores minoritários fotogerados. O rearranjo da **Eq. 12** com a **Eq. 11** e a **Eq. 8** leva a um modelo capaz de descrever completamente a camada de esgotamento em termos da resposta de fotocorrente-potencial e fotocorrente-comprimento de onda. Através da manipulação desenvolvida por Butler (FORNARINI *et al.*, 1983) é possível gerar relações lineares simples que levam à determinação da energia do *Band Gap* e do tipo de transição (direto ou indireto) do semiconductor. Ao utilizar comprimentos de onda em que não se observa uma forte absorção por parte do semiconductor, p. ex. próximo à E_g , a

luz é capaz de penetrar além da camada de esgotamento e, com αW e $\alpha L \ll 1$ a **Eq. 12** pode ser transformada na **Eq. 13**.

$$\frac{J_p h\nu}{qI_0} = (L + W)A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde: J_p é a densidade de fotocorrente, h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação incidente, q é o valor de carga fundamental, I_0 é o fluxo incidente de fótons, e L é o comprimento de difusão para os transportadores minoritários fotogerados, W é a espessura da camada de esgotamento, A é uma constante, E_g é a energia de *Band Gap* e m é o fator relativo ao fator de transição do *Band Gap* (direto ou indireto). Ao plotar um gráfico de $\log[J_p h\nu/qI_0]$ vs. $\log(h\nu - E_g)$ sob potencial de polarização constante obtêm-se uma função de dependência linear com coeficiente angular igual a $1/2$ ($m = 1$ para *Band Gap* direto) ou 2 ($m = 4$ para *Band Gap* indireto). Em outra abordagem, ao plotar $[(J_p h\nu/qI_0)]^{2/m}$ vs. $h\nu$ obtêm-se o valor de E_g do semiconductor como intercepto do eixo das ordenadas (coeficiente linear da função).

Através da discussão extensa proposta, pôde-se perceber a importância dos modelos de *space-charge layer* para o desenvolvimento da ciência de semicondutores e, mais especificamente, a versatilidade dos ensaios fotoeletroquímicos na sua caracterização a ponto de até propriedades fundamentais puramente ópticas podem ser determinadas por eles. Com o desenvolvimento da ciência de nanomateriais, muitos desses conceitos fortemente sedimentados ao final da década de 1980 foram revistos e em muitos casos não se encontrou aplicação deles nos novos filmes compostos por nanopartículas. Dentre estes conceitos pode-se apontar o próprio

desenvolvimento de uma *space-charge layer*, como será discutido no tópico a seguir.

3.6. Filmes Nanoparticulados e suas Atribuições na Separação e Transporte de Carga

Nanopartículas muito pequenas podem ser interpretadas como moléculas gigantes ou clusteres, contendo algumas dezenas a milhares de átomos e orbitais atômicos (*Build up Approach*), ou como pequenos cristais separados do *bulk* (*Top-Down Approach*) (KOOLE *et al.*, 2014). Essa classe de nanopartículas tendendo a diâmetros da ordem de algumas unidades de nanômetro (< 6 nm) é chamada de *Quantum Dots* (ALIVISATOS, 2000; KOOLE *et al.*, 2014; RABOUW e DONEGA, 2016). Sua estrutura eletrônica pode ser caracterizada pela elevada densidade de estados no centro da banda, e pela formação de níveis discretos na borda (Fig. 17).

Fig. 17 – Organização dos níveis de energia ou orbitais moleculares partindo (da direita à esquerda) de uma molécula diatômica ao *bulk*. E_g : *Band Gap*; BC: banda de condução; BV: banda de valência; LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*; HOMO: *highest occupied molecular orbital*; QD: *quantum dots*. Adaptado de (GROENEVELD. 2012).

Essas evidências observadas na estruturação dos níveis ocorrem de acordo com o Efeito de Confinamento Quântico (ALIVISATOS, 2000; KOOLE *et*

al., 2014; RABOUW e DONEGA, 2016). Além de representar a quebra de quasi-continuidade de níveis de energia da teoria de banda em *bulks*, demonstra o aumento da energia de *Band Gap* com a redução dos diâmetros de partícula através da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (**Fig. 17**). Os limites de dimensão para o regime de confinamento, classificado em forte ou fraco, são ditados por um parâmetro criado em analogia ao raio atômico de Bohr do Hidrogênio: o raio de Bohr do *éxciton* (r_B) (HAGFELDTT e GRÄTZEL, 1995).

$$r_B = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon}{e^2 \pi m_{ef}} \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde r_B é o raio de Bohr do *Éxciton*, h é a constante de Planck normalizada, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ é a constante dielétrica da partícula, “ e ” é o valor de carga elementar e m_{ef} é a massa efetiva. O r_B determina a distância mais provável entre o elétron e a lacuna em um *éxciton*, de modo que para raios de partículas inferiores ou iguais a r_B , observa-se o regime de confinamento forte, onde a energia cinética de ambos os transportadores supera muito a sua interação Coulombiana podendo, portanto, cada um ser tratado independentemente do ponto de vista energético. A soma de suas energias relativas leva à energia de confinamento que, somada à energia de *Band Gap* original do material induz ao novo valor referente a comprimentos de onda de excitação mais baixos. Quando o raio da nanopartícula supera o r_B até o limite do dobro ou triplo de r_B , o regime de confinamento é classificado como fraco e apesar de serem observadas mudanças nos níveis de energia, essas são muito mais moderadas do que no regime de confinamento forte (KOOLE *et al.*, 2014).

Particularmente útil é a relação que r_B apresenta com o *Band Gap* dos materiais: quanto maiores os valores de E_g , menores os de r_B . Essa relação mostra que materiais diferentes experimentam os fatores de confinamento em tamanhos distintos, como por exemplo: para o PbSe, $E_g = 0,26$ eV (4769 nm) e $r_B = 46$ nm; para o ZnS, $E_g = 3,7$ eV (335 nm) e $r_B = 1,5$ nm. Isso mostra que quanto mais isolante for o material (E_g maior), maior a localização do *éxciton* (m_{ef} maiores) e menores os tamanhos de partícula requeridos para que o material sofra os fatores de confinamento (KOOLE *et al.*, 2014).

Afora as diferenças nas propriedades ópticas causadas pelo confinamento quântico, a redução dos tamanhos de partícula ainda apresenta outras particularidades importantes. Ao dividir finamente um material semiconductor dopado, limita-se fortemente a quantidade de sítios de dopante ionizados presentes em cada nanopartícula formada, aproximando-as do estado de condução intrínseca (HAGFELDTT e GRÄTZEL, 1995; CAHEN *et al.*, 2001). Em alguns casos, dependendo da concentração de dopante aplicada inicialmente ao *bulk*, a maioria das partículas encontra-se sem nenhum átomo dopante, enquanto a minoria restante tem de um a dois átomos (CAHEN *et al.*, 2001). O esgotamento de transportadores acaba sendo ainda mais pronunciado pelo fato de que filmes nanoparticulados são penetrados pelo eletrólito, de modo que para atingir o equilíbrio dos níveis de Fermi entre as fases ($E_f = E'$) observa-se a transferência dos transportadores majoritários das partículas aos aceptores no eletrólito, aprofundando ainda mais a depleção (HAGFELDTT e GRÄTZEL, 1995; CAHEN *et al.*, 2001).

A distribuição de potencial em semicondutores esféricos foi derivada a partir de uma equação linearizada de Poisson–Boltzmann e, a partir dela,

determinou-se o decaimento de potencial observado em nanopartículas de acordo com o seu raio (**Eq. 15**) (HAGFELDTT e GRÄTZEL, 1995).

$$\Delta\Phi_0 = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r_0}{L_D} \right)^2 \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde $\Delta\Phi_0$ é a diferença de potencial entre o centro e a borda da partícula, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em Kelvin, r_0 é o raio da partícula e L_D é o comprimento de Debye (L_D decai proporcionalmente com a raiz quadrada concentração de dopante). Como o raio de nanopartículas é pequeno, a dopagem deve atingir valores altos para que o comprimento de Debye decaia suficientemente e aumente a diferença de potencial entre as bordas e o núcleo da partícula, havendo assim o desenvolvimento de um campo elétrico com efeito prático. Com o esgotamento de transportadores majoritários protagonizado principalmente pela percolação de eletrólito no filme nanoparticulado (CAHEN *et al.*, 2001), conclui-se que a principal forma de transporte de carga através das partículas é por difusão. Uma regra prática mostra que a diferença de potencial deve atingir o valor de 50 mV para que o transporte seja realizado por migração elétrica ao invés de difusão (HAGFELDTT e GRÄTZEL, 1995). Valores abaixo disso denotam um campo desprezível, podendo-se igualmente desprezar a formação de *space-charge layer* (**Fig. 18**). Sugere-se, nessa circunstância, que o eletrodo permanece com bandas planas e que qualquer variação de potencial deve decair na camada de Helmholtz ([eletrólito] $\geq 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), representando uma mudança na posição da borda das bandas.

Fig. 18 – Formação da *space-charge layer* em partículas grandes de semicondutores extrínsecos do tipo *n* e em nanopartículas de semicondutores em equilíbrio com uma espécie redox do eletrólito com potencial formal igual ao nível de Fermi (E_f). A nanopartícula encontra-se praticamente esgotada de transportadores, com o nível de Fermi localizado aproximadamente no centro do *Band Gap* e arqueamento de bandas negligenciável. BC: banda de condução; BV: banda de valência; r_0 : raio da partícula; w : espessura da *space-charge layer* medida no modo de camada de esgotamento; $\Delta\Phi_0$: decaimento de potencial na *space-charge layer* relativo ao arqueamento de bandas. Adaptado de (HAGFELDTT e GRÄTZEL, 1995).

Em filmes nanoparticulados, o esgotamento de transportadores causado tanto pelo efeito de redução de diâmetros como pela penetração de eletrólito faz com que os transportadores gerados por fotoexcitação possam se tornar majoritários e, assim, a condutividade do material passa a ser controlada pela etapa limitante do processo de injeção de carga interfacial (RODES *et al.*, 1992; JIANG *et al.*, 2003). Ao irradiar um filme nanoparticulado com fótons com energia superior ao *Band Gap*, há a formação de elétrons excitados na banda de condução (e_{BC}^-) e lacunas na banda de valência (h_{BV}^+). Tanto a acepção do elétron como a captura da lacuna por espécies no eletrólito podem ser reações plausíveis, de modo que o tipo de reação predominantemente mais rápida leva a um novo tipo de classificação do material.

Semicondutores nanoparticulados *n* são aqueles em que a cinética de reação da lacuna (h^+_{BV}) com o eletrólito é mais rápida e os elétrons provenientes tanto da excitação como da transferência de carga são chamados de transportadores de longa vida (RODES *et al.*, 1992). Eles levam a um carregamento negativo do filme e, ao aplicar potenciais positivos frente ao E_{onset} ($\sim E_{FB}$), são os transportadores que apresentam mobilidade e podem ser medidos em um sistema potenciostático por uma corrente anódica durante registros voltamétricos. Semicondutores nanoparticulados *p* são aqueles em que o elétron reage mais rápido com um componente do eletrólito, de modo que as lacunas passam a ser os transportadores de longa vida que conferem um carregamento positivo ao filme e são transportados através dele pela aplicação de potenciais mais negativos frente ao E_{onset} ($\sim E_{FB}$), sendo medida corrente catódica durante registros voltamétricos (RODES *et al.*, 1992).

No início dos estudos de fotoanodos com semicondutores nanoparticulados, o transporte de carga através desses filmes parecia algo efetivamente pouco provável, uma vez que não se observava o campo elétrico provindo do arqueamento de bandas da *space-charge layer* para a separação espacial dos transportadores de carga oposta, que inicialmente deveriam recombinar em massa. Além disso, o transporte de carga inter-partícula também parecia algo complicado, uma vez que o transportador deveria vencer uma barreira coulombiana de até 50 meV dependendo do contanto entre os cristalitos (CAHEN *et al.*, 2001), com resistividades da ordem de $10^9 \Omega \text{ cm}$ (HODES *et al.*, 1987). Afora isso, o favorável efeito de ganho de área, que é estimado em até 1000 vezes (CAHEN *et al.*, 2001) pela penetração do eletrólito no filme, parecia bastante promissor.

A resposta a esses problemas veio a partir da própria natureza dos processos, que mostraram a plena capacidade de transporte nos filmes nanoparticulados. Por exemplo, em semicondutores nanoparticulados n a lacuna (h^+_{BV}) é um transportador que apresenta tempo de vida curto. Em outras palavras, ela é gerada e se move para ou permanece na interface, de modo que ou ela reage com um doador em solução ou ela recombina com um elétron fotoexcitado (HODES *et al.*, 1992). O tempo de vida do *éxciton* na interface é aumentado pelo processo de *trapping*, ampliando o período para a incidência de reações interfaciais antes da recombinação (MINERO, 2013). Após a injeção de um elétron na lacuna (captura da lacuna), o elétron na BC (ou no *trap*) é transportado para o eletrodo polarizado positivamente sem encontrar pela frente lacunas para se recombinar. Ou seja, há chances de sequestro desse elétron por reação com aceptores eletrônicos presentes no eletrólito durante a etapa de transferência inter-partícula, já que o eletrólito circunda todas as partículas componentes do filme. O potencial redox disponível para tanto será o da borda da banda de condução do material ou do potencial relativo do elétron no estado de relaxamento do *trap*, sendo que as perdas de fotocorrente dependem também da cinética de captura do elétron pelo supostoceptor.

Quanto ao improvável transporte de elétrons entre diferentes partículas, a presença do eletrólito entre elas facilita este processo. O desenvolvimento da carga negativa das partículas n pela presença única de elétrons acumulados no filme leva ao pareamento de cátions e orientação do dipolo das moléculas do solvente (se polarizável, como H_2O), o que reduz a barreira coulombiana para

valores termicamente acessíveis à temperatura ambiente, como reportado (BRUS, 1996).

A presença do eletrólito não é apenas responsável pelo esgotamento de transportadores das partículas e redução da barreira energética de transferência de carga inter-partícula, mas também pela quebra do transporte vetorial de transportadores, o que limita a mobilidade do elétron em filmes nanoparticulados em relação ao estado de *bulk* (VILLANUEVA-CAB *et al.*, 2014). Como explicado anteriormente, mesmo em semicondutores intrínsecos (**Fig. 12**) a aplicação de potencial leva ao arqueamento das bandas que gera um campo elétrico interno ao filme responsável pelo transporte vetorial por migração (efeito de campo). O efeito de blindagem interfacial dos cátions e do solvente impede que o potencial estabelecido no substrato condutor permita a instauração de um campo internamente ao filme, de modo que o transporte se dá pela difusão, que é o que se aponta como limitante do coeficiente de difusão do elétron nos filmes nanoparticulados (**Fig. 19**).

Fig. 19 – (a) Diagrama para comparação dos coeficientes de difusão do elétron na ausência de *traps* (D_0) em filmes de nanopartículas, redes de nanotubos policristalinos orientados e *single crystal (bulk)* em células solares de corante (*DSSC*). (b) Diagrama esquemático apresentando o modelo aceito para explicar a dependência de D_0 com o aumento do diâmetro de partícula. Adaptado de (VILLANUEVA-CAB *et al.*, 2014).

Por fim, desponha-se o papel da aplicação de potencial de polarização em substratos condutores modificados com filmes de materiais nanoparticulados. Não se observam muitos trabalhos dispostos a essa discussão, de modo que alguns autores (BERGER *et al.*, 2006) simplesmente se limitam a dizer que a aplicação do potencial não causa a supressão da recombinação e exaltam a necessidade da dopagem mesmo nessas condições. Outros (JIANG *et al.*, 2003) mostram que a aplicação de potencial, dependendo do valor, possibilita coletar os elétrons de modo a evitar seu acúmulo na interface e, indiretamente por esta via, pode-se reduzir a taxa de recombinação. Este segundo grupo de autores discute uma possível inconsistência no transporte puramente por difusão, defendendo a formação de um campo elétrico e o transporte de carga com pouca dependência, em termos de mobilidade eletrônica, dos efeitos de blindagem dos cátions (e solvente) interfaciais do eletrólito.

O estabelecimento de um compromisso com essa discussão se dará com o desenvolvimento dos dados dessa tese, apresentados mais à frente na sessão de **Resultados e Discussão**. No próximo tópico serão introduzidos os princípios da fotocatalise no estado nanoparticulado.

3.7. O Processo Fotocatalítico em TiO₂ no Estado Nanoparticulado

TiO₂ é originalmente um semiconductor intrínseco cujo *Band Gap* depende basicamente da sua estrutura cristalina. A mais comumente empregada é a anatase com *Band Gap* indireto de 3,2 eV (~ 388 nm), apesar de alguns trabalhos também contemplarem o uso da forma rutilo com *Band Gap* direto de 3,1 eV (~ 400 nm) (KAVAN *et al.*, 1996; LÓPEZ e GÓMEZ, 2012).

O fenômeno da fotocatalise, observado durante a irradiação do TiO₂ com comprimento de onda igual ou menores que o correspondente ao *Band Gap* (além do acoplamento a fônons no caso da anatase), ocorre pela excitação de elétrons da banda de valência à banda de condução, formando lacunas (h^+_{BV}) com potencial da borda da BV de $E^0 = 2,7 \text{ V vs. ENH}$ em água (pH = 7), exprimindo seu alto poder oxidante (KISCH, 2013). Os elétrons em estado excitado apresentam caráter redutor considerável com potencial da borda da banda de condução de $E^0 = -0,5 \text{ V vs. ENH}$ em água (pH = 7) (KISCH, 2013). Seu principal acceptor eletrônico naturalmente presente em solução costuma ser o oxigênio dissolvido (FUJISHIMA *et al.*, 2008), que é reduzido inicialmente a superóxido ($E^0[\text{O}_2/\text{O}_2^-] = -0,33 \text{ V vs. EPH}$ (WOOD, 1988)).

As lacunas apresentam poder oxidante suficiente para reagir indiscriminadamente com solutos orgânicos e, em muitos casos, com o próprio solvente do eletrólito formando espécies reativas, como os radicais. A reação de iniciação pode ocorrer por duas vias distintas: direta, pela captura das lacunas localizadas na interface em estados superficiais de *trap*; ou indiretamente pela sua reação com grupamentos hidroxila ancorados à

superfície (VILLARREAL *et al.*, 2004), formando os radicais hidroxila ($\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\bullet$).

Devido à diferença na cinética de reação das lacunas com os doadores para a cinética dos elétrons com os aceptores do eletrólito, o TiO_2 é comumente (HOWELL e PETER, 1992) classificado como um semicondutor do tipo *n*, mesmo quando conta apenas com os transportadores intrínsecos fotogerados (ausência de dopantes). Em termos de escala temporal, a geração de e^-_{BC} e h^+_{BV} ocorre na ordem de fs, como uma excitação molecular comum (FUJISHIMA *et al.*, 2008). A relaxação para *traps* rasos depende da amplitude do estado ao qual o elétron foi promovido na banda de condução, e é da ordem de 200 fs para *éxcitons* quentes e < 100 fs para *éxcitons* frios (elétrons ocupando níveis próximos à borda). Para o caso das lacunas, tanto aquelas ocupando níveis próximos à borda da BV como as situadas em níveis de energia translacional mais elevados, levam < 100 fs para decair para um *trap* superficial raso (TAMAKI *et al.*, 2009). Isso mostra de modo simplificado que, ao irradiar o TiO_2 com comprimentos de onda bem menores do que o equivalente ao *Band Gap*, o tempo de relaxação da lacuna do nível vibracional excitado original para um *trap* superficial raso, leva menos da metade do tempo despendido pelo elétron. Segundo uma abordagem menos recente (YANG e TAMAI, 2001), a diferença nas massas efetivas dos transportadores poderia justificar um tempo até 40 vezes menor para o trânsito da lacuna do interior à superfície da partícula ($m_h^{\text{ef}} = 0,8$ e $m_e^{\text{ef}} > 10$). A diferença de mobilidade dos transportadores fica evidenciada também pelos tempos de relaxação de um *trap* superficial raso para um *trap* profundo, de 500 ps para o elétron e apenas 100 ps para a lacuna (TAMAKI *et al.*, 2009).

Ao comparar as escalas de tempo desses fenômenos com as do processo de recombinação, que ocorre em cerca de 1 μs em meio aquoso (YOSHIHARA *et al.*, 2004) e em até 25 μs na atmosfera (PEIRO *et al.*, 2006), não é difícil concluir que a recombinação é um processo lento em TiO_2 nanoparticulado, explicável pelo *trapping* eficiente, e que, muito provavelmente, espécies interfaciais reagem com os transportadores em estados de *trap* (FUJISHIMA *et al.*, 2008). Uma representação esquemática tanto do elétron como da lacuna em *trap* raso superficial, útil para uma discussão geral sobre a transferência de carga, é apresentado na **Fig. 20**.

Fig. 20 – Visão puramente pictorial de um elétron e uma lacuna em *traps* superficiais rasos na superfície de TiO_2 pura após hidratação. Adaptado de (MINERO *et al.*, 2013).

Como três tipos de grupamentos hidroxila lineares e três tipos de grupamentos hidroxila de ponte são descritos na literatura (MINELLA *et al.*, 2010), a notação simples $\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH})$ se refere a todas elas e serve para abreviar a representação da estrutura (a) da **Fig. 20**. A superfície foi considerada hidratada para evitar a necessidade de descrição de cargas que dependem da face do cristal, do tipo de oxigênio de ponte, da possível protonação e densidade eletrônica (KIMMEL e PETRIK, 2008). O *trap* raso superficial da lacuna representada na **Fig. 20** (flecha à direita) mostra uma ressonância ($c \leftrightarrow d$) que representa a deslocalização do transportador, regida por uma constante $K = [d]/[c]$. A estabilização da h^+ na superfície ocorre tanto pela energia desenvolvida na reação de hidratação da região como pela energia de hidratação dos prótons (H^+) liberados de acordo com o pH do meio

(MINERO, 2013). O fato é que a forma $\text{Ti}(\text{O}^*)(\text{OH})$ (representada em c) apenas passa a coexistir com a outra em valores de pH acima de 13 (IMANASHI *et al.*, 2007) e a dissociação do hidrogênio ligado ao oxigênio em ponte ocorre em pH acima de 8,0, aumentando a carga líquida e a localização da lacuna nele $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{O}^*)]$ (d) (MINERO, 2013). Essa colocação ainda reafirma a influência do pH na profundidade, reatividade e poder oxidante do transportador ocupando estados de *trap*.

Dado o caráter anfótero das hidroxilas de hidratação, a representação $\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH})$ pode assumir as formas $\text{Ti}(\text{OH}_2^+)(\text{OH})$ em $\text{pH} < 2,4$ ou $\text{Ti}(\text{O}^-)(\text{O})$ em $\text{pH} > 8$ (KORMANN *et al.*, 1991), de modo a permitir a formação dos *traps* de lacunas $\text{Ti}(\text{OH}_2^+)(\text{O}^*)$ e $\text{Ti}(\text{O}^-)(\text{O}^*)$ pertinente a cada meio. Devido ao poder de estabilização que a superfície carregada negativamente apresenta sobre a lacuna, é possível concluir que o primeiro *trap* apresentado é mais raso, com poder oxidante mais alto e maior reatividade frente a adsorbatos doadores de elétrons. Entretanto, para os elétrons uma superfície carregada positivamente leva a *traps* mais profundos e estáveis, com diminuição do poder redutor e da reatividade frente a espéciesceptoras de elétrons fisissorvidos (MINERO *et al.*, 2013). É possível concluir que o ajuste do pH do meio possibilita deslocar a posição das bandas e as condições eletrostáticas superficiais a ponto de influenciar a dinâmica dos transportadores de carga, sendo usado para controlar o processo de transferência de carga e possivelmente modificar o caráter do meio interfacial das partículas de oxidante para redutor e vice-versa (CORNU *et al.*, 2003).

Os processos de transferência do elétron e da lacuna ocorrem em *traps* espacialmente separados, havendo inclusive faces cristalográficas específicas

na anatase e rutilo com reatividade oxidante ou redutora (OHNO *et al.*, 2002). Assim, é plausível assumir que esses processos não competem entre si pelo mesmo sítio superficial.

Na via de redução, a transferência de elétrons para o O_2 forma um estado molecular adsorvido, passando pela espécie superóxido (O_2^-) como um intermediário para a formação de espécies reativas presentes nos processo, como O_2^{2-} , H_2O_2/HO_2^- e HO_2^* . A etapa primária do processo catódico envolve a interação do O_2 com as hidroxilas dos sítios de *trap* da superfície, que podem ou não sofrer modificações. Por exemplo, a interação do O_2 com hidroxilas de ponte resulta na liberação de um próton e até um elétron para conservação de carga (HENDERSON *et al.*, 2003). Então, há a formação das peroxo-espécies ($TiOO^*$), precursoras em meio ácido e neutro que são transformadas em hidroperóxidos ($TiOOH$) por protonação no escuro (NAKAMURA *et al.*, 2003). De algum modo, é de senso prognóstico comum na literatura que a química de redução do O_2 nos sítios de *traps* redutores leva à formação de radicais hidroxila (HO^*), que são espécies que participam nas reações de oxidação (MINERO *et al.*, 2013).

Na via de oxidação, as reações de transferência de elétrons ocorrem muito rapidamente. A reação de oxidação do I^- leva menos de 10 ns, havendo a formação de I_2^- com concentração estável na escala de 4 μs , diferente do decaimento da concentração de elétrons por recombinação, que é apenas um pouco diferente do que uma solução sem iodeto, provando o acúmulo dos e^- e a velocidade de reação consideravelmente menor deste transportador na interface (RABANI *et al.*, 1998). A reação de transferência de carga de alcoóis de pequena cadeia costuma ser ainda mais rápida, durando para o metanol

($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ ou $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$) cerca de 300 ps e com 2-propanol cerca de 3 ns (TAMAKI *et al.*, 2006). A oxidação da água ocorre em $< 2 \mu\text{s}$ (YAMAKATA *et al.*, 2001), em escala condizente com a recombinação em meio aquoso ($1 \mu\text{s}$ (YOSHIHARA *et al.*, 2004)).

Como mencionado anteriormente, a reação das lacunas com moléculas orgânicas podem ocorrer de forma direta ou mediada por radicais hidroxila ancorados na superfície do TiO_2 ou até livres. Casos de oxidação-remota já foram reportados na literatura para a fase gasosa (HAICK e PAZ, 2003; TACHIKAWA e MAJIMA, 2010), onde a oxidação se deu em regiões no escuro ou em regiões à parte da superfície irradiada. Entretanto, a presença do radical hidroxila livre em solução é algo relativamente contraditório.

A detecção de $\text{HO}^\bullet$ por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR ou ESR) foi possível em TiO_2 irradiado (ANPO *et al.*, 1985), muito embora ele seja uma espécie altamente reativa (como mostrado anteriormente) e tenha que ser detectado indiretamente por meio de sondas, como o DMPO (POU *et al.*, 1989). Através de estudos de Espectroscopia Fotoeletrônica no Ultravioleta combinado com Microscopia por Varredura de Tunelamento (HENDERSON, 2002), determinou-se que os níveis O_{2p} para os grupamentos hidroxila em ponte e terminais apresentam potencial muito abaixo daquele visto para as bordas da banda de valência do TiO_2 na fase rutilo e, portanto, abaixo do potencial termodinâmico para oxidação de água. Esse estudo ainda foi corroborado por cálculos teóricos (DI VALENTIN *et al.*, 2006) e, em termos eletroquímicos práticos, mostrou-se que o rutilo apresenta potencial de banda de condução inferior ao de redução do par H^+/H_2 , não sendo possível a oxidação da água sem auxílio de aplicação de potencial de polarização externo

(KAVAN *et al.*, 1996). Outros autores afirmam que a fotooxidação da água em TiO_2 não produz como intermediário o radical hidroxila, de modo que os agentes de *spin trapping* reagem com as lacunas em estados de *trap* superficial (radicais $\cdot\text{OH}$ – **Fig. 20**) (NOSAKA *et al.*, 2003). Os primeiros estudos de EPR mostram que lacunas fotogeradas costumam estabilizar-se em átomos de oxigênio de ponte a temperaturas baixas (entre 4,2 e 77 K) e, conseqüentemente, não produzem radicais hidroxila (HOWE e GRÄETZEL, 1987). Essa afirmação foi confirmada e, de modo prático, mostrou-se que radicais $\cdot\text{OH}$ livres não estão envolvidos na oxidação do metanol, mas sim radicais formados na interface do TiO_2 a partir de lacunas estabilizadas em oxigênios de ponte (MICIC *et al.*, 1993).

Em um extremo, chegou-se a afirmar, a partir da reação da superfície do TiO_2 com radicais hidroxila gerados por radiólise de pulso (LAWLESS *et al.*, 1991), que lacunas *trapeadas* e radicais hidroxila superficiais são espécies indistinguíveis. Mais tarde mostrou-se que a reação do $\cdot\text{OH}$ com a superfície do TiO_2 realmente não forma radicais adsorvidos, mas o radical injeta lacunas no semicondutor que, em seguida, forma complexos de transferência de carga entre as lacunas e os íons HO^- recém formados ($\text{HO}^\cdot/\text{HO}^-$) (YOSHIHARA *et al.*, 2007).

O que efetivamente se pôde provar até o momento é que as espécies reativas fotogeradas não são capazes de migrar ou difundir para longe da interface do TiO_2 /solução. Experimentalmente (MINERO *et al.*, 1992), utilizando alumina e dióxido de titânio coloidal e o decafluorobifenila (DFBF) como um forte adsorvato de ambos (>99 %) que sofre baixa troca de interface em suspensões com a coexistência dos dois materiais (< 5 %), mostrou-se que o

DFBF adsorvido em alumina pode ser degradado em meio irradiado com UV pela adição de H_2O_2 (fonte de $\cdot\text{OH}$ sob UV na ausência ou presença de Fe(III)) (ANDREOZZI *et al.*, 1999; ZEPP *et al.*, 1992)) ou TiO_2 coloidal, caso em que as nanopartículas apresentam diâmetros muito menores do que as partículas de alumina e, portanto, são consideradas fotocatalisadores com mobilidade. Agora, ao aplicar partículas um pouco maiores, como por exemplo, P25 (diâmetro entre 20 e 30 nm), não se observa a degradação do DFBF. Já ao repetir os experimentos com o substrato pentafluorofenol que tem rápida troca entre as superfícies dos óxidos mencionados, sempre se observa a fotodegradação. Conclui-se que as espécies reativas fotogeradas não são capazes de migrar ou difundir para longe da interface na qual foram geradas, entretanto o soluto orgânico pode ou não acessar essa interface, sendo obrigatória a presença de ambas na região para que a oxidação possa se efetivar.

No momento em que espécies adsorvem na superfície do TiO_2 (**Fig. 21**), observa-se uma mudança na estruturação eletrônica e nas propriedades redox dos sítios de Ti(IV) superficiais subcoordenados, o que altera significativamente as propriedades energéticas dos *traps* e, por consequência, a dinâmica dos transportadores de carga.

Fig. 21 – Visão puramente pictorial de um elétron e uma lacuna em *traps* superficiais em sítio de adsorção do TiO_2 . Adaptado de (MINERO *et al.*, 2013).

Assumindo-se um processo de esfera interna, a reação de transferência eletrônica implica na reação do transportador com a espécie adsorvida,

resultando no seu *trapeamento*. A energia do *trap* superficial ou do transportador *trapeado* depende basicamente da energia livre de complexação do adsorvato. Para a reação do adsorvato genérico (OR) com uma lacuna representada na **Fig. 21**, de acordo com a equação de Nernst, a energia do *trap* formado depende da razão de duas constantes de formação dos seguintes processos (MINERO *et al.*, 2013):

Caso a razão $\beta_{\text{red.}}/\beta_{\text{ox.}} < 1$, o potencial do *trap* é diminuído, formando uma lacuna *trapeada* em estado superficial intra-*Band Gap*. Como para casos de adsorção direta no sítio Ti(IV) se observa a substituição da hidroxila de hidratação por um substrato orgânico, o estado de *trap* $\text{Ti}(\text{OR})(\text{O}^\bullet)$ é mais estável e, portanto, mais profundo do que $\text{Ti}(\text{OH})(\text{O}^\bullet)$. Essa análise de estabilidade e balanço energético dos diferentes estados de *trap* formados com cada substrato baseada nas constantes de formação dos complexos superficiais é importante, pois, diferentemente do que se possa imaginar, a eficiência do processo de transferência eletrônica depende mais dela do que propriamente da reatividade dos diferentes compostos doadores com o radical hidroxila, considerado em estado livre. Uma prova disso são os diferentes tempos de transferência de carga que alcoóis de cadeia pequena podem apresentar. O tempo de vida que lacunas *trapeadas* apresentam na superfície do TiO_2 nanoparticulado é de 0,3; 1,0 e 3,0 ns para o metanol, etanol e o 2-propanol, respectivamente (TAMAKI *et al.*, 2006). Se, novamente, considerarmos uma transferência eletrônica de esfera interna no complexo de superfície, cada álcool apresenta um *trap* diferente, com sua respectiva

profundidade que confere uma dinâmica própria à lacuna. *Traps* mais profundos estabilizam o transportador, de modo que a sua transferência se torna mais lenta e lhe confere um tempo de vida mais longo. Nesse caso, a etapa limitante que governa o processo se torna a liberação dos produtos de reação do estado $[\text{Ti}(\text{OR}^+)(\text{OH})]$ (MINERO *et al.*, 2013).

A força de interação do substrato orgânico com a superfície para a formação do *trap* interfacial é de suma importância para o controle da cinética da reação, havendo um bom número de parâmetros importantes que a regulam: o pH, a concentração do substrato, e até a cinética de reação das espécies radicalares formadas com os elétrons na banda de condução podem ser determinantes. Por exemplo, no caso dos alcoóis metanol e 2-propanol reportou-se (RABANI *et al.*, 1998) que, em altas concentrações, há a formação do respectivo cátion radical alcoólico que apresenta reação com os elétrons da BC mais rápida do que a sua reação original de formação com a lacuna, viabilizando a reação de retorno e a recombinação mediada. Portanto, interações muito fortes do substrato com o TiO_2 além de permitir melhor reação com a lacuna também expõe o produto de reação adsorvido aos elétrons, permitindo reações de retorno que limitam a cinética global do processo. Além disso, como o processo depende do equilíbrio de adsorção, a disponibilidade do adsorvato seja em termos de concentração no *bulk* ou em relação pH do meio frente ao equilíbrio ácido-base de desprotonação apresenta grande relevância na estabilidade do complexo de superfície formado. Em algumas circunstâncias, a alteração na concentração pode inclusive alterar os produtos de fotooxidação formados, como é o caso do glicerol irradiado em P25 (BEDINI *et al.*, 2008). Em concentrações baixas, juntamente ao formaldeído e

glicolaldeído observa-se formação apreciável de gliceraldeído e dihidroxiacetona. Em concentrações maiores, os produtos principais são apenas o formaldeído e o glicolaldeído.

É importante ressaltar que, o modelo apresentado pelo diagrama simplificado $\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH})$ é extremamente útil para discussões de transferência de carga, já que é capaz de representar muitas das formas que um transportador em estado de *trap* pode assumir. Entretanto, outras formas importantes também foram propostas, sendo de particular relevância a forma $[\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}]$, apresentada no contexto de fotooxidação da água (IMANISHI *et al.*, 2007). Nela, uma lacuna trapeada assume a forma $[\text{Ti}-\text{O}^{\bullet}\text{HO}-\text{Ti}]$, desenvolvida pelo mecanismo concertado de localização da lacuna e ataque nucleofílico da água. Essa abordagem permite a inclusão de oxigênios superficiais nos produtos de oxidação e é consistente com os eventos de reconstrução da superfície catalítica.

Em outro modelo tradicional visando a explicação das diferenças cinéticas observadas na superfície do TiO_2 , além da possível formação de diferentes produtos para diferentes concentrações do soluto orgânico (REGAZZONI *et al.*, 1998), considera-se a existência de dois tipos de sítio na superfície do TiO_2 hidratado: aqueles provindos de defeitos onde o $\text{Ti}(\text{IV})$ apresenta número de coordenação (NC) igual a 4 e o completa com duas hidroxilas para atingir seu NC de maior estabilidade que é 6 (campo octaédrico); e aqueles em que o $\text{Ti}(\text{IV})$ interfacial se encontra no centro da rede cristalina e possui $\text{NC} = 5$, completando sua coordenação com apenas mais uma hidroxila (**Fig. 22**).

Fig. 22 – Superfície do TiO_2 (a) recém clivada em vácuo e (b) após exposição à umidade e hidratação pela coordenação de hidroxilas aos sítios de Ti(IV) e protonação dos oxigênios de ponte.

Dependendo da estrutura do soluto orgânico, a velocidade de complexação nos sítios de IVTi^{4+} (**Fig. 22**), a transferência de carga nele ou através dele e a liberação dos produtos formados é tão rápida que a oxidação do composto pode ser simplesmente controlada pelo seu transporte à interface de reação. Mas, geralmente, alguma etapa da complexação com os sítios de VTi^{4+} costuma ser lenta e passa efetivamente a limitar o processo. Quando a concentração de substrato orgânico é suficientemente baixa, a fotooxidação pode ocorrer predominantemente em sítios de IVTi(IV) , que são raros por serem defeitos ou bordas das partículas (REGAZZONI *et al.*, 1998). Ao elevar a concentração, o processo de transferência de carga conta com a contribuição de ambos os sítios, IVTi(IV) e VTi(IV) , de modo que a carga injetada total se consolida na somatória desses processos.

Outro parâmetro descrito pela diferença nos tipos de interação interfacial soluto/ TiO_2 é a predominância na natureza da reação de iniciação do processo de oxidação avançado foto-estimulado, que pode ser por captura direta de lacuna ou indireta através de reações com o solvente ou íons do eletrólito de

suporte (VILLARREAL *et al.*, 2004; OLLIS e AL-EKABI, 1993). Espécies como o ácido fórmico, acético e oxálico tendem a adsorver especificamente na superfície do TiO_2 , compondo o plano interno da camada de Helmholtz (zona compacta da dupla camada elétrica). Esses compostos substituem efetivamente as hidroxilas interfaciais coordenadas no Ti(IV) da superfície, injetando diretamente os elétrons nas lacunas da banda de valência. Outras espécies como os álcoois metílico e etílico tendem a adsorver inespecificamente, compondo o plano externo da camada de Helmholtz onde a interação do soluto com a superfície é mediada por uma molécula do solvente ou até mesmo pelas hidroxilas de troca, que efetivamente reagem formando o *trap* e permitem a oxidação do soluto através da interface. Um estudo criterioso da fotooxidação do fenol, que interage moderadamente com a superfície do TiO_2 , mostrou que sua oxidação ocorre 90 % em radicais hidroxila ancorados na superfície $[\text{Ti(OH)(O}^\bullet)]$ e apenas 10 % por interação direta com lacunas na BV (MINERO *et al.*, 2000).

Ácidos policarboxílicos (p. ex. EDTA, ácido succínico e ácido glutárico) geralmente tendem a interagir fortemente com a superfície do TiO_2 no escuro em faixas de pH abaixo do ponto isoelétrico do semicondutor ($\text{pH}_{\text{IE}} = 6,25$ KORMANN *et al.*, 1992) e acima do pK_a dos ácidos (KIM e CHOI, 2010; JIANG *et al.*, 2006). Mesmo com os grupamentos titanol no estado neutro (Ti-OH), ainda é possível discutir a adsorção com a superfície através da formação de *traps* de lacunas mais estáveis a partir da substituição da hidroxila linear pelo substrato. Em valores de pH mais elevados, a discussão de adsorção se torna mais dificultosa uma vez que os grupamentos titanóis passam a repelir os ânions do substrato. A estabilização das lacunas em estados superficiais de

traps toma proporções profundas, que comprometem o poder oxidante e a dinâmica da lacuna no estado superficial. Nesse caso, os *traps* dos elétrons fotoexcitados se tornam mais rasos, com poder redutor próximo à BC e com dinâmica mais expressiva do que as lacunas (MINERO *et al.*, 2013). Atualmente, a química de fotocatalisadores de óxidos metálicos como o TiO_2 tem se afastado de analogias com geradores de radicais hidroxila livre, p. ex. reações de fenton (ZEPP *et al.*, 1992), e se aproximado à análise dos estados de *trap* formados pela reação da estrutura química presente na interface com o transportador de carga em estudo. Essa abordagem tem permitido a compreensão dos resultados cinéticos globais observados para as mais diversas reações de fotooxidação.

Por conclusão percebe-se que, de acordo com as discussões conduzidas, os estados de *trap* suprimem a recombinação e^-/h^+ , que é um processo lento, com tempo característico da ordem de unidades a dezenas de μs . O retardamento da recombinação para essa magnitude permite que a transferência de carga interfacial via lacuna seja um processo competitivo, com tempos característicos que podem variar de centenas de ps (metanol) até unidades de μs (água), deixando as partículas com um acúmulo de elétrons, já que as reações superficiais de redução do oxigênio a superóxido costumam demorar de 10–100 μs dependendo do estado ocupado pelo elétron (BC ou *trap*) (YAMAKATA *et al.*, 2001). Por isso costuma-se considerar, em termos práticos, que a redução do oxigênio é a etapa limitante em processos de oxidação fotocatalítica mediada por TiO_2 . No tocante a abordagens eletroquímicas, a aplicação de potenciais de polarização positivos ($> E_{\text{onset}}$) permite drenar os elétrons ao substrato condutor, de modo que a etapa

limitante do processo pode ser tanto o transporte dos elétrons através do filme nanoparticulado, quanto a cinética interfacial de captura das lacunas, mas não mais a redução do O_2 . Nesse caso, os processos catódicos são separados espacialmente dos anódicos, passando a ocorrer no contra-eletrodo. Para tanto, o semiconductor deve ser imobilizado na superfície de um condutor, além da necessidade de ser selado um bom contato da superfície com o material.

3.8. O produto TiO_2 P25 (Evonik®)

Absolutamente todas as aplicações envolvendo o TiO_2 seja em estado nanoparticulado ou em outras formas nanoestruturadas requerem sua síntese prévia ou purificação de suas formas encontradas na natureza. Alguns processos de síntese são atrelados à superfície do substrato, assim como é o caso da síntese de nanotubos de TiO_2 pela polarização anódica intensa de placas de Ti na presença de sais de fluoreto (MACÁK *et al.*, 2005). Outros procedimentos de produção de TiO_2 nanoparticulado são realizados pela rota sol-gel (MACWAN *et al.*, 2011), resultando em sistemas coloidais estáveis. Nesse último caso, para a modificação de superfícies, o substrato é imerso (método chamado de *dip coating*) ou recebe uma gota (método chamado de *drop coating*) da suspensão recém-sintetizada. Após secagem, a superfície é submetida a um tratamento térmico normalmente abaixo de 700 °C por até uma hora (YU *et al.*, 2003). Temperaturas acima dessa iniciam a conversão da anatase para a forma cristalina de equilíbrio, o rutilo, menos fotoativa, ao menos em TiO_2 puro (YU *et al.*, 2002).

O produto P25 TiO_2 da marca Evonik® (anteriormente Degussa®) tem sido utilizado em muitos estudos envolvendo sua atividade fotocatalítica para a degradação de poluentes orgânicos (AGRIOS e PICHAT, 2005). Muitas vezes

referido como *gold standard* em sua área de estudo, ele é barato e de fácil aquisição, evitando o preparo lento do fotocatalisador. O material é fabricado pela hidrólise do TiCl_4 em chama alimentada por H_2 , tendo O_2 como comburente (MACWAN *et al.*, 2011). O produto resultante é um pó branco e fino com predominância da anatase, seguido por rutilo e uma pequena quantidade de fase amorfa (BICKLEY *et al.*, 1991). Essa mistura é frequentemente apontada como um fotocatalisador mais ativo do que as fases puras em isolamento (BILECKA *et al.*, 2010; HURUM *et al.*, 2003; BICKLEY *et al.*, 1991). Importantes modelos de sinergismo e suas atribuições à atividade fotocatalítica reforçada da mistura anatase/rutilo foram criados: *rutile electron sink* e *rutile antenna* são dois exemplos (HURUM *et al.*, 2003). Recentemente, alguns autores (OHTANI *et al.*, 2010) contestaram a atividade reforçada do P25 mostrando que as fases de TiO_2 encontram-se heterogeneamente dispersas no pó e, a princípio, as formas anatase e rutilo não interagem estruturalmente (p. ex. por *core-shell assembly*) e, muito provavelmente, boa parte da atividade fotocatalítica de oxidação de orgânicos provém da anatase individualmente sem nenhum tipo de efeito sinérgico. Enquanto os autores da literatura ainda buscam um consenso, o P25 prossegue sendo bastante utilizado como uma fonte rica e barata de anatase (> 70 % m/m (KAISER e WATTERS, 2012)) que é fornecida em escala mundial.

Após a apresentação do material de trabalho, encerra-se a revisão do estado da arte da ciência de semicondutores, tendo sido apresentados seus conceitos fundamentais. Muitos deles serão livremente abordados na discussão dos resultados obtidos aos filmes de TiO_2 P25 depositados sobre eletrodo de ouro, principalmente os que dizem respeito ao transporte de carga.

4. Materiais e Métodos

4.1. Soluções e Reagentes

Todas as soluções e suspensões foram preparadas usando água desionizada (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) proveniente de um sistema de purificação Nanopure[®]. Todos os reagentes solubilizados apresentavam pureza analítica ou superior. Como fonte de TiO_2 rica em anatase utilizou-se o produto P25 TiO_2 obtido da antiga Degussa[®] (hoje comercializado pela Evonik[®]). As soluções de EDTA foram preparadas a partir do seu sal dissódico hidratado ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

4.2. Instrumentação

Os experimentos de voltametria foram realizados em um potenciostato $\mu\text{Autolab}$ type III da Metrohm[®] controlado pelo software GPES (General Purpose Electrochemical System). Como eletrodo de trabalho (ET) utilizou-se o eletrodo comercial MP-1302 da BASi, o qual é constituído de dois discos de ouro ($\varnothing = 3.0 \text{ mm}$ cada) embutidos em um bloco de Kel-F (atualmente MF-1002 embutido em bloco de PEEK). Como eletrodo de referência (ER), um eletrodo de Ag/AgCl (KCl sat.) em ponteira de pipeta com junção polimérica microporosa (PEDROTTI *et al.*, 1996) foi usado e, como eletrodo auxiliar (EA), empregou-se uma agulha de aço inox do tipo Luer Lock. Como fonte de radiação ultravioleta (UV), o LED da Nichia[®] modelo NCSU033B ($\lambda_{\text{máx.}} = 365 \pm 5 \text{ nm}$) foi usado e operado em 0,3 A. Para alimentação do UV-LED, foi projetada e montada uma fonte de corrente controlada, ajustada a 300 mA, provida de chave FET para chaveamento externo rápido (circuito representado esquematicamente abaixo – **Fig. 23**). Sob essas condições, observou-se um irradiância de 130 mW cm^{-2} a uma distância de 1,23 mm, correspondendo à

soma das espessuras da janela de policarbonato e do espaçador. A irradiância efetiva corrigido de acordo com as perdas da janela de policarbonato era de 91 mW cm⁻², sendo 6,4 mW o valor coletado pela área de 0,07 cm² do eletrodo de ouro modificado. As medições de fluxo radiante foram realizadas com o LASER Power Meter modelo Field Mate da empresa Coherent Inc.

Fig. 23 – Diagrama esquemático do circuito da fonte de alimentação do UV-LED operado a 0,3 A. 7805: controlador de tensão operado no modo de controle de corrente; IRF 531: FET – *Field effect transistor*; UV-LED: *Ultraviolet light emitting diode*.

4.3. Construção e Disposição da Célula de Camada Delgada

A montagem bem como a disposição da célula fotoeletroquímica mantiveram-se idênticas ao último protótipo de célula desenvolvido no mestrado (BACCARO, 2013). A saber: projetou-se uma peça de acrílico como contrabloco ao eletrodo comercial MP-1302 para a montagem de uma célula de fluxo de camada delgada do tipo sanduiche. Um corte retangular foi usinado neste contrabloco para alojamento do LED UV e uma placa de policarbonato foi colada a fim de se consolidar uma janela transparente à radiação transmitida (~ 70 % de transmitância em 370 nm para 0,8 mm de espessura da janela). Orifícios para o ER de ponteira (Ag/AgCl), entrada e saída de solução também foram perfurados no bloco superior. Para delimitação do volume interno da

célula, uma junta de vedação de silicone com 0,4 mm de espessura foi utilizada como espaçador entre o bloco superior e o bloco do eletrodo comercial, os quais eram aparafusados entre si para a operação da célula. O corte retangular no espaçador delimitou um volume interno total de 55 μL , enquanto que o volume projetado acima do eletrodo era de 2,8 μL . A espessura fina conferida pelo espaçador e a distância de 1,0 cm entre a superfície do ET e a junção porosa do ER limita a condutância dentro da célula fotoeletroquímica, levando ao desdobramento de cerca de 30 mV de queda ôhmica a 10 μA de corrente usando como eletrólito de suporte KCl 0,1 mol L^{-1} (12,88 mS cm).

Fig. 24 – (a) Espectro de emissão do LED NCSU033B de $\lambda_{\text{máx}} = 370 \text{ nm}$ (0,3 A) registrado com o espectrofotômetro Ocean Optics USB 4000; (b) espectro de absorção da placa de policarbonato de 0,83 mm de espessura registrada com o espectrofotômetro HP 8452A *Diode Array* exibindo transmitância de 67% em 370 nm; (c) Diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada nos ensaios. WE – eletrodo de trabalho de ouro modificado com TiO₂; RE – eletrodo de referência de Ag/AgCl miniaturizado de ponteira; AE – eletrodo auxiliar de agulha de injeção. Espaçador de silicone com 0,4 mm de espessura. Volume projetado acima do eletrodo: 2,8 μL . UV-LED: NCSU033B operado a 0,3 A.

4.4. Caracterização do Tamanho de Partícula para o TiO₂ P25

O tamanho de partícula foi determinado pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) utilizando o Zetasizer modelo Nano ZS (LASER de 633 nm com ângulo de coleta de 175°) da Malvern®. O diâmetro hidrodinâmico foi reportado em termos da média do parâmetro *Z-average* proveniente da análise de acúmulo da função de autocorrelação gerada pelos *speckles*. Como as proporções de TiO₂ usadas nas suspensões (1-10 g L⁻¹) as tornaram muito opacas e polidispersas para a análise por DLS (PDI > 0,7), a amostra foi diluída para 40 mg L⁻¹. Essa mesma amostra diluída foi utilizada para preparar um *grid* de cobre para observação por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para tanto, uma alíquota de 5 µL foi adicionada ao *grid* (PELCO®) revestido por um filme de Formvar/Carbono, deixado para secagem ao ar e temperatura ambiente durante uma noite. As imagens apresentadas foram registradas com o microscópio JEM 2100 da Jeol®, com uma tensão de aceleração de 200 kV. Por fim, a imagem das nanocamadas de TiO₂ imobilizadas na superfície do eletrodo de ouro foram registradas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com um instrumento FESEM modelo JSM-7401-F da Jeol® com tensão de aceleração de 5 kV.

4.5. Testes de Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica conferida ao eletrodo de ouro pelo seu breve contato (~ 1 min) com uma suspensão aquosa de TiO₂ 10 g L⁻¹ ou pelo método de *drop coating* foi avaliada através do registro de cronoamperogramas e sua integração para obtenção da carga formal líquida de fotooxidação de uma solução 1,0 mmol L⁻¹ em EDTA em meio de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Os cronoamperogramas foram registrados a +0,5 V versus Ag/AgCl por 110 s,

sendo ligado o LED UV após 10 s no escuro para estabilização da corrente capacitiva e residual. O tempo total de irradiação foi de 100 s. A carga formal foi obtida pela integração das curvas i vs. t durante a irradiação de 100 s, tanto para solução de EDTA + NaNO_3 quanto para uma solução em branco contendo apenas o eletrólito de suporte NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (como apresentado na **Fig. 25**). A carga formal de fotooxidação do EDTA ($Q_{\text{liq}}^{\text{EDTA}}$) foi calculada pela subtração da carga integrada do “branco” (NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ – **Fig. 25A**) da carga total da solução de EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (**Fig. 25B**). É importante ressaltar que em nenhum experimento atingiu-se o esgotamento da quantidade de matéria total de EDTA ou seus produtos de fotooxidação incompleta no volume de solução projetado acima do eletrodo ($Q = 9,3 \text{ mC}$ para mineralização a CO_2).

Fig. 25 – Cronoamperogramas registrados a $+0,5 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl de uma solução (A) NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (branco) e (B) EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodo de ouro de $3,0 \text{ mm}$ de diâmetro modificado com TiO_2 P25 pela exposição de sua superfície por 1 min à suspensão 10 g L^{-1} . Corrente de alimentação do LED UV: $0,3 \text{ A}$. Fluxo radiante efetivo: 91 mW cm^{-2} . Carga formal líquida obtida através da subtração da carga integrada do cronoamperograma A do B: $Q_{\text{liq}}^{\text{EDTA}} (2,75 \text{ mC}) = \int i_B dt - \int i_A dt$.

4.6. Modificação do Substrato de Ouro

O eletrodo de ouro comercial utilizado (MP-1302) é fabricado embutido em um bloco de Kel-F próprio para a montagem de células de camada delgada e operações em fluxo. Antes mesmo de qualquer modificação, o eletrodo foi polido mecanicamente em alumina ($1\ \mu\text{m}$) e imerso em HClO_4 $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ para polimento eletroquímico pela ciclagem de potenciais (voltametria cíclica) entre 0 e $+1,7\ \text{V}$ vs. Ag/AgCl à $0,5\ \text{V s}^{-1}$ até a estabilização dos ciclo-voltamogramas em um sinal estável e reproduzível (~ 50 varreduras) semelhante ao apresentado (**Fig. 26**).

Fig. 26 – Voltamograma cíclico registrado a $0,5\ \text{V s}^{-1}$ em solução $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ em HClO_4 para substrato de ouro ($\varnothing = 3,0\ \text{mm}$) com superfície polida por alumina de granulometria $1\ \mu\text{m}$. Potenciais reportados vs. Ag/AgCl .

Para a modificação do eletrodo de ouro com TiO_2 P25, o material foi misturado dentro de sua própria embalagem e uma massa foi amostrada, pesada (tipicamente $100\ \text{mg}$) e, para a maioria dos experimentos, repulverizada “a seco” em um almofariz de ágata até a obtenção de um pó finamente dividido ($\sim 5\ \text{min}$). Esse pó foi disperso em água acidulada (normalmente HCl $0,1\ \text{mol L}^{-1}$). Em algumas circunstâncias de teste, a

suspensão foi sonicada em banho de ultrassom de bancada da marca Bio-Art, modelo Biowash 42 kHz e 160 W.

Para a formação do filme nanométrico de TiO_2 particulado (com cerca de 100 nm de espessura, como se verá a seguir) sobre a superfície do eletrodo, a suspensão era introduzida na célula de camada delgada com o auxílio de uma seringa e deixada em estado estacionário por até 1 min. Então a seringa era retirada e substituída por tubulação proveniente de uma bomba peristáltica propulsora (Ismatec Reglo) alimentada com água desionizada para lavagem da superfície por 1 min à $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Por fim, a água desionizada era substituída por NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na alimentação da tubulação proveniente da bomba peristáltica e o percurso todo era preenchido para início da operação.

Para obtenção de filmes mais espessos pelo método convencional de *drop coating*, a célula foi desmontada e a suspensão de TiO_2 gotejada (5 ou 8 μL , dependendo do experimento) sobre a área do eletrodo. O mesmo permaneceu 10 min sob irradiação de uma lâmpada de tungstênio de 60 W a uma distância de 20 cm para secagem. Após isso os blocos eram reaparafusados e um fluxo introduzido para enxágue com água seguido da introdução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para início dos experimentos. Para a estratégia de depósito de filme *layer by layer*, o eletrodo era modificado pela aplicação de camadas sucessivas de P25 TiO_2 , cada gota após a secagem da anterior. Afora a secagem do filme por *drop coating* com lâmpada de tungstênio, nenhum tratamento térmico (como recozimento ou sinterização) foi aplicado aos filmes de TiO_2 P25 depositados em ouro, mesmo porque o bloco de Kel-F em que o eletrodo está embutido não suporta aquecimento acima de 200°C .

4.7. Testes Envolvendo a Modelagem de Decaimento de Fotocorrente

Ensaio envolvendo o decaimento de fotocorrente em função do tempo foram realizados na célula fotoeletroquímica pelo registro de cronoamperogramas a +0,5 V vs. Ag/AgCl por 10 s, realizando-se a amostragem de corrente a cada 1 ms. O LED UV foi ligado manualmente durante os 5 s finais do registro. Os valores de fotocorrente coletados a partir do transiente de corrente (máximo) foram correlacionados com uma janela de tempo partindo de 0 s até cerca de 4,5 s. Então, usando o programa Origin 2016, funções empíricas de decaimento exponencial duplo foram propostas para correlação do conjunto amostral de dados coletados. Os parâmetros obtidos para uma média composta de três curvas foram plotados na forma de histogramas acompanhados do respectivo desvio padrão para uma única modificação do eletrodo de ouro com TiO₂ P25.

5. Resultados e Discussão

5.1. Correlação entre a Microhomogeneidade do TiO₂ P25, Tamanho de Partícula e a Atividade Fotocatalítica do Filme

O P25 é um pó rico em anatase misturado com rutilo e uma pequena quantidade de fase amorfa (BICKLEY *et al.*, 1991). Suas proporções podem variar (p. ex. 70–80 % de anatase) dependendo do lote de produção e possivelmente do ponto de amostragem dentro da própria embalagem do produto (OHTANI *et al.*, 2010). As partículas de rutilo e anatase têm sido reportadas como apresentando diâmetros de 30-40 nm e próximos a 20 nm, respectivamente (KAISER e WATTERS, 2012; BAKARDJIEVA *et al.*, 2005). Entretanto, o pó branco em sua embalagem apresenta-se de modo muito mais heterodisperso com uma vasta faixa de diâmetros (**Fig. 27a**). Algumas das maiores partículas segregadas no topo da embalagem chegam a tamanhos de ordem milimétrica, enquanto outras no fundo parecem conservar o seu tamanho original. Uma dispersão dessa mistura de partículas com vasta distribuição de tamanhos em HCl 0,1 mol L⁻¹, independentemente da massa dispersa, apresenta sedimentação visível poucos minutos após cessada a agitação e, em algumas horas, a aparência branco leitosa se altera para uma coloração pálida azulada com um sedimento branco depositado sobre o fundo do frasco (**Fig. 27d**). A repulverização do material “a seco” em almofariz de ágata mostrou-se efetiva para a redução do tamanho médio de partículas sendo que, a sua dispersão em HCl 0,1 mol L⁻¹ apresenta deposição apenas parcial após dias de repouso e a separação aparentemente completa em fases ocorre apenas por centrifugação (~ 13 000 G por 20 min).

Fig. 27 – (a) Imagem do pó comercial TiO_2 P25 (Degussa/Evonik) amostrado diretamente da embalagem; (b) imagem registrada por MET de amostra 40 mg L^{-1} de TiO_2 P25 suspenso em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada por gotejamento sobre *grid* de cobre com revestimento de Formvar/Carbônio; (c) Curva de distribuição de tamanho de partícula por intensidade registrada por DLS da suspensão de TiO_2 P25 40 mg L^{-1} em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (parâmetros: *z-average*: 106 nm; PDI: 0,246); (d) imagens de suspensões 10 g L^{-1} preparadas com TiO_2 P25 não-repulverizado (frasco da esquerda) e repulverizado (frasco da direita), recentemente preparado e agitado (figura anterior à flecha) e depois de 12 h de repouso estático sobre a bancada (figura após a flecha).

Os aglomerados milimétricos coletados diretamente da embalagem do produto (**Fig. 27a**) são formados, provavelmente, por coalescência durante o processo de envelhecimento devido à molhabilidade (WANG *et al.*, 1999) do pó quando exposto à umidade ambiente que permeia lentamente o frasco de plástico. As curvas de distribuição de tamanho de partícula para o P25 não-repulverizado disperso em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ não puderam ser registradas e avaliadas por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) devido à decantação extensiva ilustrada na **Fig. 27d** (frasco da esquerda). A radiação espalhada

pelo pequeno número de partículas suspensas não foi suficientemente alta para detecção pelo equipamento de *DLS*. Uma vez repulverizado, a distribuição de tamanho de partícula pôde ser avaliada para uma suspensão de TiO_2 P25 40 mg L^{-1} em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (**Fig. 27c**), apresentando diâmetros médios (D_m , *z-average*) de $102,9 \pm 2,9 \text{ nm}$ ($n = 3$) e $\text{PDI} = 0,246$. Essas medidas corroboram o valor de $D_m = 112 (\pm 4) \text{ nm}$ reportado para medidas de *DLS* realizadas com TiO_2 P25 da Evonik pelo *National Institute of Standards e Technology* (NIST/USA), utilizando um protocolo diferente para preparo de dispersão (KAISER e WATTERS, 2012).

Uma estratégia diferente para quebra dos aglomerados em seus agregados menores é a exposição da suspensão ao ultrassom. Para suspensões com P25 sonicadas via sonda em diferentes níveis de energia específica (de $3,0 \times 10^4$ até $5,7 \times 10^6 \text{ kJ m}^{-3}$) e tempos de exposição (de 30 a 120 min), encontraram-se valores médios de tamanho de partícula (*DLS*) entre 260 e 175 nm (MANDZY *et al.*, 2005). Em outro trabalho usando um sonicador de 750 W com 20 kHz e 40 % de amplitude aplicada em uma sonda de 3,0 mm, os autores (PAGNOUT *et al.*, 2012) encontraram um valor médio (*DLS*) de 78 nm após 30 min de exposição, apontando inclusive uma redução no PDI de 0,45 para 0,15. Todos esses valores, inclusive após repulverização (**Fig. 27c**), encontram-se distantes do tamanho médio de partícula primária de 25 nm para o P25, sugerindo a ocorrência de agregação do material em meio aquoso. Esse processo foi atribuído na literatura a fatores ocorridos durante ou após a síntese devido à elevada energia superficial das pequenas partículas primárias ($\leq 50 \text{ nm}$) (MANDZY *et al.*, 2005; PAGNOUT *et al.*, 2012), o envelhecimento do

produto e/ou algum ajuste na produção por parte de diferentes marcas ou mesmo para diferentes lotes de uma mesma marca (MANDZY *et al.*, 2005).

Uma imagem registrada por MET (**Fig. 27b**) da mesma amostra de 40 mg L⁻¹ em TiO₂ P25 (Dm = 103 nm – DLS) dispersa em HCl 0,1 mol L⁻¹ e preparada sobre um *grid* de cobre revestido com formvar/carbono apresentou uma distribuição de tamanho de partículas ainda um pouco heterodispersa, com tamanhos entre 20 e 120 nm. As menores, com formato aproximadamente esférico, apresentaram diâmetros entre 20 e 30 nm, sendo associadas respectivamente às formas anatase e rutilo (BAKARDJIEVA *et al.*, 2005; PAGNOUT *et al.*, 2012) e são compatíveis com o tamanho médio de 25 nm relatado pelo fabricante. As maiores, com formato irregular, apresentaram comprimentos entre 50 e 120 nm. Considerando que o preparo das amostras para o MET consiste no gotejamento de uma pequena alíquota da suspensão no *grid* e sua posterior secagem, não é possível inferir se essas partículas maiores amorfas já estavam presentes na suspensão (o que estaria de acordo com o DLS da **Fig. 27c**) ou se foram formadas por coalescência durante a secagem. Em todo caso, esses *clusters* de partículas também são esperados em eletrodos modificados pelo método de *drop coating*.

Os resultados de DLS e MET apresentados na **Fig. 27** confirmam a efetividade do simples procedimento de repulverização em um almofariz para a quebra das partículas maiores de TiO₂ P25, melhorando a estabilidade das suspensões preparadas em HCl 0,1 mol L⁻¹, apesar de claramente não evitar a formação de pequenos agregados (até 100 nm) na suspensão. Tão importante quanto isso é a determinação do diâmetro de partículas primárias, quer elas estejam no estado agregado ou livre, para a avaliação da aplicabilidade dos

efeitos de tamanho sobre o mecanismo de transporte de carga e confinamento quântico. Com diâmetros entre 20–30 nm (< 50 nm) e contando apenas com os níveis intrínsecos de transportadores, descarta-se a possibilidade de formação de *space-charge layer* no lado interno da partícula em uma interface TiO₂/eletrólito e, por não haver arqueamento de bandas e decaimento de potencial entre as bordas e o centro da partícula (< 50 mV), a mobilidade translacional intrapartícula dos elétrons foto gerados se dá, provavelmente, por mecanismo de difusão. Do mesmo modo que, com raios de partícula entre 10–15 nm, o confinamento quântico, mesmo em regime fraco, não é aplicável ao P25 já que o raio de Bohr do *éxciton* no TiO₂ é de cerca de 1,5 nm ($m_e^{ef.} = 5$ e $\epsilon = 130$; CAHEN *et al.*, 2001). Portanto, o *Band Gap* dos cristalitos de anatase e rutilo misturados no P25 se mantêm como 3,2 e 3,0 eV respectivamente (KAVAN *et al.*, 1996).

Assim como prognosticado pelos estudos de morfologia anteriores e a estabilidade das suspensões resultantes (**Fig. 27**), uma grande diferença é revelada ao se usar suspensões provenientes do TiO₂ repulverizado frente ao não-repulverizado para a modificação de um substrato de ouro. A atividade fotocatalítica (Q_{liq}^{EDTA}) da superfície recém modificada aumentou consideravelmente quando o material repulverizado foi empregado na síntese do filme pela exposição (1 min) da superfície à suspensão dentro da célula de fluxo (**Fig. 28a**).

Fig. 28 – Efeito da repulverização e sonicação do TiO_2 P25 na atividade fotocatalítica conferida a um eletrodo de ouro modificado. (a) Teste de repetibilidade ($n = 5$) da atividade fotocatalítica do eletrodo modificado com suspensão de P25 10 g L^{-1} em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando (A) o fotocatalisador P25 repulverizado e (B) não-repulverizado. *Inset*: micrografias do P25 seco repulverizado e não repulverizado. (b) Variação da carga líquida (Q_{liq}^{EDTA}) com o período de sonicação em banho (42 kHz e 160 W) da suspensão 10 g L^{-1} em TiO_2 P25 disperso em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para (A) o fotocatalisador repulverizado e (B) não-repulverizado. Todas as cargas líquidas foram obtidas pela integração da corrente anódica em $+0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ de EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de acordo com as condições relatadas na **Fig. 1**.

De acordo com os valores médios de Q_{liq}^{EDTA} (**Fig. 28a**), a modificação do eletrodo de ouro com a suspensão contendo P25 repulverizado apresenta mais do que o dobro (+ 131 %) da atividade fotocatalítica do eletrodo modificado com a suspensão de P25 não-repulverizado. Observou-se inclusive um aumento na repetibilidade da fotoatividade nas modificações do eletrodo de ouro com o P25 repulverizado (8 % de coeficiente de variação contra 15 %). As razões para esse aumento na atividade fotocatalítica podem ser o aumento do número de partículas imobilizadas e, conseqüentemente, no grau de recobrimento da superfície ou o aumento do número de partículas que efetivamente estabelecem contanto com a superfície do ouro para coleta dos elétrons fotogerados.

Foi reportado por Ohtani e colaboradores (OHTANI *et al.*, 2010) que os diferentes cristalitos (anatase, rutilo e forma amorfa) estão dispersos de modo heterogêneo dentro da embalagem do produto. Parte da variação da atividade fotocatalítica pode ser, portanto, atrelada a fatores como as diferenças de

reatividade dos três tipos de cristalitos, flutuações em suas proporções na pequena quantidade coletada do frasco do produto e no tamanho das partículas que varia entre nanopartículas, agregados nanométricos, aglomerados micrométricos e milimétricos. As partículas de anatase parecem ter o papel preponderante na reatividade do P25 para a oxidação de solutos orgânicos (OHTANI *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 1998), enquanto a forma amorfa é pouca efetiva (OHTANI *et al.*, 2010). Assim, o procedimento proposto de mistura e coleta de massas mais representativas do P25 seguida pela repulverização do pó parece contribuir para a repetibilidade do processo de modificação do eletrodo.

Para efeito de comparação, suspensões com 10 g L^{-1} contendo P25 repulverizado e não-repulverizado foram expostas à sonicação em banho (42 kHz e 160 W) por tempos crescentes (**Fig. 28b**), anteriormente à introdução na célula de fluxo para rápida modificação do eletrodo de ouro. Para a suspensão com material repulverizado, a elevada fotoatividade previamente constatada não foi alterada para qualquer tempo de exposição testado. Já a sonicação da suspensão com TiO_2 P25 não-repulverizado resultou em um aumento de quase 40 % na $Q_{\text{liq}}^{\text{EDTA}}$ após 5 min, 36 % inferior em relação ao material repulverizado e que permaneceu inalterado dos 5 aos 60 min de sonicação. Os resultados corroboram estudos com sonicadores do tipo sonda (MANDZY *et al.*, 2005), reportando rápida diminuição inicial nos tamanhos de partícula na suspensão, com progresso posterior negligenciável, eventualmente por reaglomeração de partículas. De fato, de acordo com os valores de $Q_{\text{liq}}^{\text{EDTA}}$ de cada suspensão e considerando que a desaglomeração e/ou ruptura das partículas é a principal causa no aumento da atividade fotocatalítica do filme

superficial de TiO_2 gerado pela repulverização seguida de sonicação, pode-se inferir que a exposição ao banho de ultrassom em 42 kHz e 160 W não é tão efetiva quanto a repulverização do material seco retirado da embalagem de P25 comercial na redução do tamanho. Sonificadores de sonda mais potentes foram evitados devido a problemas reportados na literatura com contaminações por metais provenientes da sonda oscilante (MANDZY *et al.*, 2005).

Outro parâmetro estudado foi a influência da proporção de TiO_2 repulverizado (presente na suspensão) na atividade fotocatalítica da superfície modificada resultante (**Fig. 29**).

Fig. 29 – Dependência da $Q_{\text{liq}}^{\text{EDTA}}$ da proporção de TiO_2 P25 presente na suspensão durante a modificação do eletrodo de ouro realizada de acordo com as condições apontadas na **Fig. 1**. Irradiação de EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 100 s a $+0,5 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl . A massa de P25 repulverizado foi dispersa em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os dados de $Q_{\text{liq}}^{\text{EDTA}}$ apresentam ascensão em relação à massa de TiO_2 P25 empregada na suspensão, seguindo com boa correlação uma função não linear de caráter assintótico tendendo à cerca de $2,7 \text{ C mol}^{-1}$. Pouco ganho foi observado acima de $6,0 \text{ g L}^{-1}$, região em que a repetibilidade das modificações também parece diminuir. Provavelmente com o crescimento na população de partículas, a extensão de coagulação da suspensão aumenta ou a massa imobilizada no eletrodo deixa de aumentar proporcionalmente, limitando

gradualmente os ganhos de fotoatividade em concordância com as observações feitas para a discussão de repulverização do fotocatalisador. Maiores detalhes serão tratados na discussão da **Fig. 33**. A respeito do primeiro ponto da **Fig. 29**, um valor desprezível de carga de 0,064 mC foi constatado para a irradiação UV do eletrodo de ouro polido, porém frequentemente modificado em eventos anteriores. Pela repetição do experimento com um eletrodo de ouro novo embutido em Kel-F que nunca foi exposto às suspensões de TiO_2 , a carga integrada decaiu para 0,005 mC. Uma vez que não foram encontradas partículas de TiO_2 na superfície do eletrodo polido (**Fig. 33A**), esse artefato foi atribuído à partículas residuais retidas na fissura entre as bordas do eletrodo de ouro e o bloco de Kel-F. Igualmente, a carga residual desprezível de 0,006 mC após 100 s de experimento devido à lenta eletrooxidação do EDTA (corrente no escuro) em +0,5 V vs. Ag/AgCl também não foi subtraída da **Fig. 29**.

5.2. Estabilidade Coloidal do TiO_2 P25 em Meio Ácido e sua Atividade Fotocatalítica para a Oxidação de EDTA no Eletrodo de Ouro Modificado

A atividade de íons hidrogênio, expressa pelo pH, cumpre um papel fundamental na estabilidade de suspensões de TiO_2 , uma vez que a fração de sítios carregados depende dela (BUSCH *et al.*, 1995). Como anteriormente modelado (REGAZZONI *et al.*, 1998), a hidratação da superfície recém-clivada de anatase (001) leva à hidroxilação dos sítios $>\text{V}\text{Ti}^{4+}$ na interface e $>\text{IV}\text{Ti}^{4+}$ nas bordas, formando os grupamentos anfóteros titanol ($>\text{V}\text{TiOH}$ e $>\text{IV}\text{Ti}(\text{OH})_2$) que seguem o modelo de dupla dissociação (**Eqs. 18 e 19**) (BUSCH *et al.*, 1995):

Apesar de haver certa variação na literatura, o valor de pH_{PCZ} (ponto de carga zero) do TiO_2 pode ser estimado como próximo a 6,0. Um estudo anterior baseado em cálculos teóricos computacionais aponta um valor de 6,25 (KORMANN *et al.*, 1991), considerando a especiação dos grupos anfóteros titanol em força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de outros ligantes senão a própria água. Em termos experimentais, o pH_{PCZ} foi determinado como $5,75 \pm 0.1$ em $\text{NaCl } 10^{-2}$, 10^{-3} e 10^{-4} e o pH_{PIE} (ponto isoelétrico) como $5,85 \pm 0.1$ nas mesmas concentrações salinas de NaCl (BUSCH *et al.*, 1995). Devido à considerável proximidade entre ambos os pontos, os autores concluíram que o NaCl interage apenas inespecificamente com a superfície de TiO_2 carregada (apenas forças de natureza coulombiana). Para suspensões em meio de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mesmo da ausência do Na^+ , em força iônica dez vez maior e com pH inferior, espera-se o mesmo tipo de interação do Cl^- com os grupamentos $\text{Ti}-\text{OH}_2^+$, como sugerido em outros trabalhos (WANG *et al.*, 2000). Isso parece estar de acordo com a estabilidade observada para a suspensão de TiO_2 em meio de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em comparação àquela preparada em $\text{HClO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (**Fig. 30a** e *inset*). Não há diferença entre elas quer visualmente quer nas respectivas atividades fotocatalíticas conferidas ao eletrodo de ouro. Entretanto, a suspensão de P25 $2,0 \text{ g L}^{-1}$ preparada em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ se comporta diferentemente. Uma alta velocidade de floculação é observada, com decantação em poucos minutos.

Fig. 30 – Influência do pH e do eletrólito de dispersão na carga líquida formal de fotooxidação do EDTA $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($Q_{\text{liq}}^{\text{EDTA}}$ – condições apresentadas na **Fig. 1**) em eletrodo de ouro (-) não modificado ou, nos demais casos, modificado pela exposição do mesmo por 1 min à suspensões de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 P25 repulverizado em soluções aquosas dos seguintes eletrólitos: (a) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 , HClO_4 e HCl ; (b) HCl $1,0$; $0,1$; $0,01$ e $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As imagens das suspensões sobrepostas aos histogramas foram registradas alguns minutos após o seu preparo, antecedendo a modificação. Durante as modificações, as suspensões foram todas agitadas e introduzidas na célula fotoeletroquímica.

As partículas de TiO_2 em suspensão em meio de H_2SO_4 se depositam rapidamente, mesmo com a repulverização do P25. A diferença em termos do pH de cada solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é insignificante ($1,11$; $1,04$ e $1,04$, respectivamente, para H_2SO_4 , HCl e HClO_4 (GUTZ, 2014)), mas a capacidade de adsorção de seus ânions é bastante diferente. De fato, quando comparado com o ânion Cl^- em meio ácido, HSO_4^- apresenta maior adsortividade em TiO_2 (KAZARINOV *et al.*, 1981), sendo favorecida em valores baixos de pH. Segue a sequência reportada completa: $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{HSO}_4^- < \text{H}_2\text{PO}_4^-$. A **Fig. 30a** mostra que os ácidos perclórico e clorídrico produzem suspensões de TiO_2 visualmente estáveis e apresentam performances comparáveis na modificação de substratos de ouro, enquanto os eletrodos modificados com suspensões instáveis preparadas em meio de H_2SO_4 produzem superfícies com valores de $Q_{\text{liq}}^{\text{EDTA}}$ dez vezes menores. Uma explicação razoável para isso é a blindagem mais efetiva da carga superficial positiva (induzida pelo pH) das partículas do

TiO₂ por parte dos ânions do H₂SO₄ devido à sua adsorção em maior extensão. Em contraposição ao anteriormente mencionado, alguns autores (KORMANN *et al.*, 1991; MINERO, 2014) afirmam que a presença de ânions como o Cl⁻, F⁻, CO₃²⁻ e HPO₄²⁻ induzem a formação de complexos de esfera interna na superfície do TiO₂, e explicam dessa forma o distanciamento entre o ponto de carga zero calculado teoricamente (6,25) e o determinado na prática na presença de cloreto (5,75 ± 0,1). KORMANN *et al.*, 1991 discutem que a formação do grupamento >TiCl ocorre principalmente em meio ácido (pH < 6,2) e negligenciam a reação de substituição em valores de pH maiores pelo início da desprotonação do grupamento >TiOH para >TiO⁻, havendo, por isso, a proteção da superfície à reação de substituição.

Para o caso dos resultados desta tese, o baixo pH da suspensão modificadora com HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH ~ 1) frente ao pH_{PCZ} na presença do cloreto ~ 5,5 (MINERO *et al.*, 2014) deve ser suficiente para o desenvolvimento de carga líquida positiva na superfície das partículas, levando a um desempenho semelhante de sua suspensão àquela em meio de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Ânions polivalentes, como o fosfato (PO₄³⁻) adsorvem muito fortemente com a superfície do TiO₂, chegando a apresentar constantes de ligação Langmuir semelhantes à ligantes orgânicos bidentados, como o oxalato (C₂O₄²⁻). Tanto que, em meio de PO₄³⁻ a extensão de substituição é tamanha que o valor de ponto de carga zero do TiO₂ cai para 2,0. Possivelmente, observadas as devidas diferenças, os íons sulfato apresentam comportamento semelhante, mas em meio de H₂SO₄, o ânion em solução encontra-se predominantemente na forma de HSO₄⁻. Infelizmente não foram encontrados dados na literatura

que elucidem o mecanismo de adsorção, que até pode eventualmente envolver a perda de um próton e a interação direta da forma SO_4^{2-} .

A estabilidade do sistema coloidal envolvendo TiO_2 pode ser compreendida de acordo com o modelo teórico DLVO (Deyaguin-Landau-Verwey-Overbeek; TADROS, 2007). Ele considera que a interação interpartícula ocorre pelo equilíbrio das forças de atração de van der Waals e repulsão da dupla camada elétrica. As forças atrativas de van der Waals são a interação dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e a dispersão de London. Como as partículas são um arranjo de átomos relativamente grande, não se observa momento de dipolo líquido e nem polarização e, portanto, pode-se considerar apenas a contribuição das dispersões de London na componente de energia (G_a) que compõe a força de atração. A dispersão de London é uma interação originária das flutuações de carga dentro dos átomos e/ou moléculas associado ao movimento dos seus elétrons. Apresenta natureza de longa distância, apesar de sua energia ser amplamente maximizada em pequenas distâncias de separação. As forças de repulsão interpartícula são causadas pela sobreposição parcial das respectivas duplas camadas elétricas. O carregamento superficial no TiO_2 em meio ácido é dado pela protonação dos grupamentos titanol ($>\text{TiOH}/>\text{TiOH}_2^+$) que, somado a carga de íons adsorvidos na superfície, consolida um potencial interfacial que decai linearmente até o plano que compreende o centro dos contraíons especificamente adsorvidos (zona compacta) e aproximadamente exponencialmente até atingir zero na interface com o seio da solução (zona difusa). A extensão da dupla camada (zonas compacta + difusa) é dada pelo recíproco do parâmetro de Debye-Hückel que é inversamente proporcional à raiz quadrada do número de íons do

eletrólito no seio da solução (α [eletrólito]) e à valência dos íons. Assim, quanto maior a concentração do eletrólito ou a valência dos seus íons, menor é a espessura da dupla camada, que nessa circunstância decai seu potencial em distâncias muito mais próximas da interface, onde a força de atração de van de Waals passa a ser predominante e o sistema tem sua estabilidade comprometida. A partir daí, a velocidade de floculação depende da barreira energética do processo, que é determinada pela curva resultante da somatória das energias de atração e repulsão do sistema. Para estudos de abordagem mais teórica sobre o assunto, experimentos para análise de potencial zeta desenvolvido na dupla camada elétrica podem ser interessantes, ainda que aqui fujam bastante do propósito prático de modificação do eletrodo.

A respeito do efeito do pH nas suspensões aquosas de TiO_2 (**Fig. 30b**), pouca variação visual foi constatada para valores de pH 1, 2 ou 3, enquanto que para pH próximo a 0 a floculação ocorre em poucos minutos. Alguns autores reportaram na literatura que em pH = 3 as partículas desenvolvem uma carga superficial suficientemente grande para evitar a agregação (MANDZY *et al.*, 2005) ($\text{pH } 3 \ll \text{pH}_{\text{PIE}} \approx 6$). Contudo, a atividade fotocatalítica do eletrodo modificado com TiO_2 P25 é claramente dependente do pH (e pCl) do meio em que as partículas se encontram dispersas, sendo em pH = 1 o meio mais favorecido com ganhos de 30 % em comparação com modificações em pH por volta de 0 ou 2 e mais de 230 % em relação ao pH = 3 (**Fig. 30b**). Em razão à baixa estabilidade da suspensão em HCl com pH = 0, um valor muito mais baixo de $Q_{\text{liq}}^{\text{EDTA}}$ era esperado, em analogia à atividade 7,4 vezes menor do eletrodo modificado com a suspensão instável em meio de H_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ (**Fig. 30a vs. 30b**), indicando a influencia da adsorção do ânion além do pH. A

maior efetividade da modificação obtida para suspensões em pH = 1 pode ser relacionada com o modelo sítio de dissociação - sítio de ligação para superfícies de óxidos metálicos (BUSCH *et al.*, 1995). A protonação dos grupamentos titanol da superfície das partículas ocorre seguido pelo pareamento de íons Cl^- :

Em pH = 1 provavelmente todos os grupamentos $>\text{TiOH}$ (Eq. 20) encontram-se protonados e um aumento na atividade de H^+ não irá aumentar a carga superficial das partículas. Na verdade, o oposto pode ser observado uma vez que, ao utilizar HCl, o aumento da atividade de cloreto, pode acarretar no aumento do pareamento superficial (Eq. 21) em pH baixo, blindando a carga superficial positiva dos grupamentos titanol e reduzindo a estabilidade do sistema coloidal. Essa explicação encontra-se de acordo com a hipótese da interação inespecífica do cloreto com a superfície do TiO_2 , de modo a explicitar a amenização da repulsão interpartícula a partir da sua interação coulombiana com TiOH_2^+ . Caso se considere o processo de formação de complexos de esfera interna, a Eq. 21 deve ser substituída pela Eq. 22:

O aumento da atividade de Cl^- em meio ácido não apenas blinda a carga positiva dos grupamentos TiOH_2^+ , mas também é capaz de amortizar a carga interfacial desenvolvida, podendo inclusive cumprir papel de ligante de ponte no processo de agregação das partículas. O que realmente se pode inferir com relativa segurança é que, no intervalo entre 0,1 e 1,0 mol L^{-1} de HCl para

suspensões $2,0 \text{ g L}^{-1}$ em P25, se observa a protonação completa dos grupamentos $>\text{TiOH}$ e os íons cloreto apresentam papel de blindagem da carga interfacial por mecanismo de substituição ou pareamento.

De qualquer forma, com relação à modificação de eletrodos de ouro com TiO_2 P25, a suspensão de TiO_2 em HCl com pH 1 ofereceu o melhor meio sob os termos discutidos, apesar da indubitável similaridade visual entre as suspensões em pH 1, 2 ou 3.

5.3. Modificação de Eletrodos de Ouro com TiO_2 P25 pelo Método *Drop Coating*

Após a breve caracterização do material P25, o estudo do meio dispersante mais adequado para preparo da sua suspensão e um breve estudo sobre alguns parâmetros simples na modificação dos eletrodos de ouro por seu breve contato com esta suspensão, a estratégia de imobilização por *drop coating* foi testada a fim de verificar a atividade fotocatalítica concedida ao eletrodo e o possível detrimento na sua resposta eletroquímica (**Fig. 31**).

Igualmente à **Fig. 29**, que correlaciona os mesmos parâmetros, a **Fig. 31a** apresenta um crescimento assintótico da carga formal de oxidação em função proporção de TiO_2 P25 utilizada no preparo da suspensão modificadora gotejada no eletrodo de ouro. Novamente, maiores explicações acerca disso serão apresentadas na discussão da **Fig. 33**. Ante a tendência da função e a queda de repetibilidade dos resultados a partir de 2 g L^{-1} , não permitindo inferir sobre ganhos consideráveis de carga fotooxidada pelo aumento da proporção de P25 na suspensão, esse valor foi selecionado como o mais apropriado para a modificação por *drop coating*. Em termos experimentais práticos, ao aumentar a massa de TiO_2 dispersa, a secagem do filme gotejado leva à

formação de partículas grandes, da ordem de décimos a unidades de mm, que se desprendem facilmente do filme, seja com jatos de água por pisseta ou por vazões baixas de operação do fluxo por bomba peristáltica ($\sim 0,5 \text{ mL min}^{-1}$).

Fig. 31 – Avaliação da modificação de eletrodo de ouro com TiO₂ por *drop coating*. (a) Curvas correlacionando o aumento da proporção de P25 TiO₂ na suspensão modificadora com a carga formal de fotooxidação (condições descritas na **Fig. 25**) observadas no eletrodo de ouro modificado por uma gota de 8 μL . A – carga formal para branco NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹; B – carga formal líquida para EDTA 1,0 mmol L⁻¹ resultante da subtração de A de C ($B = C - A$); C – carga formal para NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ + EDTA 1,0 mmol L⁻¹. (b) Registros de voltamogramas cíclicos obtidos em $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ com: A e D – eletrodo polido; B e C – eletrodo modificado por *drop coating* com suspensão 2,0 g L⁻¹ em P25; A e B – somente eletrólito KCl 0,1 mol L⁻¹; C e D – solução de Fe(CN)₆³⁻ 1,0 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ *coating*.

Ao testar a atividade fotocatalítica do filme contendo essas partículas macroscópicas, observa-se grande variação nos valores de carga formal líquida de fotooxidação do EDTA 1,0 mmol L⁻¹ representada pelo elevado valor de desvio padrão. Sugere-se que os eventos de desconstrução do filme causados pelo bombeamento de solução através da célula durante renovação do eletrólito seja o principal motivo desta baixa repetibilidade de medidas.

Para a melhor proporção sugerida de 2,0 g L⁻¹, testou-se a resposta eletroquímica para o sistema Fe(CN)₆³⁻ 1,0 mmol L⁻¹ em meio de KCl 0,1 mol L⁻¹ (**Fig. 31b**). Os experimentos em branco de KCl 0,1 mol L⁻¹ (curvas A e B) sugerem valores de área ativa compatíveis entre o eletrodo polido e

modificado, ou seja, pequena variação de área do substrato antes e após o procedimento de depósito do P25 TiO₂. Ao verificar ambas as respostas eletroquímicas para o ferricianeto, pouca alteração foi encontrada entre a diferença de potencial de pico anódico e catódico, utilizado aqui como um dos critérios para teste de reversibilidade. Com o eletrodo polido, encontrou-se o valor de 78 mV, enquanto ao eletrodo modificado apresentou 88 mV entre os picos (já aplicada correção de deslocamento de potencial causado pela geometria da camada delgada da célula, como explicado em **materiais e métodos seção 3.3**). Esses valores são relativamente distantes daquele previsto teoricamente para um par redox reversível a 25 °C (59,16 mV/e⁻), mas comparáveis a outros reportados na literatura para eletrodos de ouro (CARVALHAL *et al.*, 2005).

Ainda para a melhor proporção encontrada de 2,0 g L⁻¹ de TiO₂, testou-se a estratégia de modificação *layer by layer*, pela qual múltiplas camadas são aplicadas e secadas sucessivamente sobre o substrato (**Fig. 32**).

Aparentemente, de acordo com os dados da **Fig. 32**, a aplicação de até três demãos da suspensão 2,0 g L⁻¹ de TiO₂ introduz ganhos de cerca de 50 % na carga formal líquida de oxidação do EDTA 1,0 mmol L⁻¹. A reprodutibilidade da atividade fotocatalítica é, novamente, comprometida pela formação de aglomerados “gigantes” de TiO₂ a partir da aplicação da quarta camada, não sendo possível avaliar a eficiência de modificação.

Fig. 32 – Ensaio correlacionando a carga formal de fotooxidação (condições descritas na **Fig. 25**) em eletrodos modificados por estratégia *layer by layer*, pela qual camadas de TiO_2 P25 são aplicadas por gotejamento ($8 \mu\text{L}$) em sobreposição após a secagem da antecessora, em progressivas demãos. Cargas obtidas para: A – solução branco de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; B – subtração da carga A de C, obtendo carga líquida de oxidação do EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; C – solução de EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Sugere-se, a partir destes ensaios, o limite de três camadas para a aplicação de *drop coating* usando o produto P25 disperso em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção 2 g L^{-1} de TiO_2 repulverizado. A aplicação de uma única camada de suspensão com $6,0 \text{ g L}^{-1}$ de P25 visando abreviar o tempo de secagem, trás resultados inferiores em termos de repetibilidade e atividade fotocatalítica. Possíveis causas são: o maior diâmetro médio de partículas dispersas, induzindo, durante processo de secagem, à formação de partículas milimétricas que não possuem estabilidade mecânica; e a secagem única de toda a massa aplicada, sendo perdido o benefício do preenchimento de fraturas e lacuna em camadas subjacentes, inerente à aplicação *layer by layer*.

5.4. Comparação Nanoestrutural de Eletrodos de Ouro Modificados com Nanocamada ou Microcamada de TiO_2 P25

A técnica de espalhamento dinâmico de luz (*DLS*) foi aplicada para tentar checar o tamanho médio de partícula em suspensão para as suspensões

de 1,0 até 10 g L⁻¹, porém sem sucesso devido à elevada polidispersividade e o caráter polimodal das amostras. O que pôde ser inferido foi a presença de três grupos de tamanhos de larga distribuição: próximo a 100 nm (provavelmente os menores agregados de P25 anteriormente vistos na **Fig. 27C**), entre 100 nm e 1 µm e as partículas maiores com tamanhos acima de 1 µm (dados não apresentados). Para o procedimento de modificação de eletrodo por *drop coating*, todo o TiO₂ particulado presente na alíquota de 5 µL é indiscriminadamente transferido à superfície do substrato e, pela volatilização do meio aquoso ou solvente, o filme é formado. Entretanto, para a estratégia de 1 min de exposição do substrato à suspensão de 10 g L⁻¹, não é possível prever o tamanho de partículas predominante no filme. Portanto, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada (**Fig. 33**) para observar a real morfologia das partículas imobilizadas e envolvidas na atividade fotocatalítica em cada caso.

Como esperado, a superfície do eletrodo não modificado polido (**Fig. 33** coluna **A**) não apresenta mais do que riscos de polimento e alguns pontos escuros ($\varnothing \approx 0,2 \mu\text{m}$) que podem representar buracos ou bolhas no ouro. O espectro de EDS apresenta, além de ouro, traços de flúor e carbono (possivelmente proveniente do Kel-F em que o eletrodo se encontra embutido). Provavelmente devido à já mencionada retenção de partículas de TiO₂ na fissura entre a borda do eletrodo e o bloco Kel-F, os cronoamperogramas apresentam um transiente anódico residual detectável ($\approx 1 \mu\text{A}$) ao ativar o LED UV, independentemente da presença de EDTA no eletrólito NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹, mas, em EDTA 1,0 mmol L⁻¹ observa-se o incremento baixo (mas mensurável) de 0,06 mC na carga total integrada.

Fig. 33 – Imagens de MEV, espectros de EDS da superfície dos eletrodos e cronoamperogramas da oxidação fotocatalítica do EDTA (condições reportadas na **Fig. 25**) para: (A) eletrodo de ouro polido e não modificado. (B) Eletrodo de ouro modificado com TiO_2 P25 pelo método de contato (idêntico a **Fig. 25**) e (C) eletrodo de ouro modificado pela estratégia de *drop coating*.

O primeiro caso de imobilização de TiO_2 P25 observado por MEV e EDS (**Fig. 33** coluna **B**) é o de modificação por breve contato (1 min). O filme formado é heterodisperso e muito fino (aparentemente composto, em média, por cerca de duas ou três camadas de partículas empilhadas) ainda com certa exposição do substrato de ouro. Em concordância com a **Fig. 27b**, a grande maioria das partículas apresenta diâmetros entre 20 ou 30 nm, especialmente aquelas mais próximas à interface com o ouro, formando um leito de partículas primárias. Alguns poucos agregados são observados depositados sobre esse leito de partículas primárias, apresentando geometria aproximadamente esférica (com distorções) e tamanho que raramente excede 100 nm;

observação atenta das imagens permite discernir partículas primárias constituintes (de 20 a 30 nm). É inevitável a comparação dessas partículas observadas com o valor médio de 103 nm obtido por *DLS* (**Fig. 27c**). Sua deposição pode ocorrer diretamente da suspensão, apesar de que a aglomeração/peptização de nanopartículas não deve ser totalmente excluída da questão. Partículas com diâmetros de escala micrométrica foram observadas em suspensão, mas não foram encontradas durante a exploração detalhada do filme de TiO_2 por MEV. O espectro de EDS desta superfície modificada revela dois picos da emissão característica do titânio, com ainda enorme predominância das linhas de emissão do ouro, o que é consistente com a espessura nanométrica do filme, uma vez que os sinais de raio-X são tipicamente de profundidades de penetração na amostra entre 0,5 e 3 μm (NANOLAB TECHNOLOGIES, 2016).

Uma vez que o agregados maiores não foram encontrados no filme por MEV (**Fig. 33B**), um fator que pode contribuir ao caráter assintótico da $Q_{\text{liq}}^{\text{EDTA}}$ na curva da **Fig. 29** é realmente o aumento da aglomeração de TiO_2 em suspensão com a elevação de sua proporção em g L^{-1} , assim, restringindo a disponibilidade de partículas menores (< 100 nm), que são as efetivamente imobilizadas. Outros fatores que induzem a esse comportamento são aqueles atrelados ao empilhamento de partículas. A extinção da radiação no filme segue a função de decaimento exponencial simples:

$$I = I_0 \exp(-\alpha L_{\text{opt}}) \text{ (Eq. 23)}$$

Onde I e I_0 são as intensidades luminosas resultantes e incidentes, respectivamente, L_{opt} é a distância de penetração e α é o recíproco do caminho de absorção (coeficiente de absorção). Ao empilhar partículas, mesmo

considerando hipoteticamente aquelas com mesmo tamanho e reatividade, a intensidade luminosa vai sendo reduzida exponencialmente ao longo do filme, de modo que a contribuição de cada camada em isolado ao número de transportadores, mesmo em uma condição ideal como a descrita, já não seria igual e representaria a quebra da relação linear entre as variáveis Q_{liq}^{EDTA} e proporção da massa de TiO_2 . Portanto, para partículas de tamanhos, naturezas de cristalito (anatase, rutilo e amorfa) e reatividades diferentes empilhadas em filmes nanométricos (~ 100 nm), a curva resultante é aquela vista na **Fig. 29**. Outros fatores relacionados ao empilhamento que provavelmente contribuem para o caráter assintótico da curva são a restrição de acesso das moléculas de EDTA à população de h^+ nas camadas mais profundas do filme e o mau contato elétrico das partículas mais externas, acentuando perdas por resistência. A recombinação h^+/e^- intrapartícula e a captura dos elétrons por aceptores do eletrólito durante transporte de carga interfacial são, finalmente, prováveis contribuintes adicionais para o comportamento observado. É importante salientar que, afora as perdas por aglomeração de partículas durante o processo de formação do filme nanoparticulado, todos os outros fatores limitantes podem ser minimizados por se operar com filmes nanométricos finos, assim como será discutido na comparação mais adiante nesse tópico.

O segundo tipo de modificação apresentado (**Fig. 33** coluna **C**), por *drop coating*, forma um filme denso e liso em algumas regiões com uma faixa de tamanhos de partículas micrométricas. O espectro de EDS mostra picos intensos originários do titânio (centenas de vezes maiores do que na modificação anterior) e nenhum pico de emissão do ouro, permitindo a

interpretação de que esse segundo caso de filme apresenta espessura de, no mínimo, alguns micrometros, suficiente para blindar o ouro dos elétrons provenientes do canhão *FEG* na coluna do MEV ou absorver os raios-x do substrato antes de deixar a amostra. Essa constatação está de acordo com a espessura de 2,0 μm estimada por cálculo baseado num valor reportado de densidade do P25 de 3,7 g cm^{-3} (ABRAHAM e HESKETH, 2000).

A grande diferença morfológica e de espessura dos filmes traz distinção pouco expressiva nas cargas líquidas de oxidação de EDTA 1,0 mmol L^{-1} em NaNO_3 0,1 mol L^{-1} (**Fig. 33** colunas **B** e **C**). Apenas 1,5 vezes mais elétrons foram drenados para o anodo de ouro em 100 s de irradiação da interface modificada por *drop coating* em comparação ao filme nanométrico sintetizado por breve contado. À primeira vista, um ganho muito maior seria esperado baseado na cobertura mais densa e espessa proporcionada e no longo caminho óptico para absorção da radiação UV, considerando a penetrabilidade próxima a 1 μm em 370 nm (p. ex. 0,78 μm em 348 nm (CHOI *et al.*, 2000)). Para o filme nanométrico, é razoável supor que todas as nanopartículas se encontram iluminadas de forma relativamente uniforme pelo UV-LED de 370 nm e apresentam transportadores de carga fotogerados em toda a sua extensão. De acordo com a **Eq. 23** e a suposição de recíproco do caminho óptico (α) de 1,0 10^6 m^{-1} , atenua-se a radiação a apenas cerca de 80 % da inicialmente incidente ao atravessar a espessura de aproximadamente 100 nm. Já para o filme micrométrico, a penetrabilidade da radiação (decaimento a 0,1 I_0) alcança somente metade da espessura do filme de 2,0 μm . Como a irradiação incide frontalmente em eixo normal ao eletrodo modificado, decorre que as partículas adjacentes ao substrato de ouro encontram-se praticamente

no escuro. Portanto, condições diferentes de transporte de elétrons através do filme podem estar entre os fatores que justificam o pequeno aumento da carga formal líquida de oxidação interfacial do EDTA para um aumento de até 20 vezes na espessura de filme semiconductor irradiado.

Em linhas gerais, a difusão é o principal mecanismo considerado para o fenômeno de transporte de carga em ambos os filmes descritos, uma vez que as partículas coloidais não dopadas que constituem o filme não sustentam a formação da chamada *space-charge layer* e, conseqüentemente, nem a separação espacial do par h^+/e^- causado pelo campo elétrico resultante (HAGFELDTT e GRÄTZEL, 1995). Como o nível de Fermi se encontra aproximadamente no meio do *Band Gap*, ambas as bandas estão praticamente vazias de níveis que permitam transporte de carga e a condutividade do filme é dependente dos elétrons e lacunas fotogeradas. Igualmente, como caracterizado por MET na **seção 4.1 (Fig. 27b)**, as partículas primárias que constituem o produto P25 apresentam diâmetros no intervalo entre 20 e 30 nm, muito maiores do que os limites definidos para quantização de tamanhos ($d_{QD} \leq 6$ nm) para que a função de onda dos elétrons e lacunas se espalhe por todo o *cluster* do semiconductor (HODES *et al.*, 1992; HAGFELDTT e GRÄTZEL, 1995). Portanto, os transportadores devem difundir através das partículas, o que torna as lacunas transportadores transeuntes intrapartícula, com maior probabilidade de recombinação com os elétrons sendo transportados intra e interpartícula até o substrato de ouro.

Ao considerar o modelo de filme nanocristalino poroso descrito por (HODES *et al.*, 1992) que faz uso do modelo de junção camada de semiconductor nanocristalino/eletrólito descrito por (HODES *et al.*, 1987), há três

mecanismos de perda de transportadores fotogerados durante o transporte: perda por resistência, perda por recombinação direta, que no caso dos filmes descritos tem maior probabilidade de ocorrer já que as lacunas não estão confinadas nas interfaces como em *Quantum Dots* (espalhamento de sua função de onda + reação rápida com doadores no eletrólito); e perda por recombinação indireta, em que os elétrons são injetados em espécies aceptoras do eletrólito (neste caso, principalmente O_2).

Conhecendo esses fatores, é simples entender a maior perda de elétrons durante o seu transporte no filme micrométrico em relação ao filme nanométrico. Os elétrons nesses filmes mais espessos trafegam por um número muito maior de partículas até atingir o substrato, estando expostos inevitavelmente à probabilidade muito maior de encontrar-se com lacunas em trânsito dentro de suas partículas de origem, provocando recombinação direta, ou de percorrer interfaces, ficando mais sujeitos à recombinação indireta mediante redução de oxigênio molecular adsorvido em sítios das superfícies das partículas. Quanto às perdas convencionais por resistência ôhmica, a elevada quantidade de partículas não iluminadas na interface do eletrodo cria uma região de resistência maior, que limita ainda mais a coleta dos elétrons pelo ouro, tornando o valor de carga integrado a partir do cronoamperograma da **Fig. 33 coluna C** baixo, se considerado o aumento de uma ordem de grandeza aproximadamente no número de moléculas de TiO_2 e do caminho óptico do filme nanométrico ao micrométrico. Aparentemente, uma boa medida para a espessura do filme seria algo próximo à penetrabilidade da radiação proveniente da fonte UV utilizada ($\sim 1 \mu m$ para 370 nm) ou metade dela, já que

a radiação refletida pela superfície do ouro ainda pode ser aproveitada para a separação de cargas no TiO_2 .

Quanto ao tempo de trânsito dos elétrons em cada caso, ao considerar um modelo simples de movimento aleatório (*random walk*) (HAGFELDTT e GRÄTZEL, 1995), a média do tempo de trânsito para transportadores de carga em uma simples partícula de TiO_2 entre 20 e 30 nm é baixo: entre 5 e 11 ps, resultando no máximo em 30 ps para a coleta dos elétrons no substrato de ouro a partir da camada mais externa de um filme contendo sobreposição de camada tripla de nanopartículas constituintes do filme nanométrico (intervalo de transferência interpartícula e entre partícula-metal desconsiderado). Se o diâmetro micrométrico das partículas secundárias apresentadas na **Fig. 33C** é utilizado para efeito de cálculo, o tempo de trânsito se torna longo, da ordem de ns. Caso o diâmetro das partículas primárias seja utilizado no cálculo, a diferença entre os tempos de trânsito no filme se torna um múltiplo da razão das espessuras, ou seja, cerca de 20x maior no filme micrométrico.

Em todo o caso, ambos os métodos de modificação de eletrodos são duráveis, simples e rápidos, principalmente por não requererem nenhum tratamento térmico moroso. Possivelmente, valores de atividade fotocatalítica superiores podem ser esperados para filmes sinterizados, recozidos ou calcinados, uma vez que, com a maior coesão, eventualmente haverá redução de recombinações e^-/h^+ internas devido ao aumento da mobilidade desses transportadores no filme (redução nos tempos de transição interpartícula). Para efeito de comparação com eletrodos modificados com TiO_2 e calcinados, em um trabalho usando exatamente o mesmo modelo de LED UV (ZHANG *et al.*, 2009), foram reportados valores próximos a 50 μA de fotocorrente inicial

(imediatamente após ativação do LED UV) para solução de hidrogenoftalato de potássio $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, com eletrodo de área $0,2 \text{ cm}^2$ sob $9,0 \text{ mW cm}^{-2}$ de fluxo radiante. Essa corrente de pico é inferior àquela apresentada na **Fig. 33**, apesar dessa comparação não ser exatamente apropriada, porque com EDTA na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ o processo fotocatalítico global está sob controle cinético, como discutido mais adiante. O EDTA em pH 4,5 tende a perder um ou mais grupamentos acetil, formando CO_2 e formaldeído em sua maioria (HCHO na presença de O_2 dissolvido) (YANG e DAVIS, 2000). Essas reações e as subsequentes, mesmo na mesma concentração equivalente (normalização da demanda de lacunas por $\text{ne}^- \times \text{C}$), apresentam suas próprias constantes cinéticas limitadas por implicações estéricas do soluto orgânico com os sítios de $\sqrt{\text{Ti}}^{4+}$ (REGAZZONI *et al.*, 1998). Outro fator importante seria conhecer o tempo de amostragem de corrente de cada cronoamperograma, vez que a corrente de pico amostrada pode apresentar variação dependendo do tempo que a corrente foi medida em relação ao t_0 de ativação do LED. Não obstante, a atividade fotocatalítica de ambas as modificações descritas é satisfatória para a maioria das aplicações fotoquímicas em células de baixo volume, como de camada delgada ($\leq 0,1 \text{ mm}$ de espessura) e microfluídica (p. ex. $0,18 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura (DANIEL e GUTZ, 2007)), usando o eletrodo de área geométrica de $0,07 \text{ cm}^2$ e fonte de LED UV (370 nm) com fluxo radiante de $6,4 \text{ mW}$.

Quando aplicações eletroquímicas do eletrodo de ouro modificado com TiO_2 em um contexto mais amplo são intencionadas, como investigações fotocatalíticas envolvendo etapa voltamétrica convencional, o filme nanométrico é sem dúvida o mais interessante, uma vez que causa muito menos

perturbações ao comportamento esperado do eletrodo de ouro polido (**Fig. 34**) ao custo de fotoatividade apenas 33 % menor.

Fig. 34 – Voltamogramas cíclicos (25 mV s^{-1} no escuro) de solução de (a) KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodos de trabalho: (A) eletrodo de ouro polido, (B) eletrodo de ouro modificado com filme nanométrico de TiO_2 e (C) eletrodo de ouro modificado com filme micrométrico de TiO_2 obtido por *drop coating* de uma camada depositada a partir de $5,0 \text{ }\mu\text{L}$ de suspensão 10 g L^{-1} de TiO_2 P25 em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A corrente residual medida para o eletrólito KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no escuro é muito maior para o eletrodo modificado com o filme de TiO_2 micrométrico (**Fig. 32a**). Provavelmente, isso se deve à elevada corrente capacitiva decorrente da área maior do filme espesso (LIU *et al.*, 2004). Correntes residuais registradas com o eletrodo modificado pelo filme nanométrico são apenas um pouco maiores do que aquelas vistas com o eletrodo polido não modificado, uma evidência de sua similaridade em termos de área. A presença do filme de TiO_2 nanométrico, no escuro, é também pouco notável no voltamograma do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (**Fig. 34b**) enquanto que o filme micrométrico distorce as ondas voltamétricas, não apenas, mas, principalmente, pelo deslocamento do pico anódico a um potencial mais positivo. As separações entre os picos anódico e catódico foram de 110, 130 e 160 mV, respectivamente, para o eletrodo não modificado (polido), eletrodo modificado com a nanocamada e eletrodo com a microcamada de TiO_2 . Após a correção da queda ôhmica não-

compensada devido à geometria interna da célula (para mais detalhes veja a **seção 3.3**), a distância de separação interpico encontra-se próxima de 100 mV para o eletrodo polido, mais uma vez um valor elevado em comparação ao teórico para um par redox reversível à 25 °C (59,16 mV/e⁻), mas ainda comparável a outros valores reportados na literatura (CARVALHAL *et al.*, 2005).

Em suma, o eletrodo de ouro modificado com o filme nanométrico de TiO₂ P25 por um procedimento muito simples e rápido preserva boa parte das características do substrato original como a área efetiva, o controle interfacial de potencial, a capacidade de transferência de carga e a reversibilidade do sistema modelo ferro-/ferricianeto, enquanto ainda apresenta uma atividade fotocatalítica consideravelmente alta, ao menos no que diz respeito à fotooxidação do sistema modelo EDTA.

5.5. O Papel do Eletrólito de Suporte em Ensaios Fotoeletroquímicos Envolvendo TiO₂ P25

O eletrólito de suporte é uma espécie adicionada em excesso em relação à espécie eletroativa em estudo para conferir à interface eletroquímica uma série de propriedades relacionadas à manutenção da força iônica alta, simplificando a análise dos resultados obtidos nos ensaios. Ele pode ser considerado detentor de múltiplas funções, como: a manutenção dos coeficientes de atividade e difusão das espécies eletroativas, anulação prática do seu número de transporte, redução da espessura da dupla camada elétrica, manutenção da viscosidade da solução eletrolisada, aumento da condutividade do meio, controle de estabilidade de complexos formados pela manutenção do número médio de ligantes formados e alterações particulares na cinética de

processos eletródicos diversos (AGOSTINHO *et al.*, 2004). A seleção de um eletrólito de suporte adequado aos propósitos experimentais denota a escolha de uma espécie com estabilidade química e eletroquímica, não sendo observada reação com outros componentes da solução e nem processos de natureza faradáica com a interface em toda a extensão de potencial em estudo. Infelizmente, em se tratando do TiO_2 e o poder oxidante relativo às suas lacunas fotogeradas, é praticamente impossível atender ao último requisito, de modo que as lacunas irão reagir tanto com a água, como com os ânions do eletrólito de suporte em uma faixa de pH abaixo do ponto de carga zero do TiO_2 . Nesse contexto, deve-se optar por eletrólitos com ânions que interajam pouco com a superfície, de modo a não competir com os compostos orgânicos pelos sítios ativos de oxidação do fotocatalisador.

Uma vez que, na ausência de procedimentos adicionais extra fabricação, os filmes de TiO_2 P25 são constituídos por nanopartículas não dopadas, o eletrodo nunca abandona a condição de potencial de banda plana, sendo que a aplicação de potencial apenas serve para coleta dos elétrons injetados na interface. Deste modo, a etapa limitante que governa o processo de captura das lacunas é a responsável por controlar a condutividade do filme sob um fluxo radiante constante (como discutido mais adiante). A fotocorrente medida em condições de aplicação de potencial suficientemente alto e abundância de doadores na interface se relaciona à taxa de injeção de elétrons em diferentes sítios das partículas, refletindo sua cinética. Nessa circunstância e de acordo com o decaimento de fotocorrente evidenciado em registros de cronoamperogramas, aferiu-se que o eletrólito de suporte apresenta clara influência sobre a dinâmica das fotolacunas (**Fig. 35**).

Fig. 35 – (a) Curvas de decaimento de fotocorrente registradas durante execução de cronoamperogramas a +0,5 V vs. Ag/AgCl por 5 s com amostragem de corrente a cada 1,0 ms, em soluções dos ácidos nítrico, perclórico, clorídrico, sulfúrico e fosfórico na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Função de decaimento exponencial duplo foi ajustada a cada curva (tolerado coeficiente de correlação $R^2 > 0,9$ para composição da triplicata de curvas) originando os parâmetros: (b) iph_0^{total} – fotocorrente total inicial; (c) i_0 – componente constante da função atrelada à oxidação da água; (d) A_1 – fator pré-exponencial correlacionado à fotocorrente inicial de oxidação em sítio de cinética rápida; (e) A_2 – fator pré-exponencial correlacionado à fotocorrente inicial de oxidação em sítio de cinética lenta; (f) k_1 – constante de decaimento exponencial recíproca do tempo para o sítio de cinética rápida; (g) k_2 – constante de decaimento exponencial recíproca do tempo para o sítio de cinética lenta.

A função de decaimento exponencial duplo apresentado na **Fig. 35** mostra bom ajuste para descrição do decaimento da fotocorrente em função do tempo, o que está de acordo com trabalho reportado aplicando o modelo para reações de orgânicos na interface do TiO₂ (JIANG *et al.*, 2007). O parâmetro i_0

descreve processos que ocorrem constantemente ao longo do tempo, correspondendo, de acordo com os mesmos autores, majoritariamente à contribuição da fotooxidação da água dada, a maior disponibilidade dela como solvente na interface. A existência de duas componentes exponenciais sugere dois tipos de sítios de coordenação na superfície com velocidades de reação diferentes entre si. O primeiro deles apresenta valores de constante exponencial cerca de dez vezes maior do que o segundo ($k_1 > k_2$), sendo feita a distinção nominal entre eles como sítio de cinética rápida e lenta. Os eletrólitos foram testados em meio ácido, abaixo do pK_{a1} (2,4) dos grupamentos titanol da superfície, levando a uma especiação do tipo $Ti(OH_2^+)(OH)$ à hidroxila linear e ao oxigênio de ponte, respectivamente, e a uma configuração de *trap* raso à lacuna $[Ti(OH_2^+)(O^*) \leftrightarrow Ti(OH_2^+)(O^*)]_{trap}$, que confere a ela boa dinâmica reativa além de limitar pouco o seu poder oxidante frente ao potencial previsto para a banda de valência.

Utilizando a corrente inicial total (**Fig. 35b**) como um primeiro parâmetro importante de avaliação ($i_{ph} \rightarrow 0$ s), observa-se a tendência:

Uma vez que a faixa de pH das soluções favorece a transferência de carga pela banda de valência e dada a elevada disponibilidade de água na interface em todos os eletrólitos, a única causa possível do grande excesso de elétrons coletados para o caso do ácido nítrico frente, p. ex. ao H_2SO_4 ou H_3PO_4 , é a participação/interferência do respectivo ânion (ou bases conjugada) na reação interfacial. De acordo com (KAZARINOV *et al.*, 1981), a sequência de adsorvidade dos ânions é $ClO_4^- < Cl^- < HSO_4^- < H_2PO_4^-$, sendo que para o NO_3^- observou-se a ocorrência de adsorção específica em TiO_2 (SANCHEZ e

AUGUSTYNSKI, 1979). Aparentemente, em menor extensão, mesmo para o HClO_4 observou-se tal incidência.

Muito possivelmente a sequência de $\text{iph}_0^{\text{total}}$ aqui reportada pode ser explicada em termos da coordenação dos ânions em alguns dos sítios, que passam a formar novos *traps* de lacunas com dinâmicas particulares. Evidência parecida foi encontrada para a degradação do 2,3 diclorofenol em arranjos de nanotubos de TiO_2 altamente organizados (LIANG *et al.*, 2008), de modo que a reação se processou mais rapidamente de acordo com a sequência $\text{NO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. No caso dos experimentos na presença apenas do eletrólito aqui reportados (**Fig. 35**), as únicas espécies presentes passíveis de oxidação são a água (aferida por i_0 da função) ou os próprios ânions (com cinética determinada por $A_{1e2} \exp -k_{1e2}t$). Como a própria oxidação da água parece variável para alguns meios (**Fig. 35c**), não se descarta a possibilidade da interferência dos ânions nessa reação, de modo a haver uma competição pelo sítio, fazendo a H_2O reagir de acordo com a dinâmica conferida à lacuna pela sua deslocalização no sítio modificado (comparação **Eqs. 24 e 25**), que costuma ocorrer pelo O_{ponte} como espécies orgânicas de interação não-específica.

Como anteriormente mencionado, alguns ânions polivalentes apresentam constantes de Langmuir bastante elevadas, inclusive comparáveis àquelas vistas para compostos orgânicos de quelação bidentada (p. ex. PO_4^{3-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Por uma análise prognóstica simples de energia relativa aos respectivos *traps*, é de se esperar que o *trap* $[\text{Ti}(\text{A})(\text{O}^*) \leftrightarrow \text{Ti}(\text{A}^+)(\text{OH})]_{\text{trap}}$

apresente energia mais baixa do que o $[\text{Ti}(\text{OH}_2^+)(\text{O}^*) \leftrightarrow \text{Ti}(\text{OH}_2^{*+})(\text{OH})]_{\text{trap}}$ devido à substituição da água coordenada pelo ânion do eletrólito, levando à maior equivalência energética dos híbridos de ressonância relativos ao *trap* (estabilização quanto-mecânica), com melhor partição da localização dela entre o novo substituinte linear e o oxigênio de ponte. Pela redução da disponibilidade da lacuna no O_{ponte} nos sítios modificados, a oxidação da água passa a apresentar menor probabilidade de ocorrência neles, sendo dividida sua incidência com a dessorção do ânion na forma de um radical inorgânico (**Eq. 26**), processo esse representado matematicamente nos sítios de decaimento exponencial. Esses sítios contemplam espécies nas quais o consumo na interface se faz relevante (diferentemente da água).

Certamente das espécies testadas (**Fig. 35**), o HClO_4 é aquela que apresenta menor extensão de adsorção, se aproximando mais da condição de especiação superficial em meio aquoso puro. Sua reação de iniciação radicalar nos sítios pela perda de um elétron por ânion pode levar à formação de um produto muito pouco reportado na literatura da área, o radical perclorato (ClO_4^*) (LUND e HAMMERICH, 2001), que possui sua formação eletroquímica detectada por Ressonância Paramagnética Nuclear (EPR) em meio de acetonitrila (GALE, 1988). Observa-se tanto para o HClO_4 como ao HNO_3 uma maior contribuição dos sítios de reação à fotocorrente inicial total (60–68 % – **Fig. 35c,d,e**), sendo que a $\text{iph}_0^{\text{total}}$ em meio de NO_3^- ainda é mais de 10 μA superior. Essa diferença está relacionada às correntes iniciais A_1 e A_2 dos sítios, mostrando que a presença do nitrato de algum modo eleva a reatividade deles ou os alimenta mais eficientemente. Uma vez que a adsorvidade do

NO_3^- é mais alta do que a do ClO_4^- (estados ressonantes de *trap* com energia mais próximas) e suas reações de oxidação da água parecem ter extensão similar (i_0 s parecidos – **Fig. 35c**) a cinética de adsorção do NO_3^- ou de dessorção do seu produto do estado $\text{Ti}(\text{A}^{*+})(\text{OH})$ deve ser favorecida. Já em relação à reação que provavelmente alimenta a corrente nos sítios, é a oxidação do nitrato inicialmente ao radical nitrato $\text{NO}_3^-/\text{NO}_3^\bullet$ (**Eq. 27**). Os radicais nitrato são capazes de reagir com a água independentemente do semicondutor (NIKITENKO *et al.*, 2004), havendo a formação de H_2O_2 e NO_2 (**Eq. 28**) que, eventualmente, podem também servir de substrato, termodinamicamente falando, para posteriores reações no sítio catalítico do TiO_2 . Adicionalmente, no caso do NO_2 , pode ocorrer sua dismutação seguida de hidrólise (**Eq. 29**), formando ácido nitroso (também possível substrato de oxidação) e regenerando um dos nitratos oxidados na reação de iniciação (além de diminuir o pH local). Fatores plausíveis para contribuição a fotocorrente mais elevada em meio de NO_3^- em relação ao ClO_4^- podem ser: um possível efeito de multiplicação de corrente, onde o ânion formado injeta seu elétron desemparelhado na banda de condução dobrando a fotocorrente (BILECKA *et al.*, 2010), uma rápida cinética de adsorção/dessorção, a regeneração parcial do nitrato por via da dismutação do óxido nítrico e/ou a formação do H_2O_2 , um produto estável frente aos demais do caldo radicalar e que certamente pode prosseguir na reação de fotooxidação como um novo substrato aos sítios de oxidação do eletrodo. É importante ressaltar que, para a cinética global de fotooxidação e a extensão de oxidação de um possível substrato orgânico por via indireta, a formação do radical nitrato e sua reação com a água pode ser muito desfavorável, já que se desperdiça parte das

lacunas provinda de sítios de coordenação para uma reação mediada de oxidação do solvente, induzindo a equivocada conclusão que elevadas fotocorrentes representam uma alta taxa ou extensão de oxidação do substrato orgânico em estudo.

O cloreto também apresenta uma interação relativamente fraca com o TiO_2 , sendo inclusive ambíguo na literatura seu mecanismo de adsorção em TiO_2 (KORMANN *et al.*, 1991; BUSCH *et al.*, 1995; MINERO *et al.*, 2013). De acordo com uma corrente, sua interação é mais forte e extensa do que a do ClO_4^- e NO_3^- , havendo inclusive o deslocamento do ponto isoelétrico do TiO_2 de 6,2 para cerca de 5,5, como já discutido. Em meio de Cl^- , observa-se a forte predominância da contribuição dos sítios à $\text{iph}_0^{\text{total}}$ (82 % – **Fig. 35c,d,e**), sendo o motivo para tal, apontado na literatura, a baixa organização da água na superfície devido à presença do íon hidratado (KATAOKA *et al.*, 2004). Em relação ao ClO_4^- , sua fotocorrente nos sítios de cinética rápida é bastante comparável (**Fig. 35d**), enquanto que nos sítios de cinética lenta (**Fig. 35e**) os valores são maiores, levando à uma contribuição de $\text{iph}_0^{\text{sítios}}$ total bastante parecida. Uma informação importante é que, diferentemente do nitrato e do perclorato, a fotocorrente nos sítios encontra-se mais equivalentemente distribuída, de modo que o processo conta mais significativamente com a reatividade dos sítios de reação lenta, algo que, de certo modo, pode prejudicar a cinética de reação global. Mas, o que realmente limita a fotocorrente do

eletrólito HCl frente aos demais é a baixa taxa de oxidação da água, algo que pode ser interpretado pelo modelo de estabilização do *trap* por coordenação do Cl^- seguida da rápida dessorção do radical $\text{Cl}^\bullet$, havendo apenas o fator da baixa extensão de hidratação do semicondutor na interface para explicar a contribuição reduzida de 18 % de sua fotooxidação à corrente. Como não se observa consenso na literatura acerca do mecanismo de adsorção do cloreto em TiO_2 (específico ou não-específico), ambos são apresentados (**Eqs. 30 a 33**). Como há uma redução bastante brusca na taxa de oxidação da H_2O , pode-se especular que além do fator de solvatação, que isoladamente não deveria ser tão relevante em pH mais de 4 ordens de grandeza abaixo do ponto de carga zero do TiO_2 , observa-se simultaneamente uma competição de ambos, H_2O e Cl^- , pelo mesmo tipo de sítio de oxidação (O_{ponte}), sendo, portanto, uma tendência favorável ao mecanismo de adsorção não-específica (**Eqs. 32 e 33**).

Adsorção Específica:

ou

Adsorção Não-Específica:

Os ânions de H_3PO_4 e H_2SO_4 são, por sua vez, conhecidos por apresentar uma interação muito mais forte com a superfície do TiO_2 (KAZARINOV *et al.*, 1981). Entretanto, seus valores de $\text{iph}_0^{\text{total}}$ são muito

menores (**Fig. 35b**). No caso do H_3PO_4 , a contribuição tanto da oxidação da água como dos sítios de reação somados são similares (**Fig. 35c,d,e**) enquanto que quase 70 % de $i_{ph_0}^{total}$ do H_2SO_4 se origina da oxidação da água, enquanto que seu i_0 não é muito diferente dos valores do HNO_3 ou HClO_4 . Ao comparar a corrente inicial total de cada sítio individualmente (A_1 e A_2) com i_0 , em ambos os casos, observa-se maior contribuição da oxidação da água nos valores de fotocorrente (**Fig. 35c,d,e**). O H_2SO_4 , apesar de mais extensamente adsorvido na superfície do TiO_2 , o que pode indicar *trap* de lacunas mais profundos pela degeneração dos seus híbridos de ressonância, não é possível afirmar que a dinâmica da lacuna esteja efetivamente comprometida, pois a oxidação da água ainda ocorre expressivamente. O que talvez possa explicar tanto as baixas correntes como o alto valor de i_0 é a elevada força de interação dos ânions com a superfície do TiO_2 , tornando difícil a dessorção do respectivo radical inorgânico (**Eq. 34** – dessorção do $\text{SO}_4^{\bullet-}$ – LAAT *et al.*, 2004), apesar de ainda persistir a possibilidade de reação da água com os O_{ponte} , ou seja, aparentemente nem o poder oxidante e nem a dinâmica da lacuna foram restringidos nesse estado de *trap*. A **Eq. 34** a seguir considera um modelo de adsorção do ânion majoritário em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} que é o HSO_4^- .

(**Eq. 34**)

Já para o H_3PO_4 , tanto a corrente de oxidação da água como nos sítios é baixa (menor do que ao H_2SO_4) e a interação dos ânions de fosfato com a superfície é bastante extensa e intensa. Para esse caso, cogita-se a possibilidade de formação de um *trap* profundo, com larga deslocalização de carga que não permite transferência eletrônica expressiva para liberação do

respectivo radical inorgânico na posição linear (**Eq. 35** – dessorção do $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ – MARUTHAMUTHU e NETA, 1977) e nem a oxidação da água no oxigênio de ponte. Nesse caso, diz-se que tanto o poder oxidante como a dinâmica da lacuna são fortemente limitados, denotando uma grande profundidade de *trapping* que confere longo tempo de vida ao transportador. A **Eq. 35** a seguir considera um modelo de adsorção do ânion majoritário em solução de H_3PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ que é o H_2PO_4^- , apesar de ser minoria (ácido fraco) frente ao H_3PO_4 , que igualmente pode adsorver no sítio pela liberação de um próton, ainda levando à formação do radical dihidrogenofosfato pela localização da lacuna em seu sítio.

A análise das constantes exponenciais (**Fig. 35f,g**) revela uma reatividade comprometida dos sítios pelos ânions HSO_4^- e SO_4^{2-} e significativamente diminuída para os ânions provenientes do ácido fosfórico. Um parâmetro final interessante para avaliação é a carga inicial injetada pela quantidade de espécies inicialmente adsorvidas na superfície do TiO_2 (**Fig. 36**). Esse parâmetro pode ser obtido pela razão entre a corrente total inicial para cada sítio (A_1 e A_2) e a respectiva constante de decaimento exponencial (k_1 e k_2).

Os valores de carga calculados para os diferentes sítios revelam inicialmente que a maior parte das espécies que adsorvem no escuro na superfície de TiO_2 e posteriormente sofrem oxidação compõe os sítios de cinética mais lenta, ou seja, esses sítios são mais abundantes na superfície do TiO_2 que aqueles de cinética rápida. Esses resultados encontram-se de acordo

Fig. 36 – Carga proveniente da transferência de carga dos ânions inicialmente adsorvidos na superfície do TiO₂ calculada a partir da razão das fotocorrentes iniciais e as constantes de decaimento exponencial (A/k) em cada um dos sítios: (a) sítios de cinética rápida (A_1/k_1) e (b) sítios de cinética lenta A_2/k_2 .

com os modelos apontados por (REGAZZONI *et al.*, 1998), nos quais os sítios de cinética lenta compõe a maior parte da superfície do TiO₂ por se constituírem dos átomos pentacoordenados de Ti localizados superficialmente no meio da estrutura cristalina. Os sítios de cinética rápida são minoria porque são formados a partir de bordas e cantos (defeitos), correspondendo aos átomos de Ti tetracoordenado. Para esses dois tipos básicos de sítio, existem muitos modelos de adsorção que também consideram a estrutura do adsorvato para descrever a força de interação com a superfície.

Os valores de carga obtidos para os sítios de cinética rápida (**Fig. 36a**) mostram uma tendência idêntica àquela vista para iph_0^{total} , enquanto que para os sítios de cinética lenta (**Fig. 36b**), os valores parecem seguir uma tendência mais próxima à sequência da adsorvidade dos ânions vista no TiO₂, com exceção ao ácido fosfórico. De acordo com (REGAZZONI *et al.*, 1998), os sítios de cinética rápida apresentam velocidade de coordenação muito alta, fazendo com que o processo de fotooxidação se aproxime do controle por transporte. Desta maneira, o que efetivamente pode determinar a tendência da carga

transferida inicialmente é o tempo de vida do *trap*, regulado pela força de interação do ânion com a superfície. O HNO_3 apresenta Q_1 ligeiramente superior ao HClO_4 e HCl que entre si apresentam valores de carga bastante similares. Já para H_2SO_4 e H_3PO_4 , os valores são muito inferiores, o que possivelmente é determinado pela maior força de interação desses ânions com a superfície, levando a tempos de vida de *trap* mais longos dada a baixa velocidade de dessorção do respectivo radical inorgânico.

Já para os sítios de cinética lenta, segundo (REGAZZONI *et al.*, 1998), o que pode determinar a velocidade do processo é a cinética de complexação dos ânions no escuro. O valor de Q_2 inferior para o HClO_4 , provavelmente, advém da menor adsorvidade do seu ânion nesse tipo de sítio, enquanto que para o HNO_3 observa-se uma carga levemente inferior em relação ao HCl e H_2SO_4 , o que pode ser determinado ou pela cinética de complexação inferior ou também pela sua menor adsorvidade no sítio. Tanto o ácido clorídrico como o sulfúrico apresentam velocidades de coordenação relativamente altas à superfície do TiO_2 , como determinado por (KAZARINOV *et al.*, 1981), bastando poucos minutos para atingir o equilíbrio. Entretanto, para o H_3PO_4 , apesar da alta força de interação dos seus ânions com a superfície do TiO_2 , a velocidade de adsorção é lenta, chegando a demorar cerca de 45 min para que seja atingido o equilíbrio. A menor atividade dos seus ânions frente aos demais ácidos na interface também pode contribuir neste sentido, desfavorecendo a cinética e/ou o sentido da reação de adsorção no equilíbrio. Provavelmente, como não se aguardou tempo suficiente para atingir o equilíbrio na efetivação do experimento, o menor valor de carga observado pode decorrer da menor extensão alcançada de coordenação dos ânions do H_3PO_4 à superfície.

Como pode ser visto, a escolha de um eletrólito de suporte é ponto fundamental em experimentos fotoeletroquímicos envolvendo o TiO_2 , pois o mesmo interfere na cinética de fotooxidação dos orgânicos, sejam eles do tipo que efetivam a captura direta da lacuna, através da competição pelo sítio de coordenação do Ti(IV) na posição linear $\text{Ti}(\text{OH})_{\text{linear}}(\text{OH})_{\text{ponte}}$, ou pela formação de *traps* profundos que podem deslocalizar a lacuna muito eficientemente, comprometendo o seu poder oxidante e sua dinâmica reativa, reduzindo a taxa de oxidação dos orgânicos que efetivam a captura indireta de lacunas através do oxigênio de ponte, assim como a própria água o faz $\text{Ti}(\text{OH})_{\text{linear}}(\text{OH})_{\text{ponte}}$.

Outros aspectos não abordados experimentalmente nesta tese abrangem a possível mudança nos produtos de oxidação formados a partir dos compostos orgânicos, tema esse importante para a implementação do sistema fotocatalítico para, por exemplo, o tratamento de água (MINERO *et al.*, 2013). A formação de radical cloro $\text{Cl}^\bullet$ pela presença de Cl^- , via de regra, leva à formação de Cl_2 , ClO^- , compostos organoclorados ou as já conhecidas cloroaminas que, em muitas circunstâncias, apresentam toxicidade superior aos seus compostos precursores.

5.6. O Decaimento de Atividade Fotocatalítica Durante Uso de Rotina do Eletrodo TiO_2 P25/Au

Durante os estudos de modificação do eletrodo de ouro com P25 introduzidos nesta tese na **seção 4.1**, observou-se sistematicamente que, ao tentar utilizar por vezes consecutivas o eletrodo modificado por ambos os métodos descritos nas seções anteriores, sua atividade fotocatalítica medida tanto na forma de carga integrada (**Fig. 37**) como para os valores de fotocorrente (**Fig 39a,b,c**), cai tendenciosamente em função do número de

replicatas da oxidação do EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, como também para todos os eletrólitos de suporte (brancos) testados.

Fig. 37 – Cargas integradas a partir de cronoamperogramas registrados a $+0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ por 100 s de irradiação de solução contendo (A) EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (C) NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Valores de carga de (B) calculadas a partir da subtração das cargas de (A) por (C), portanto, carga líquida da oxidação de EDTA. Modificação do eletrodo realizada por método de rápido contato com a suspensão 10 g L^{-1} de TiO_2 P25 em meio de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com a **Fig. 37**, a velocidade de decaimento nos valores de carga é mais expressiva até aproximadamente a 6ª replicata de experimento. Ao comparar o valor da 11ª replicata com a primeira medição em solução de EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o decréscimo da carga chega a cerca de 13 % enquanto que ao branco de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, diminui cerca de 52 %. Inesperadamente, ao deduzir a carga referente ao cronoamperograma do branco (curva **Fig. 37C**) daquela vista para o EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (curva **Fig. 37A**), resulta uma carga líquida integrada com muito poucas variações entre si e livre de tendências sistemáticas de decaimento (apenas flutuações baixas de natureza aleatória são observadas $\text{DPR} = 1,0 \%$). Se tomado esse resultado isoladamente, aparentemente, a quantidade de TiO_2 superficial se mantém constante durante

a irradiação. Mas, o que se pode afirmar com bom grau de confiança é que, como o processo também é observado para o eletrólito puro, além da $Q_{\text{liq.}}^{\text{EDTA}}$ se manter inalterada, descartam-se as hipóteses da formação de um intermediário de oxidação do EDTA que bloqueie parcialmente a superfície do eletrodo, bem como a possível redução da potência radiante do UV-LED com o aumento da temperatura da junção emissora pelo tempo mais longo de operação e até o desprendimento de partículas durante o tempo de irradiação, processos esses testados a seguir (**Fig. 38**).

Fig. 38 – (I) Ensaios correlacionando a carga formal de oxidação do eletrólito NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ integrada a partir de registros de onze cronoamperogramas ($+0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) com 100 s de irradiação cada, em duas condições: (A) temperatura do dissipador do LED UV subindo de 25 por 41°C durante o experimento; (B) dissipador mantido a 25°C durante todo o experimento. (II) Carga líquida formal de oxidação em quintuplicata de EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtido pela integração de cronoamperogramas registrados em 100 s de irradiação a $+0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ sem convecção, em diferentes circunstâncias: (a) recém-modificado com TiO_2 P25; (b) após passagem de fluxo a $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ durante 5 min no escuro e (c) após passagem de fluxo à $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ por 5 min sob irradiação contínua do LED UV. Ensaios realizados com eletrodo modificado pelo seu breve contato com a suspensão 10 g L^{-1} em TiO_2 P25 em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

No ensaio de avaliação do efeito do aquecimento do LED UV, durante a obtenção da curva A da **Fig. 38(I)**, a temperatura do dissipador de alumínio adaptado ao LED UV se elevou de 25 para 41°C e se manteve neste valor. Na **curva B** da **Fig. 38(I)**, a temperatura do dissipador foi mantida a 25°C (de

forma improvisada, deixou-se um ventilador soprar sobre o dissipador metálico, no qual também se gotejava água com pisquete para manter o termômetro digital indicando a temperatura desejada). Ao longo dos 1100 s de irradiação, a carga oxidada do eletrólito (determinada a cada 100 s a +0,5 V vs. Ag/AgCl) se reduziu igualmente (cerca de 30 %) em ambas as condições (dissipador do LED UV a 25°C ou a 41°C), ou seja, a elevação da temperatura do LED não foi o fator determinante. De acordo com o *datasheet* do UV-LED (NICHIA CORPORATION, 2016), o fluxo radiante reduz-se não mais que 5 % para o aumento de temperatura observado (16 °C – medido no dissipador $\approx$ 0,5 mm acima do LED). As temperaturas medidas em ambas as condições certamente são inferiores às efetivas na junção emissora do LED, mas o bom contato entre as partes permite que o estado estacionário de dissipação seja alcançado em poucos minutos. A sobreposição das curvas da **Fig. 38(I)**, com decréscimo gradual entre 200 e 1100 s sugere, pois, a ocorrência de algum fenômeno superficial que justifique a queda de carga/fotocorrente com a irradiação consecutiva do eletrodo. Outra constatação é que o LED acoplado ao dissipador metálico pode ser operado com corrente de 300 mA (sendo de 700 mA o limite recomendado) sem o uso de arrefecedores adicionais a ar e/ou água.

Para avaliar a eventual perda de TiO_2 que, supostamente, pode ser aumentada por arraste em condições de fluxo contínuo, realizou-se os experimentos apresentados na **Fig.38(II)** em que a carga formal líquida de oxidação do EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi avaliada por 100 s em condição de fluxo estacionado e contínuo. Não se verifica, em ambas as condições, redução significativa da fotoatividade da superfície, seja no escuro

ou sob irradiação UV. A operação da célula fotoeletroquímica sob vazão de 1 mL min⁻¹, praticada na obtenção da **Fig. 38(II)**, imprime ao líquido no canal de 6,0 mm x 0,4 mm existente sobre o eletrodo modificado, velocidade de 42 cm min⁻¹, suficiente para arrastar partículas mecanicamente instáveis no filme, se houvesse. Efetivamente, é difícil determinar se há manutenção plena do material inicialmente imobilizado ou se houve um pouco de arraste, mas, em caso afirmativo, não aconteceu ao ponto de reduzir a fotoatividade aferida pela carga. Contudo, como o filme é relativamente fino (~ 100 nm), a perda de algum material do eletrodo provavelmente já seria significativa para afetar sua fotoatividade, o que não parece ocorrer com base nos dados da figura.

Uma vez descartadas as possibilidades de perda da fotoatividade por redução do fluxo radiante provindo do LED UV (por aquecimento) ou por desestruturação do filme de TiO₂ P25 sobre o eletrodo (por liberação de partículas), a hipótese plausível é a redução da taxa de oxidação na interface com a progressão dos eventos de irradiação. Para detalhar o fenômeno por separação das diferentes componentes que compõe a fotocorrente decaindo em função do tempo, aplicou-se novamente a correlação de decaimento exponencial duplo para eventos de irradiação consecutivos (**Fig. 39**).

A partir da **Fig 39a**, é possível ver claramente a diferença no transiente de corrente ao ativar LED UV para cada replicata consecutiva. Essa diferença é obtida em condição de renovação de solução projetada acima do eletrodo, o que mostra a inexistência do fator de consumo de espécie eletroativa na interface e aponta para uma clara diferença cinética representada possivelmente pela redução da taxa de oxidação em algum dos tipos de sítios modelados na **seção 4.5** ou mesmo da extensão da solvatação interfacial.

Fig. 39 – Comparação da fotocorrente em cronoamperogramas consecutivos do eletrólito HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (sem EDTA) renovado entre os eventos, todos no mesmo eletrodo modificado a $+0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, registrados por 10 s com amostragem de corrente a cada 1 ms, com ativação do LED UV em aproximadamente 5 s, tempo esse descontado nos gráficos (b) e (c). (a) Cronoamperogramas completos. (b) Ampliação da região ascendente da fotocorrente imediatamente após ativação do LED UV, descontada a corrente residual no escuro (função empírica de ajuste: $i_{ph} = i_0 + A_1 \exp(-k(x-x_0))$). (c) Ampliação do decaimento de fotocorrente a partir de seu valor de máximo. Eletrodo modificado por método de *drop coating* usando suspensão 2 g L^{-1} de TiO_2 P25 em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Na **Fig. 39b**, observa-se o processo de ascensão da fotocorrente em função do tempo, mostrando o tempo necessário (15-20 ms) para que a totalidade da primeira leva de transportadores fotogerados (injeção nas lacunas das espécies adsorvidas no escuro + transporte pelo filme) atinja o eletrodo ouro. Esse resultado encontra-se livre de interferência do tempo de chaveamento do LED UV ou do seu acendimento, processo esse várias ordens de grandeza mais rápido devido ao FET instalado na fonte de corrente

contínua. Para tempos mais longos do que os 30 ms apontados na figura, a corrente inicia seu decaimento, como detalhado na **Fig. 39c**, a partir de onde o processo passa a ser controlado pela velocidade de captura das lacunas, seja ela limitada por transporte em alguns casos ou pela cinética de oxidação dos sítios em outros. Ao empregar a equação de decaimento exponencial duplo [$i_{ph} = i_0 + A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t)$] para correlação do conjunto de dados de corrente em função do tempo da **Fig. 39c**, observa-se bom ajuste à primeira irradiação, com $R^2 = 0,99$, razoável à segunda, com $R^2 = 0,84$, e insatisfatório à terceira ($R^2 = 0,48$). É possível evidenciar a mudança do comportamento da fotocorrente, inviabilizando o uso do modelo proposto, para obtenção dos parâmetros que compõe a fotocorrente, ao menos para o 3º experimento consecutivo. Em se considerando ainda aceitável o coeficiente de correlação da segunda curva, chega-se aos parâmetros apresentados na **Fig. 40**, possibilitando fazer ponderações sobre a queda de fotoatividade evidenciada.

Do primeiro evento de irradiação ao segundo (**Fig. 40a**), é possível ver uma queda de fotocorrente total inicial de 22 μA . Deste valor total, cerca de 15 % corresponde ao decaimento referente ao parâmetro constante i_0 atrelada à taxa de oxidação da água, 60 % à fotocorrente inicial de oxidação no sítio de cinética rápida (A_1) e 25 % à fotocorrente inicial de oxidação no sítio de cinética lenta (A_2), mostrando que do ponto de vista de fotocorrente, a principal perda diz respeito a A_1 . A constante de decaimento exponencial k_1 do sítio rápido apresenta exatamente o mesmo valor para ambos os eventos, enquanto que k_2 do sítio lento apresenta queda de cerca de 40 %. Ao determinar as cargas

Fig. 40 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste das curvas de decaimento de fotocorrente em função do tempo nas condições da **Fig. 39** com a função de decaimento exponencial duplo do tipo $iph = i_0 + A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t)$, sendo obtidos $R^2 = 0,99$ e $0,84$, respectivamente, aos eventos consecutivos de irradiação 1 e 2. (a) iph_0^{total} : fotocorrente inicial total; (b) i_0 : componente constante da função atrelada à oxidação da água; (c) A_1 – fator pré-exponencial correlacionado à fotocorrente inicial de oxidação em sítio de cinética rápida; (d) k_1 – constante de decaimento exponencial recíproca do tempo para o sítio de cinética rápida; (e) A_2 – fator pré-exponencial correlacionado à fotocorrente inicial de oxidação em sítio de cinética lenta; (f) k_2 – constante de decaimento exponencial recíproca do tempo para o sítio de cinética lenta.

oxidadas inicialmente em cada sítio por ($Q = A/k$), $Q_1 = 2,2 \mu C$ no primeiro evento e $0,5 \mu C$ no segundo evento. Já $Q_2 = 11,2 \mu C$ no primeiro evento e $5,2 \mu C$ no segundo, mostrando que em termos de carga, o sítio de cinética lenta, por ser o mais abundante na superfície do TiO_2 , representa quase 70 % da perda de carga formal de oxidação.

Fica claro que a principal perda entre eventos de irradiação consecutivos, ao menos do primeiro evento ao segundo, diz respeito à corrente dos sítios, de modo que, como o sítio de cinética rápida apresenta transferência de carga rápida, praticamente governada por transporte (REGAZZONI *et al.*, 1998), é de se esperar que de algum modo eles se tornem

impedidos com a irradiação e assim permaneçam (ao menos, por período superior ao da repetição dos experimentos). Para os sítios de cinética lenta, onde a adsorção costuma ser a etapa limitante do processo global, seria de se esperar certa demora na regeneração do sítio coordenado e, por conta deles, a perda mais prolongada na fotoatividade geral. Mas para os sítios de cinética rápida encontrou-se apenas um tipo de impedimento compatível, entre os aventados na literatura, para explicar a queda de sua taxa de reação. Seria um fenômeno de desconstrução do sítio catalítico, formando uma espécie de peróxido superficial bastante estável (**Fig. 41** – AUGUSTYNSKI, 1993), proposto para meio neutro e alcalino, e não ácido utilizado nas **Figs. 39 e 40** (HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Fig. 41 – Alterações do sítio catalítico $\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH})$ pela localização de duas lacunas: uma em posição linear e outra no oxigênio de ponte, levando a formação de um peróxido superficial cíclico em meio neutro.

A formação dos peróxidos na superfície do TiO_2 leva ao aumento do sobrepotencial fotoanódico em eletrodos dopados do tipo monocristal, sendo que acerca desta circunstância, observa-se um caráter superficial análogo à formação de uma camada de óxido em eletrodos de metais nobres. Além disso, a própria formação de O_2 em fotoanodos de anatase é apontada, por ocorrer pela fotooxidação desses peróxidos superficiais aos respectivos superóxidos ($\text{O}_2^{2-}/\text{O}_2^-$), seguida de sua decomposição (O_2^-/O_2). Para um meio fortemente alcalino, como se observa a maior contribuição da posição linear no estado ressonante de deslocalização da lacuna, o autor reporta a formação de peróxidos lineares. Com relação ao meio ácido, nada foi reportado, mas pode-se raciocinar que, como a superfície se encontra com uma especiação do tipo

$\text{Ti}(\text{OH}_2^+)(\text{OH})$, ainda que uma lacuna possa se localizar facilmente no oxigênio de ponte de início, a segunda muito dificilmente teria como se alojar na hidroxila linear protonada, mesmo que por um curto período de tempo para a reação. Além disso, os peróxidos interfaciais podem ser reduzidos pela ciclagem de potencial atingindo valores abaixo de 0 V vs. RHE em eletrólito Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} / BO_3^{3-} 0,1 mol L^{-1} em pH = 8,0 (AUGUSTYNSKI, 1993), revertendo os efeitos superficiais. Nas condições da **Fig. 40** mesmo ciclando o potencial a de +0,7 V até -0,7 V vs. Ag/AgCl (dados não apresentados), não foi possível observar regeneração da fotoatividade do eletrodo de ouro modificado por TiO_2 P25.

Outros modelos de sítios da superfície do TiO_2 inclusive englobam em si o conceito de reconstrução do sítio catalítico e, como já mencionado, um exemplo é o sítio $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, que, durante o contexto de fotooxidação da própria água (IMANISHI *et al.*, 2007), considera a localização da lacuna no oxigênio de ponte seguido do ataque nucleofílico da água, formando o *trap* $[\text{Ti}-\text{O}^\bullet \text{HO}-\text{Ti}]$. Portanto, não é incomum na literatura a constatação de alterações superficiais provindas do processo fotocatalítico interfacial, de modo que elas em alguns casos são facilmente revertidas, seja, por exemplo, pela ciclagem de potenciais a valores suficientemente baixos, ou no caso aqui reportado, pela espera *overnight* da reparação natural da superfície. Claro que para aplicações práticas não se pode necessariamente contar com tanta espera caso seja imprescindível trabalhar com a fotoatividade máxima possível da superfície, sendo, portanto, nesse aspecto, fundamental um método efetivo, rápido, barato e bastante reprodutível para modificação da superfície de eletrodos como o aqui reportado nas primeiras seções.

Já em relação ao caráter praticamente constante da carga formal líquida de oxidação do EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ observada na **Fig. 37** para onze experimentos em sequência, provavelmente o que se observa é o fenômeno de desconstrução da mesma extensão de sítios em ambos ensaios, na presença e ausência de EDTA, de modo que ao subtrair o valor de carga integrada de cada cronoamperograma, a área delimitada entre as curvas se mantém praticamente constante porque as perdas devem se manter iguais em ambos meios em termos absolutos, de modo a serem compensadas aritmeticamente. Mas, esse resultado em isolado não significa necessariamente que a taxa de oxidação do EDTA na interface se mantenha constante do primeiro ao segundo experimento, algo que pode ser concluído pela análise das componentes da taxa de decaimento para ambos os eventos consecutivos, ainda que essa análise seja relativamente evitada pela menor correlação da função de decaimento exponencial duplo com o segundo evento e, muito pronunciadamente, do terceiro evento em diante, pelo menos para o caso do eletrólito de suporte HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

5.7. O EDTA como Modelo de Solute Orgânico e a Fotocondução em Filmes de TiO_2 P25

O ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) é um conhecido agente quelante (comumente chamado de agente sequestrante em formulações comerciais) do grupo de compostos amino-policarboxilados, frequentemente encontrado em produtos de limpeza domésticos, alimentícios e cosméticos e muito usado em processos industriais como, por exemplo, na indústria de galvanoplastia. Recentemente, o EDTA tem sido listado dentre os contaminantes emergentes em ambiente aquático de maior preocupação por causar os mais adversos danos à vida local (MENDES *et al.*, 2015). O emprego

do processo fotocatalítico mediado por UV/TiO₂ já foi reportado para decomposição do EDTA e seus quelatos (MADDEN *et al.*, 1997) em fragmentos menores, bem como estudos cinéticos e de especulação do mecanismo de reação (YANG e DAVIS, 2000; YANG e DAVIS, 2000). Todavia, para os experimentos conseguintes de fotoatividade conferida ao eletrodo de ouro pela sua modificação com P25, é importante o estabelecimento de condições apropriadas às variáveis afetando o processo, como o potencial de polarização, a concentração de EDTA e o fluxo radiante do LED UV. Este último parâmetro foi mantido constante para todos os experimentos numa irradiância de 91 mW cm⁻² no plano do eletrodo pela manutenção da corrente de alimentação do dispositivo em 0,300 A. Já o efeito do potencial para polarização e a concentração de EDTA foram estudados e os resultados podem ser vistos na **Fig. 41**.

Fig. 41 – Voltamogramas Cíclicos ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) de soluções com concentrações crescentes de EDTA em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando eletrodo de ouro polido ($\varnothing = 3,0 \text{ mm}$). Do menor ao maior valor de corrente anódica: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em EDTA. *Inset a*: dependência da corrente amostrada em $+0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ com a concentração de EDTA durante a varredura linear de potencial no sentido direto mostrado no *inset b* (mesmas condições da figura principal).

Assim como já previamente estudado em eletrodos de platina e carbono vítreo (ŠTULÍK e VYDRA, 1968; PETÁK e VYDRA, 1971) e agora também observado para eletrodos de ouro (**Fig. 41**), o EDTA apresenta uma onda voltamétrica de processo anódico com caráter irreversível. Em meio de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ não tamponado, os voltamogramas de varredura linear e cíclica em solução $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ apresentam uma onda distorcida com meia altura em $+0,6 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl . Elevando-se a concentração, a onda torna-se gradualmente mais esparsa até a sua sobreposição com a onda de oxidação do ouro, gerando quase uma dependência linear entre corrente e potencial no intervalo de $0,6$ e $1,4 \text{ V}$, assim como visto na **Fig. 41 inset b** para a concentração de EDTA $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Um valor coerente de $E'_{1/2}$ não pode ser definido para esse complexo processo eletródico, dependente ainda do pH e da concentração de EDTA. Em eletrólito de suporte não tamponado o pH da solução decai para adições crescentes de EDTA partindo, p.ex., de $5,2$ em EDTA $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ para cerca de $4,9$ em EDTA $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Em eletrodo disco rotatório de platina, essa região de pH próxima a 5 corresponde ao mínimo da altura da onda anódica em uma curva de tal parâmetro vs. pH e, em meio levemente tamponado em pH 5 , não se observa a formação de onda voltamétrica, mas apenas o deslocamento do potencial de formação de oxigênio para valores menos positivos de acordo com o aumento da concentração de EDTA (ŠTULÍK e VYDRA, 1968).

A respeito do caráter esparso e largo dessas ondas irreversíveis, a baixa cinética do processo de oxidação do EDTA pode, parcialmente, contribuir para esse efeito observado. Como proposto por estudos com eletrodos disco rotatórios (ŠTULÍK e VYDRA, 1968; PETÁK e VYDRA, 1971), a eletrooxidação

do EDTA ocorre primeiramente pela adsorção das espécies na superfície do eletrodo seguido da oxidação por mecanismo de descarboxilação (ŠTULÍK e VYDRA, 1968) e, finalmente, formam-se os produtos de reação adsorvidos. Estima-se um total de $4e^-$ envolvidos no processo de transferência de carga (PETÁK e VYDRA, 1971). As primeiras duas etapas, principalmente a de adsorção, são influenciadas pela especiação assumida pelo EDTA de acordo com as variações de pH do meio (ŠTULÍK e VYDRA, 1968). Neste caso em específico, observa-se a predominância da espécie H_2Y^{2-} ($\approx 90\%$ próximo ao $pH = 5,0$ com força iônica $0,1\text{ mol L}^{-1}$) com pequenas quantidades de H_3Y^- e HY^{3-} (soma das frações resulta em menos de 10%). Aparentemente, a oxidação eletroquímica do EDTA em eletrodos de ouro diverge daquela vista em eletrodos de platina, uma vez que não se observa a formação de onda anódica durante varredura em potenciais acima $1,0\text{ V}$ (vs. $Ag/AgCl$) nesse substrato submerso em eletrólito com predominância do ânion bivalente de EDTA (apenas a formação de O_2 é antecipada para o aumento da concentração) (ŠTULÍK e VYDRA, 1968). Enquanto isso, em ouro, a onda de oxidação tem início em $+0,5\text{ V}$ (vs. $Ag/AgCl$) (**Fig. 41**). Ao plotar uma curva correlacionando a altura da onda anódica com a concentração total de EDTA (soma de todas as frações especiadas), observa-se boa correlação de dados pela aplicação de função assintótica (dependente do potencial de amostragem de corrente), enquanto que o aumento das concentrações desloca e reduz consideravelmente a onda catódica de redução do ouro ($E'_{pico} = +0,6\text{ V}$ vs. $Ag/AgCl$), sugerindo que o processo e seus produtos de oxidação, muito provavelmente, ocupam sítios similares do oxigênio (curva do “branco”), competindo pelos mesmos.

Como mostrado previamente na literatura (BACCARO e GUTZ, 2013; JIANG *et al.*, 2003), a modificação de eletrodos com filmes finos nanoparticulados de TiO_2 permite a ocorrência simultânea de processos sob diferentes forças motrizes: as oxidações e reduções eletroquímicas e fotoquímicas. Graças ao sinergismo de ambos, ao polarizar positivamente um substrato de ouro modificado com TiO_2 e irradiado por UV, conta-se com a ágil oxidação do EDTA. A velocidade global, produto de ambas as rotas somadas, pode ser convenientemente medidas pela corrente que flui do eletrodo de ouro (ET) ao contra-eletrodo (EA), já que os elétrons são sempre coletados pelo eletrodo de trabalho. A eletrooxidação de EDTA não depende da presença de TiO_2 na interface de reação (apesar de possíveis efeitos de bloqueio não terem sido observados neste trabalho), mas apenas do potencial aplicado. Assim, para a obtenção da contribuição proveniente apenas da atividade fotocatalítica do TiO_2 irradiado ao sinal de corrente medido, deve-se subtrair a fração no escuro (eletrooxidação do EDTA) do valor total medido ou, mais convenientemente, operar em potencial igual ou abaixo de +0,5 V vs. Ag/AgCl, de acordo com a **Fig. 41** (principal e *inset b*). Nessa região pode-se negligenciar essa contribuição. Esse valor de potencial parece ser mais do que suficiente para atingir a fotocorrente de saturação para o filme de TiO_2 nanométrico (~ 100 nm) irradiado por UV na faixa de concentração de EDTA entre 0,2 e 2,0 mmol L⁻¹ (**Fig. 42A**).

Fig. 42 – (A) Curvas corrente-tensão ($v = 25 \text{ mV s}^{-1}$) para o eletrodo de ouro modificado com uma nanocamada de TiO_2 P25 ($\sim 100 \text{ nm}$) sob 91 mW cm^{-2} de fluxo radiante UV (370 nm) com concentrações crescentes de EDTA (de baixo para cima): NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no escuro, NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob irradiação e EDTA $0,2$; $0,4$; $0,6$; $0,8$; $1,0$; $1,5$; $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curva correlacionando a resistência determinada pelo recíproco da derivada da região linear das curvas corrente-tensão (item A) de $0,2$ a $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de EDTA com a fotocorrente de saturação (I_{sph}) desenvolvida na região após o nivelamento em $+0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. (C) Curva correlacionando a condutividade ($1/R_i$) do TiO_2 com a fotocorrente de saturação (I_{sph}) após a subtração da componente de resistência ôhmica da resistência total ($R_i = R - R_0$). (D) Dependência da carga líquida formal (integrada a partir de cronoamperogramas) com a velocidade de deslocamento do fluxo tangencial para a oxidação de EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à $+0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante 10 s .

O eletrodo modificado pela sua breve exposição à suspensão de TiO_2 P25 10 g L^{-1} apresenta o comportamento característico de substrato com depósito de filme fino nanoporoso em termos da resposta da fotocorrente durante varredura lenta de potencial no sentido crescente, enquanto irradiado por UV (**Fig. 42A**) (JIANG *et al.*, 2003). Inicialmente, a corrente aumenta

linearmente com o incremento de potencial, similar ao comportamento esperado para um resistor ôhmico. O coeficiente angular das retas definidas para cada concentração diferente de EDTA define um valor de condutância ($di/dE = \Omega^{-1}$) que deve ser atribuído à condutividade do semiconductor sob o fluxo radiante aplicado. Nessa região, a etapa limitante do processo global pode ser considerado o transporte dos elétrons através do filme de TiO_2 nanoparticulado. Após ela, o potencial praticamente se nivela, alcançando a saturação em uma magnitude de corrente que porta relação com a concentração de EDTA (**Fig. 42A**). Os valores de corrente nessa região são diretamente proporcionais à velocidade da reação interfacial (captura das fotolacunas), a qual é a etapa limitante do processo sob essa condição de polarização do substrato. Assim sendo, uma vez atingido potencial suficientemente positivo, a remoção dos elétrons fotogerados do filme que alcançam o substrato de ouro se dá prontamente, reduzindo a taxa de recombinação indiretamente e aumentando a disponibilidade de h^+_{BV} na interface, o que leva ao máximo consumo de EDTA nessa região de potencial.

Para confirmação do controle cinético do processo fotoquímico no eletrodo brevemente modificado pelo contato com a suspensão 10 g L^{-1} de TiO_2 , o comportamento da carga líquida de oxidação do EDTA foi monitorado durante operação sob regime de fluxo tangencial e os dados foram apresentados em função da velocidade média de deslocamento linear da solução no canal sobre o eletrodo dentro da célula fotoeletroquímica. Cronoamperogramas em $+0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ foram registrados individualmente em velocidades de vazão crescentes por 10 s e a respectiva carga líquida foi integrada (**Fig. 42D**). A tendência inicial de decaimento gradual da carga em

função do aumento da velocidade se manteve de 33 cm min^{-1} , a partir da qual ocorreu estabilização num valor médio de $232 \mu\text{C} (\pm 1)$, sugerindo a mesma velocidade de oxidação deste ponto adiante. Em outras palavras, a velocidade é controlada pela captura das lacunas. Provavelmente, para os experimentos sob fluxo contínuo os intermediários de reação formados em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ são removidos da interface antes mesmo que possam ser totalmente oxidados (redução do tempo de residência), assim, diminuindo os valores de carga integrados pela diminuição da extensão de oxidação do EDTA e, conseqüentemente, o número de elétrons doados ao eletrodo.

De acordo com os dados da **Fig. 42**, o aumento da concentração de EDTA eleva a condutividade do filme, representando, portanto, a queda da resistência. A correlação dos valores de resistência com a fotocorrente de saturação (I_{sph}) pode ser realizada por uma função hiperbólica com bom ajuste ao conjunto de dados apresentados, concebida por (JIANG *et al.*, 2003).

$$R_T = R_0 + k_{\text{ph}} I_{\text{sph}}^{-1} \text{ (Eq. 36)}$$

Onde R_T é a resistência determinada pelo recíproco do coeficiente angular da região linear da curva corrente-tensão, R_0 é a resistência intrínseca do eletrodo, k_{ph} é uma constante dependente do fluxo radiante e I_{sph} é a fotocorrente de saturação obtida na região de nivelamento. Esse modelo reflete que a resistência resultante do sistema pode ser dividida em duas partes: uma constante e independente da concentração de EDTA na interface (R_0) enquanto a outra é inversamente proporcional à velocidade máxima de reação de fotooxidação representada pela fotocorrente de saturação ($R_i = k_{\text{ph}}/I_{\text{sph}}$). O inverso de R_i , a fotocondutância, é diretamente proporcional à I_{sph} e mostra as variações de condutividade do TiO_2 (razão geométrica do filme Área/Espessura

não varia significativamente) já que os dados obtidos refletem uma condição onde a cinética global de reação é controlada pelo transporte de elétrons no filme. Nessa circunstância, ao aumentar a concentração de EDTA na interface eleva-se o consumo das lacunas, produzindo concentrações maiores de elétrons que aumentam a condutividade do filme. Ou seja, a cinética de captura das lacunas é o que controla a resistividade/condutividade do material, que determina a queda de resistência vista na **Fig. 42B** e a relação linear entre a condutância do filme e I_{sp} (**Fig. 42C**).

Além disso, aos autores do modelo (JIANG *et al.*, 2003), a simples relação linear entre a fotocorrente e o potencial na região limitada pelo transporte eletrônico no filme nanoparticulado é suficiente para sugerir a instauração de um campo elétrico interno, já que nessa circunstância a migração de elétrons é diretamente proporcional ao gradiente de potencial aplicado (ou decaído através do filme). Certamente a maior limitação para isso seria o fato do eletrólito permear os poros do filme de acordo com (HODES *et al.*, 1992), formando uma camada de cátions e solvente que anularia eletrostaticamente o campo elétrico. Para os autores que defendem a formação do campo elétrico (JIANG *et al.*, 2003), a diferença de mobilidade dos elétrons livres no filme para a dos íons nos poros é muito grande, podendo-se negligenciar o efeito de blindagem do campo. É importante ressaltar que, atualmente, considera-se que o transporte de carga através do filme ocorre pelo mecanismo de salto por *traps* (*trap-to-trap hopping*) (SKINNER *et al.*, 1995), conferindo ao elétron mobilidade inferior àquela no estado livre na banda de condução. Mas, em um filme consideravelmente fino, o tempo de transição até o substrato condutor pode não ser suficiente para a organização

completa das duplas camadas adjacentes às partículas, sendo até pertinente a hipótese de migração dos elétrons.

Outro parâmetro interessante obtido pelo ajuste da função hiperbólica é o R_0 que, de acordo com (JIANG *et al.*, 2003), reflete a soma das resistências das fronteiras dos cristais do TiO_2 entre si e com a interface do ouro (TiO_2/Au), ou seja, é uma propriedade intrínseca do eletrodo e independente do fluxo radiante. Utilizando um eletrodo de vidro condutivo de ITO modificado com TiO_2 anatase (99,9 %) sintetizado pela hidrólise do butóxido de titânio, com adição de Carbowax à dispersão coloidal condensada (60 g L^{-1}) e termicamente tratado em mufla a 500°C por 30 min em atmosfera de ar, os autores determinaram $R_0 = 245 \Omega$ para uma área modificada de $0,65 \text{ cm}^2$ com um filme de $1,0 \mu\text{m}$ de espessura. Para o eletrodo modificado aqui, com cerca de 100 nm e uma área geométrica modificada de $0,07 \text{ cm}^2$, o valor de R_0 é cerca de $4,3 (\pm 0,4) \text{ k}\Omega$. Se normalizados os fatores geométricos entre os dados de resistência (espessura/área), o eletrodo aqui modificado apresenta valor aproximadamente 19 vezes maior.

Entre os fatores que podem levar a essa grande diferença, um deles é o tamanho de partícula em suspensão contido em cada sistema coloidal, que pode induzir a filmes mais densos e coesos (e, portanto, com menos resistência) para tamanhos de partícula menores. Outro é a perfeição do contato entre as partículas e o substrato. Na presente tese, como visto, o tamanho de partícula em suspensão contendo $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ chega a 100 nm para proporção de 40 mg L^{-1} de TiO_2 P25, apresentando agregação das partículas primárias de tamanhos entre 20 e 30 nm (**Fig. 27** anterior). Os autores (JIANG *et al.*, 2003) utilizam suspensões de 60 g L^{-1} e, muito

provavelmente, a adição de Carbowax cumpre a função de evitar a agregação das partículas coloidais primárias que, quando depositadas por *drop coating*, formam filmes mais organizados e com empacotamento de partículas mais denso. A etapa de tratamento térmico a 500 °C por 30 min cumpre função de decomposição do Carbowax promovendo também, até certo ponto, o recozimento das partículas, que igualmente induz à melhora da área transversal de contato entre elas, bem como com o substrato e, assim, pode explicar a melhora de quase 20 vezes na resistência. Há ainda a diferença dos tipos de cristalitos de TiO₂ utilizados em cada caso, de modo que no P25 observa-se uma porcentagem entre 20 e 30 % em massa de rutilo, fator esse que não induziria à tamanha diferença.

O mesmo estudo foi repetido para o eletrodo modificado pelo método de *drop coating* para a suspensão 2,0 g L⁻¹ em TiO₂ P25, estudada na **seção 4.3** tanto para estudo da (foto)condutividade desse tipo de eletrodo (**Fig. 43**), como para melhor definição da curva de *iph* vs. [EDTA] (**Fig. 44**).

Fig. 43 – (A) Curvas corrente-tensão ($v = 25 \text{ mV s}^{-1}$) para o eletrodo de ouro modificado com TiO₂ P25 2 g L⁻¹ por método *drop coating* (8 µL) sob 91 mW cm² de fluxo radiante UV (370 nm) com concentrações crescentes de EDTA (de baixo para cima): NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ no escuro, NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ sob irradiação e EDTA 0,1 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,5; 10 mmol L⁻¹ em NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹. (B) Curva correlacionando a resistência determinada com o recíproco da derivada da região linear das curvas corrente-tensão (item A) de 0,2 a 5,0 mmol L⁻¹ de EDTA com a fotocorrente de saturação (*Isph*) desenvolvida na região após o nivelamento em +0,4 V vs. Ag/AgCl.

O ensaio de (foto)condução apresentado na **Fig. 43** se deu igualmente ao da **Fig. 42**, com exceção do filme, depositado por *drop coating*, e do maior detalhamento da curva com uma faixa de concentração mais ampla. Retirou-se da curva da **Fig. 43B** os valores de resistência para os pontos de EDTA 0,1; 7,5 e 10 mmol L⁻¹, pois a curva do primeiro ponto não apresentou uma região de ascensão com bom ajuste linear e, por sua vez os últimos pontos não apresentaram redução significativa de resistência quando comparados ao antepenúltimo de 5,0 mmol L⁻¹. Nessa faixa entre 0,2 e 5,0 mmol L⁻¹, o conjunto de dados apresentou novamente bom ajuste à função hiperbólica ($R = R_0 + k_{ph} I_{sph}^{-1}$), com $R_0 = 5,0 (\pm 0,1) \text{ k}\Omega$ e $k_{ph} = 237 (\pm 7) \text{ mA } \Omega$. Por não se ter determinado experimentalmente a espessura do filme sintetizado pelo depósito do TiO₂ contido em 8 µL de suspensão 2,0 g L⁻¹, recorreu-se novamente, ao valor reportado de densidade do P25 de 3,7 g cm⁻³ (ABRAHAM e HESKETH, 2000), para estimar uma espessura mínima de cerca de 640 nm, ou seja, mais do que o séxtuplo da do nanofilme. Entretanto, em termos de R_0 (diretamente proporcional à espessura), observou-se um inesperado aumento de apenas 17 % (pouco significativa, considerando a dispersão das medições) em relação aos 4,3 kΩ do nanofilme, mas concordante com a diferença mínima na resposta eletroquímica anteriormente apresentada para a sonda $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 1,0 mmol L⁻¹ nas **Figs. 31 e 34**. Visto que a massa de TiO₂ depositada por *drop coating* é superior à estimada no nanofilme, infere-se que a proximidade do R_0 (aceitando como válida a equação usada para a sua determinação) do filme mais espesso pode advir de contatos interpartícula e partícula/substrato condutor mais efetivos. Isso se deve, provavelmente, ao método de imobilização que envolve irradiação com lâmpada incandescente para

promover certa elevação de temperatura local ($< 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante a cura do filme. Durante a volatilização do meio aquoso com $\text{HCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ deve ser favorecida a coagulação mais ordenada das partículas na superfície, mesmo que não se igual a um recozimento em alta temperatura (KEL-F[®] apresenta temperaturas máxima de operação de $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ – PF: $212\text{ }^{\circ}\text{C}$ (AETNA PLASTICS, 2017)). Já o parâmetro k_{ph} , relativo ao fluxo radiante do LED UV e variante de acordo com a morfologia do eletrodo, também apresentou queda modesta de 20 %, não sendo possível precisar quanto dessa variação em relação ao nanofilme resulta de flutuações aleatórias.

Matematicamente, o modelo que define a região de resposta linear na curva de corrente-tensão (JIANG *et al.*, 2003) considera que fotocorrente de saturação é diretamente proporcional à velocidade de reação interfacial (I_{sph} – **Eq. 37**) e a fração de elétrons coletados no eletrodo a partir do número total de elétrons fotogerados (α) pode ser definida pela **Eq. 38**.

$$I_{sph} \propto k_{cin}\{h^{+}\}[\text{EDTA}] \quad (\text{Eq. 37})$$

$$\alpha = \frac{N_{coletados}}{N_{máximo}} = \frac{E_{bias} - E_{onset}}{k_{ph} + R_0 I_{sph}} \quad (\text{Eq. 38})$$

$$E_{bias} - E_{onset}(\sim E_{FB}) = k_{ph} + R_0 I_{sph} (\alpha \rightarrow 1) \quad (\text{Eq. 39})$$

De acordo com a **Eq. 39**, quando a fração de elétrons coletados se aproxima de 1, a fotocorrente (i_{ph}) se torna a fotocorrente de saturação (I_{sph}) e a diferença do potencial de polarização ao potencial de corrente nula (E_{onset}) se iguala ao produto da resistência total pela fotocorrente de saturação ($R_T I_{sph}$) que, de acordo com a equação hiperbólica definida nas **Figs. 42B e 43B**, pode ser decomposta em uma fração de queda ôhmica ($R_0 I_{sph}$) e uma espécie de fotopotencial referente à constante k_{ph} . Ao elevar o fluxo radiante, o número de

lacunas fotogeradas aumenta $\{h^+\}$ juntamente com a velocidade da reação interfacial, elevando I_{sph} assim como o fator de queda ôhmica da resistência e a constante k_{ph} , ampliando a região linear de resposta e o potencial que deve ser aplicado acima do E_{onset} para que seja atingida a corrente de saturação. Ao aumentar a concentração do EDTA, exatamente o mesmo efeito pode ser observado, como ilustrado na **Fig. 43A**. Para a solução contendo EDTA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, a região de resposta linear se encerra em cerca de -165 mV , enquanto para a solução de EDTA 10 mmol L^{-1} a mesma região dinâmica se encerra em aproximadamente $+150 \text{ mV}$. Segundo os autores, essa é uma nova evidência de que os elétrons migram nos filmes sob a influência de um campo elétrico instaurado pelo potencial aplicado, já que o decaimento do potencial varia em função da concentração de elétrons fotogerados a partir do aumento da taxa de reação interfacial. Quanto maior o número de elétrons, maior o gradiente de potencial requerido para retirá-los do filme.

É importante ressaltar que, pela **Eq. 37**, os únicos fatores que podem elevar diretamente a velocidade da reação interfacial de fotooxidação são o fluxo radiante e a $[\text{EDTA}]$. Ao aplicar potenciais na região de resposta linear onde $i_{ph} < I_{sph}$, a reação interfacial sob um mesmo fluxo radiante e $[\text{EDTA}]$ deve se manter a mesma (à parte do possível efeito de desconstrução dos sítios abordado na **seção 4.6**). O que realmente muda é a fração de elétrons coletados pelo substrato condutor. Por isso, diz-se que nessa região o que limita o processo é o transporte dos elétrons através do filme. Em $i_{ph} = I_{sph}$, o potencial é suficiente para plena drenagem dos elétrons formados, passando a cinética de captura das lacunas a ser limitante, seja ela controlada pela reposição dos orgânicos na interface por transporte do soluto ou pela cinética

de reação dos orgânicos com as lacunas localizadas em *traps*. Isso é verdadeiro até uma concentração máxima limite de EDTA, a partir da qual a própria concentração de lacuna no filme passa a ser limitante.

O modelo apresentado é útil para estimativa da região de resposta linear da curva, mas, para a obtenção da fotocorrente de saturação, o potencial ainda deve vencer a região de estabilização não-linear. Nesse aspecto a obtenção de curvas de corrente-tensão é fundamental tanto para a definição da I_{sph} como também para a observação do tipo de comportamento do material aplicado, vez que a linearidade da fotocorrente em função do potencial é característica para eletrodos com filmes de semicondutor nanoparticulado, algo diferente (ascensão não-linear assintótica) para eletrodos convencionais monocristal (BUTLER, 1977; GINLEY e BUTLER, 1977). Outro parâmetro importante para caracterização do material é o potencial de corrente nula ou a partir do qual se observa drenagem de corrente anódica: E_{onset} .

Como pode ser observado na **Fig. 43A**, E_{onset} varia com a concentração de EDTA, circunstância essa que foi interpretada por duas ópticas distintas (JIANG *et al.*, 2003; SUBRAMANIAN *et al.*, 2004). O filme de TiO_2 nanoparticulado costuma apresentar poros que permitem a penetração de eletrólito. Ao aplicar o potencial de polarização no substrato, tanto os processos eletródicos do ouro no meio deste eletrólito como a drenagem dos elétrons do filme ocorrem simultaneamente, levando a um comportamento de corrente total resultante da soma de ambos. Na região abaixo de $-0,1$ V vs. Ag/AgCl, a superfície do eletrodo de ouro em meio de $NaNO_3$ $0,1$ mol L^{-1} contempla processos de natureza catódica como visto na corrente no escuro da **Fig. 43A** (primeira curva de baixo para cima). Assim, os valores reais de fotocorrente

são discretamente diminuídos e convergem a um E_{onset} maior do que o esperado. Em valores de [EDTA] mais elevadas, como os elétrons fotogerados estão em um excesso muito grande frente à carga associada aos processos catódicos diretos no eletrodo, o E_{onset} determinado nessa circunstância tende a valores mais próximos do real. Esse modelo considera que o potencial de corrente nula exprime a posição da banda de condução. O valor teórico de potencial da borda da BC repostado para a anatase ($-0,66$ V vs. Ag/AgCl em pH = 5,0 KAVAN *et al.*, 1996) coincide com os determinados na **Fig. 43A** pelas curvas de fotocorrente mais elevadas, onde [EDTA] = 5,0; 7,5 e 10 mmol L⁻¹ ($E_{\text{onset}} = -0,66$ V vs. Ag/AgCl). Apesar do P25 também conter rutilo em sua composição, isso seria suficiente para corroborar o modelo, mas, do ponto de vista da teoria de semicondutores, não está totalmente correto.

De acordo com (SUBRAMANIAN *et al.*, 2004), o potencial de corrente nula (E_{onset}) corresponde, em analogia, ao potencial de bandas planas (E_{FB}) em eletrodos nanoestruturados. O E_{FB} , por sua vez corresponde, sob irradiação, ao nível de Fermi aparente (E_f^*). No escuro, o nível de Fermi de um semiconductor intrínseco (ou nanoparticulado) encontra-se no meio do *Band Gap*. Ao irradiar com UV ($h\nu > E_g$) a distribuição dos elétrons é significativamente alterada, aumentando o grau de ocupação dos estados da BC e diminuindo na BV, deslocando E_f para potencial (ou energia) mais próximo do potencial da borda da BC, sendo esse novo valor cunhado de nível de Fermi aparente. Claramente, não se nega o efeito de deslocamento do E_{onset} para valores menos negativos ao determina-lo em curvas corrente-tensão, pela contribuição de componente catódica à fotocorrente provinda de processos eletródicos diretos. Mas, como na realidade $E_{\text{onset}} = E_f^*$, seu deslocamento a valores mais

negativos com o aumento da [EDTA] se dá, principalmente, pelo aumento da velocidade da reação interfacial, que aumenta a população de elétrons no filme. Em E_{onset} , o potencial de polarização do substrato se iguala ao potencial de carregamento negativo proporcionado pelos elétrons fotogerados que, em sendo mais negativo (mais e^- acumulados), força a superfície a se polarizar mais negativamente para evitar a instauração de corrente anódica ao substrato condutor. Nos valores de [EDTA] mais altos, o processo tende a ser limitado pelo número de lacunas fotogeradas e, portanto, pelo fluxo radiante incidente ou ainda, pelo número de sítios catalíticos da superfície. Isso tende a chegar a um limite assintótico máximo de concentração dos elétrons no filme para uma mesma intensidade de fluxo radiante que, a partir daí, não varia mais o E_{onset} . Se for considerada uma evidência anterior de que a partir $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de EDTA a resistência do filme de TiO_2 não se altera mais com o aumento da [EDTA] (**Fig. 43B** – dados omitidos na obtenção de curva hiperbólica Resistência vs. I_{sph}), pode-se aferir que as curvas corrente-tensão para as concentrações $5,0$; $7,5$ e 10 mmol L^{-1} apresentam valores coincidentes de E_{onset} , algo que pode ser confirmado na **Fig. 43A**.

Portanto, a conclusão a que chegaram (JIANG *et al.*, 2003) de que o E_{onset} reflete a posição de um *trap* superficial (inicialmente plausível considerando que a relaxação de e^- da BC aos *traps* é da ordem de centenas de fs) encontra-se eivada pelo fato de que a aproximação $E_{\text{FB}} = E_{\text{f}} \sim E_{\text{BC}}$ só é verdadeira para eletrodos com comportamento de *bulk* e suficientemente dopados com caráter *n*, condição em que E_{f} se encontra no centro da sub-banda doadora de elétrons que fica a apenas cerca de centésimos a décimos de eV distante da borda da banda de condução, energia essa correspondente à

ionização dos átomos doadores dopantes. Em eletrodos nanoparticulados sob fluxo radiante constante, para que E_{onset} tenda ao valor de E_{BC} , a reação de suas fotolacunas *trapeadas* com os doadores de elétrons precisa ser muito mais rápida do que a dos elétrons em seus *traps* com aceptores (ex. O_2), levando a um carregamento negativo do filme (do contrário $E_{\text{onset}} = E_{\text{BV}}$). A concentração do doador (ex. EDTA) precisa ser alta a ponto da taxa de reação interfacial suprir uma concentração máxima de elétrons no filme (condutividade máxima), refletindo uma distribuição que nivela E_f^* na borda da banda de condução.

Outro dado importante retirado da curva corrente-tensão da **Fig. 44A** é a curva de correlação entre a fotocorrente de saturação (I_{sph}) e a concentração de EDTA (**Fig. 44**).

Fig. 44 – (A) Curva correlacionando a fotocorrente de saturação (I_{sph}) amostrada em +0,4 V vs. Ag/AgCl com a concentração de EDTA em NaNO_3 0,1 mol L^{-1} . (B) detalhamento da região entre 0,0 e 1,0 mmol L^{-1} de EDTA para observação da região linear presente na curva (A). Dados provenientes da **Fig. 43**.

A curva correlacionando I_{sph} com a $[\text{EDTA}]$ (**Fig. 44A**) mostra diferentes regiões de resposta, iniciando pela região linear (**Fig. 44B**) às menores concentrações, seguindo para a quebra da linearidade com função monotônica assintótica até o final da região de estudo. De acordo com (JIANG *et al.*, 2006),

as diferentes faixas de resposta da curva são resultantes da divergência na interação do soluto orgânico, no caso EDTA, com os diferentes sítios de coordenação existentes na superfície do TiO_2 e suas respectivas cinéticas de reação. Primeiramente, segundo os autores, o caráter monotônico da curva, ou seja, a ausência de nivelamentos e troca de tendência da função, mostra que o EDTA não discrimina os diferentes sítios de reação, de modo a reagir com todos sob o critério cinético de cada um.

Sugere-se (JIANG *et al.*, 2006) que a corrente de saturação mensurada na região de resposta linear da curva da **Fig. 44A** e detalhado no **item B** é produto, predominante, do processo de transferência de elétrons em complexos superficiais de cinética de transferência de carga rápida, com controle por transporte de massa. Eles ocorrem em sítios de átomos de $_{IV}\text{Ti}^{4+}$ que representam defeitos da superfície e, portanto, regiões mais escassas, limitando a quantidade formada dos complexos e, por isso, observa-se uma faixa relativamente estreita de resposta linear entre a fotocorrente de saturação e a $[\text{EDTA}]$ (até cerca de $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ segundo a **Fig. 44B**). A estabilidade desses complexos em relação aos demais é justificada pelo caráter bidentado da coordenação do EDTA com o Ti(IV) ($\Delta S > 0$), dado o seu número de coordenação ($\text{NC} = 4$) inferior. O Ti(IV) no TiO_2 , seja na forma anatase ou rutilo, tende a se estabilizar em campo ligante octaédrico ($\text{NC} = 6$) (DIEBOLD, 2003).

Como não se utilizou nenhum tipo de convecção e o experimento foi realizado na presença de eletrólito de suporte, a reação nesses sítios é muito possivelmente controlada por difusão, sugerindo-se a seguinte equação de tratamento semiempírico da transferência de massa em estado estacionário

para correlação da fotocorrente de saturação (I_{sph}) com a concentração do EDTA (Eq. 40).

$$I_{sph} = \frac{nFADC}{\delta} \text{ (Eq. 40)}$$

Onde I_{sph} é a fotocorrente de saturação, n é o número de elétrons envolvidos, F é a constante de Faraday, A é a área ativa do eletrodo modificado, D é o coeficiente de difusão da espécie, C é a sua concentração no seio da solução e δ é a extensão da camada de difusão. Utilizando uma mesma velocidade de varredura para todas as curvas, esperam-se valores bastante concordantes de extensão da camada de difusão. Todavia é fundamental que ela não seja muito baixa, vez que ao operar com células com espessura muito pequena (tendendo à camada delgada) limita-se a extensão da camada de difusão à distância da parede oposta da célula, de modo a quebrar a sua divisão com o seio da solução e desviar a fotocorrente medida da condição de fotocorrente limite em estado estacionário semiinfinito de transferência de massa.

Para $[EDTA] > 0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ a correlação foge da linearidade e, deste modo, outros modelos de adsorção relativos aos sítios de νTi tendem a predominar. Exemplos de estruturas de adsorvatos reportadas para outros compostos policarboxilados na literatura (MENDIVE *et al.*, 2005; RONCAROLI e BLESA, 2010) representam (i) um tipo de interação bidentada com a superfície, que compreende uma ligação coordenada simples com o átomo de $\nu\text{Ti(IV)}$ e uma interação análoga à ligação de hidrogênio entre o oxigênio da dupla da carboxila (C=O) e o hidrogênio de protonação do O_{ponte} e (ii) outro tipo que compreende apenas a ligação coordenada simples com o átomo de $\nu\text{Ti(IV)}$. Como esses sítios concebem um processo global de fotooxidação mais

lento pela baixa velocidade de coordenação com a superfície ou até dessorção dos produtos (REGAZZONI *et al.*, 1998), a taxa de elétrons transferidos por sítio é menor, o que leva ao aumento não proporcional de I_{sph} .

Assim, propõe-se que provavelmente a quebra da linearidade das curvas representa a mudança de governo da fotocorrente/reação, inicialmente (até $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$) ditada pelo transporte do EDTA à superfície do TiO_2 e, acima disso, pela cinética da reação global de transferência de carga (adsorção do reagente + transferência + dessorção dos produtos) até o limite de saturação da fotocorrente em função da [EDTA], a partir do qual a demanda por lacunas passa a ser determinante.

6. Conclusões e Perspectivas

Com o início da produção em massa de LEDs de alta intensidade e eficiência de emissão na região do ultravioleta próximo (principalmente, 365 nm), o interesse em pesquisas e aplicações correlatas ao processo fotocatalítico e fotoeletrocatalítico utilizando fontes artificiais de radiação apresenta considerável potencial de aumento. Nesse contexto, o fotocatalisador comercial P25 pode ser convenientemente explorado como fonte de nanopartículas não dopadas de titânia para os processos supracitados, principalmente após a ruptura dos seus aglomerados pela repulverização. Os melhores resultados de estabilidade para a dispersão coloidal de TiO_2 foram encontrados em $\text{pH} = 1$, muito abaixo do pH_{PIE} , ajustados com ácidos cujo contra-ânion não apresenta interação tão significativa com a superfície ou com os grupamentos titanóis ($>\text{TiOH}_2^+$) superficiais (p. ex. ânions cloreto e perclorato são preferíveis em relação ao hidrogenossulfato/sulfato).

Camadas de TiO_2 com espessuras variáveis podem ser prontamente depositadas na superfície de ouro pela exposição do metal polido à suspensão coloidal do fotocatalisador em meio de água acidulada ou pelo gotejamento e secagem da suspensão sobre a superfície. Eletrodos de ouro modificados por ambos os métodos se mostraram funcionais e duráveis, mesmo quando expostos a fluxo tangencial de alguns cm s^{-1} . Os procedimentos desenvolvidos são tão simples e rápidos que podem ser facilmente ampliados para modificação de áreas maiores, principalmente por não requererem nenhum tratamento térmico em fornos ou muflas, etapa comum na literatura de preparo de filmes de TiO_2 . O procedimento pode ser estendido para eletrodos de ouro

embutidos, impressos ou depositados por vapor, plasma ou *sputtering* em substratos poliméricos. Por exemplo, após a remoção do filme de proteção de um CD-R para exposição do ouro (CDs Mitsui Gold) (ANGNES et al., 2000), o disco ou seções derivadas podem ser facilmente modificados pelo método de *dip-coating*. Os estudos realizados para melhorar a estabilidade das suspensões de TiO_2 P25 podem ainda trazer contribuições para a eficiência de outros métodos de modificação como o *spin coating*, além de oferecer metodologia compatível com os substratos cerâmicos convencionais de ITO e FTO, permitindo assim estudos de influência das etapas de tratamento térmico na coesão do filme nanoparticulado e a capacidade de transporte de carga resultante.

Através de estudos simples baseados em curvas corrente-tensão empregando um LED UV emitindo em 370 nm, foi possível determinar o comportamento dos filmes de P25 e confrontá-lo com o de filmes nanoporosos espessos depositados sobre ITO e termicamente tratados (ZHANG et al., 2009), levando à constatação de que, por um lado, apresentam performance inferior mas comparável em termos de transporte de carga fotogerada e, por outro, enorme vantagem na simplicidade, agilidade e baixo custo do procedimento.

As características voltamétricas do filme de P25 depositado em ouro pelos protocolos aqui expostos o remetem à classe de eletrodos nanoparticulados não-dopados (intrínsecos), em que a cinética de transferência interfacial de um de seus transportadores (h^+ ao TiO_2) controla a condutividade do filme. Ao aplicar um potencial suficientemente acima do potencial de corrente nula (E_{onset}), mais precisamente na região de saturação da

fotocorrente (I_{sp}), é possível drenar corrente anódica que porta relação direta com este processo, assim, tornando a interface Au/TiO₂ uma sonda da etapa limitante da reação fotoquímica adjacente. Isso é particularmente interessante para estudos de interação de solutos orgânicos com a superfície, inclusive permitindo o desenvolvimento ou ajuste de modelos de adsorção (JIANG *et al.*, 2003), o estudo cinético de degradação de compostos orgânicos de interesse ambiental arbitrando modelos matemáticos de decaimento de fotocorrente (JIANG *et al.*, 2004) ou ainda parâmetros interferentes, como por exemplo, os eletrólitos concomitantes da matriz. Essas informações são relevantes para os estudos de viabilidade de aplicação do processo fotocatalítico ao tratamento de água juntamente aos fenômenos de desativação dos sítios superficiais, pouco abordados na literatura e que parecem prejudicar substancialmente o desenvolvimento de tecnologias em diversos sentidos.

Outro parâmetro interessante obtido pelas curvas corrente-tensão (ou cronopotenciogramas à corrente nula) é o nível de Fermi aparente que pode ser estimado pela sua equivalência ao potencial de corrente nula (E_{onset}). Através deste conceito é possível obter protocolos de testes para materiais semicondutores nanoparticulados, de modo a avaliar efeitos diversos correlatos à fotogeração e o transporte de carga, como a redução do tamanho de partícula, supressão de recombinação proporcionada pela nanodecoração de diversos metais nobres (SUBRAMANIAN *et al.*, 2004) e outros nanocompósitos.

Por fim, provavelmente devido à penetrabilidade do eletrólito nos filmes nanoparticulados, muitas das características originais do substrato condutor como sensor voltamétrico são mantidas (no escuro) após a modificação com os

filmes aqui estudados, possibilitando seu aproveitamento em aplicações eletroanalíticas. Apesar de se ter constatado ligeira queda de fotoatividade durante irradiações sucessivas e algumas limitações ao transporte de carga pela imperfeita coesão das partículas do filme semicondutor, a otimização da interface Au/TiO₂ e da célula fotoeletroquímica encontra-se bem ajustada ao desenvolvimento futuro de dispositivos que acoplem a determinação da demanda química de oxigênio (DQO – ZHANG *et al.*, 2009) durante a etapa de abertura fotocatalítica de amostras aquosas para digestão de orgânicos interferentes com a determinação voltamétrica subsequente da concentração total dos metais livres e recém-liberados, um protótipo de função dual inédito na literatura e, conseqüentemente, no mercado de tecnologias emergentes.

7. Referências

ABRAHAM, M.A.; HESKETH, R.P., *Reaction Engineering in Pollution Prevention*; Elsevier Science: New York 2000; p. 129.

ADAMS, W.G. e DAY, R.E., *Proceedings of the Royal Society of London A*, v. 25, p. 113, 1877.

Aetna Plastics: Typical Properties of PCTFE. Disponível em:

<http://www.aetnoplastics.com/site_media/media/attachments/aetna_product_aetnaproduct/18/PCTFE.pdf>. Acesso em 06/01/2017.

AGOSTINHO, S.M.L.; VILLAMIL, R.F.V.; AGOSTINHO-NETO, A. e ARANHA, H., *Química Nova*, v. 27, p. 813, 2004.

AGRIOS, A.G. E PICHAT, P., *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 35, p. 655, 2005.

ALDER, AC; SIEGRIST, H; GUJIER, W; GIGER W., *Water Research*, v. 24, p. 733, 1990.

ALIVISATOS, P., *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, p. 3, 2000.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. e MAROTTA, R., *Catalysis Today*, v. 53, p. 51, 1999.

ANGNES, L.; RICHTER, E.M.; AUGELLI, M.A.; KUME, G.H., *Analytical Chemistry*, v. 72, p. 5503, 2000.

ANPO, M., SHIMA, T. e KUBOKAWA, Y., *Chemistry Letters*, v. 12, p. 1799, 1985.

AUGUSTYNSKI, J., *Electrochimica Acta*, v. 38, p. 43, 1993.

BACCARO, A.L.B. Aperfeiçoamento de sistema de preparo de amostras em microescala por processamento fotoeletrocatalítico de matéria orgânica em célula eletroquímica irradiada com UV-LED, visando à análise de traços de metais. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. doi:10.11606/D.46.2012.tde-28052012-104226. Acesso em: 2017-01-16.

BACCARO, A.L.B. e GUTZ, I.G.R., *Electrochemistry Communications*, v. 31, p. 28, 2013.

BAEDEKER, K. e PAULI, E., *Physikalische Zeitschrift*, v. 9, p. 431, 1908.

BAKARDJIEVA, S.; ŠUBRT, J.; ŠTENGL, V.; DIANEZ, M.J.; SAYAGUES, M.J., *Applied Catalysis B*, v. 58, p. 193, 2005.

BECQUEREL, A.E., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. 9, p. 145, 1839.

BECQUEREL, A.E., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v. 9, p. 561, 1839.

BEDINI, A.; MAURINO, V.; MINELLA, M.; MINERO, C. e RUBERTELLI, F., *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 11, p. 184, 2008.

BERGER, T.; LANA-VILLARREAL, T.; MONLLOR-SATOCA, D.; GÓMEZ, R., *Electrochemistry Communications*, v. 8, p. 1713, 2006.

BICELLI, L.P. e RAZZINI, G., *Surface Technology*, v. 20, p. 383, 1983.

BICKLEY, R.I.; GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J.S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R.J.D., *Journal of Solid State Chemistry*, v. 92, p. 178, 1991.

BILECKA, I.; BARCZUK, P.J.; AUGUSTYNSKI, J., *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 979, 2010.

BLAKEMORE, J.S., *Semiconductor Statistics*, Pergamon Press: Oxford, 2002; v. 3, p. 11.

BLOCH, F., *Zeitschrift für Physik*, v. 52, p. 555, 1928.

BOLTS, J.M. e WRIGHTON, M.S., *The Journal of Physical Chemistry*, v. 80, p. 2641, 1976.

BRAUCH, H.J.; SCHULLERER, S., *Vom Wasser*, v. 69, p. 55, 1987.

BRUS, L., *Physical Review B*, v. 53, p. 4649, 1996.

BUSCH, G., *European Journal of Physics*, v. 10, p. 254, 1989.

BUSCH, K.W.; BUSCH, M.A.; GOPALAKRISHNAN, S.; CHIBOWSKI, E., *Colloid & Polymer Science*, v. 273, p. 1186, 1995.

BUTLER, M.A., *Journal of Applied Physics*, v. 48, p. 1914, 1977.

BUXTON, G.V.; GREENSTOCK, C.L.; HELMAN, W.P.; ROSS, A.B., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 17, p. 513, 1988.

CAHEN, D.; GRÄETZEL, M.; GUILLEMOLES, J.F. e HODES, G., *Electrochemistry of Nanomaterials*, Wiley: VCH Verlag, 2001; p. 201.

CANFIELD, D.; FURTAK, T. e PARKINSON, B.A., *Journal of Applied Physics*, v. 51, p. 6018, 1980.

CARVALHAL, R.F.; FREIRE, R.S.; KUBOTA, L.T., *Electroanalysis*, v. 17, p.1251, 2005.

CAVICCHIOLI, A. e GUTZ, I.G.R., *Analytica Chimica Acta*, v. 445, p. 127, 2001.

CHOI, W.; HONG, S.J.; CHANG, Y-S.; CHO, Y., *Environmental Science and Technology*, v. 34, p. 4810, 2000.

CORNU, C.J.G.; COLUSSI, A.J. e HOFFMANN, M.R., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 3156, 2003.

DANIEL, D. e GUTZ, I.G.R., *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 522, 2007.

DAVY, H., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 111, p. 236, 1821.

DE LAAT, J.; LE, G.T. e LEGUBE, B., *Chemosphere*, v. 55, p. 715, 2004.

DÉSAGULLIERS, J.T., *Dissertation sur l'électricité des corps*. Bordeaux: Brun, 1742.

DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G. e SELLONI, A., *Physical Review Letters*, v. 97, p. 166803, 2006.

DIEBOLD, U., *Surface Science Reports*, v. 48, p. 53, 2003.

DÜNWALD e WAGNER, *Zeitschrift für Physik B*, v. 22, p. 212, 1933.

FARADAY, M., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 123, p. 507, 1833.

FINKLEA, H.O., *Semiconductor Electrodes*, Elsevier: New York, 1988; p. 1-18.

FORNARINI, L.; STIRPE, F. e SCROSATI, B., *Journal of the Electrochemical Society*, v. 130, p. 2184, 1983.

Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems : Photovoltaics Report.

Disponível em: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>. Acesso em 03/03/2017.

FRENKEL, J., *Zeitschrift für Physik*, v. 35, p. 652, 1926.

FRITTS, C.E., *American Journal of Science*, v. 26, p. 465, 1883.

FRITTS, C.E., *Proceedings of the American Association for the Advancement of Science*, v. 33, p. 97, 1883.

FU, Y. E CAO W.H., *Journal of Applied Physics*, v. 100, p.84324, 2006.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A., *Surface Science Reports*, v. 63, p. 515, 2008.

GALE, R.J., *Spectroelectrochemistry, Theory and Practice*; New York: Plenum Press, 1988; p. 350.

GAPONENKO, S.V., *Introduction to Nanophotonics*, Cambridge University Press: Cambridge, 2010.

GARDINER, J., *Water Research*, v. 10, p. 507, 1976.

GE, Y.; SCHIMEL, J.P.; HOLDEN, P.A., *Environmental Science & Technology*, v. 45, p. 1659, 2011.

GERIKE P., FISCHER, W.K., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 3, p. 159, 1979.

GERISCHER, H., *Physical Chemistry*, v. IXA, Academic Press: New York, 1970; Cap. 5.

GINLEY, D.S. e BUTLER, M.A., *Journal of Applied Physics*, v. 48, p. 2019, 1977.

GRÄTZEL, M., *Nature*, v. 414, p. 338, 2001.

GRAY, S., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 37, p. 18, 1731.

GREEN, M.A., *Physica E*, v. 14, p. 11, 2002.

GROENEVELD, E., *Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)-nanocrystals*, Utrecht University (tese), Utrecht, 2012.

GUDDEN, B., *Physikalisch-Medicinische Societät zu Erlangen*, v. 62, p. 289, 1930.

GUTZ, I. G. R., programa CurTiPot - pH e Curvas de Titulação Potenciométrica: Análise e Simulação, versão 4.2, <<http://www.iq.usp.br/gutz/Curtipot.html>>. Acesso em 27/06/2016.

HAGFELDTT, A. E GRÄTZEL, M., *Chemical Reviews*, v. 95, p. 49, 1995.

HAICK, H. e PAZ, Y., *ChemPhysChem*, v. 4, p. 617, 2003.

HALL, E.H., *Philosophical Magazine*, v. 9, p. 225, 1879.

HALL, S.; BRADLEY, T.; MOORE, J.T.; KUYKINDALL, T.; MINELLA, L., *Nanotoxicology*, v. 3, p. 91, 2009.

HEISENBERG, W., *Annalen der Physik (Leipzig)*, v. 10, p. 888, 1931.

HENDERSON, B., IMBUSCH, G.F.: *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press: Oxford, 1989.

HENDERSON, M.A., *Surface Science Reports*, v. 46, p. 1, 2002.

HENDERSON, M.A.; EPLING, W.S.; PEDEN, C.H.F. e PERKINS C.L., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 534, 2003.

HITTORF, J.W., *Annalen der Physik (Leipzig)*, v. 84, p. 1-28, 1851.

HODES, G.; ALBU-YARON, A.; DECKER, F. e MOTISUKE, P., *Physical Review B*, v. 36, p. 4215, 1987.

HODES, G.; HOWELL, I.D.J. e PETER, L.M., *Journal of the Electrochemical Society*, v. 139, p. 3136, 1992.

HOWE, R.F. e GRÄETZEL, M., *Journal of Physical Chemistry*, v. 91, p. 3906, 1987.

HURUM, D.C.; AGRIOS, A.G.; GRAY, K.A.; RAJH, T.; THURNAUER, M.C., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 4545, 2003.

IMANISHI, A.; OKAMURA, T.; OHASHI, N.; NAKAMURA, R. E NAKATO, Y., *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, p. 11569, 2007.

Inspired Living: Titanium Dioxide. Disponível em:

<<http://www.inspiredliving.com/titanium-dioxide-tio2/>>. Acesso em 26/04/2016.

JIANG, D.; ZHAO, H.; ZHANG, S. e JOHN, R., *Journal of Catalysis*, v. 223, p. 212, 2004.

JIANG, D.; ZHAO, H.; ZHANG, S.; JOHN, R. e WILL, G.D., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 156, p. 201, 2003.

JIANG, D.; ZHAO, H.; ZHANG, S.; JOHN, R., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 177, p. 253, 2006.

JIANG, D.; ZHAO, H.; ZHANG, S.; JOHN, R., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 12774, 2003.

JOST, W., *Journal of Chemical Physics*, v. 1, p. 466, 1933.

KAISER, D.L.; WATTERS, R.L, NIST Certificate of Analysis of Standard Reference Material® 1898 Titanium Dioxide Nanomaterial, Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <<https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1898.pdf>>. Acesso em 27/04/2016.

KAMBHAMPATI, P., *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 22089, 2011.

- KATAOKA, S.; GURAU, M.C.; ALBERTORIO, F.; HOLDEN, M.A.; LIM, S-M.; YANG, R.D. e CREMER, P.S., *Langmuir*, v. 20, p. 1662, 2004.
- KAVAN, L.; GRÄTZEL, M.; GILBERT, S.E.; KLEMENZ, C. E H.J. SCHEEL, *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, p. 6716, 1996.
- KAZARINOV, V.E.; ANDREEV, V.N.; MAYOROV, A.P., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 130, p. 277, 1981.
- KIM, G. e CHOI, W., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 100, p. 77, 2010.
- KIM, Y-C; LEE, K-H; SASAKI, S.; HASHIMOTO, K.; IKEBUKURO, K.; KARUBE, I., *Analytical Chemistry*, v. 72, p. 3379, 2000.
- KIMMEL, G.A. e PETRIK, N.G., *Physical Review Letters*, v. 100, p. 196102, 2008.
- KISCH, H., *Angewandte Chemie Int. Ed.*, v. 52, p. 812, 2013.
- KITTEL, C. E KROEMER, H., *Thermal Physics*, 2^a ed, W.H. Freeman: San Francisco., 1980; p. 357.
- KLIMOV, V.I., *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 58, p. 635, 2007.
- KOENIGSBERGER, J. e REICHENHEIM, O., *Physikalische Zeitschrift*, v. 7, p. 570, 1906.
- KOENIGSBERGER, J. e WEISS, J., *Annalen der Physik (Leipzig)*, v. 35, p. 1, 1911.
- KOENIGSBERGER, J., *Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik.*, v. 11, p. 84, 1914.
- KOENIGSBERGER, J., *Metallische Leitung Handbuch d Elektr. und d. Magnetismus Bd.*, 3 ed., L Graetz (Leipzig: Barth), 1923, pp. 597-724.
- KOLB, M.; RACH, P.; SCHÄFER, J.; WILD, A., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 342, p. 341, 1992.
- KOOLE, R.; GROENEVELD, E.; VANMAEKELBERGH, D.; MEIJERINK, A. e Donegá, C.M., *Nanoparticles*, Springer: Verlag-Berlin-Heidelberg, 2014; p. 13.

KORMANN, C.; BAHNEMANN, D.W.; HOFFMANN, M.R., *Environmental Science & Technology*, v. 25, p. 494, 1991.

LARK-HOROVITZ K, *The present state of physics The New Electronics*, ed. F.S. Brackett. Washington, D.C.: *American Association for the Advancement of Science*), 1954, pp 57-157.

LAWLESS, D.; SERPONE, N. e MEISEL, D., *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, p. 5166, 1991.

LEJBT, B.; OSPINA-ALVAREZ, N.; MIECZNIKOWSKI, K.; KRASNODEBSKA-OSTREGA, B., *Applied Surface Science*, 2016, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.112>>. Acesso em 27/06/2016.

LEWERENZ, H.J.; GERISCHER, H. e LUBKE, M., *Journal of the Electrochemical Society*, v. 131, p. 100, 1984.

LEWERENZ, H.J.; HELLER, A. e DI SALVO, F.J., *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, p. 1877, 1980.

LIANG, H-C.; LI, X-Z.; YANG, Y-H. e SZE, K-H, *Chemosphere*, v. 73, p. 805, 2008.

LIU, Y-C.; LIN, P-I.; CHEN, Y-T.; GER, M-D.; LAN, K-L.; LIN, C-L., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 14897, 2004.

LÓPEZ, R. e GÓMEZ, R., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 61, p. 1, 2012.

ŁUKASIAK, L. E JAKUBOWSKI, A., *Journal of Telecommunications and Information Technology*, v. 1, p. 3, 2010.

LUND, H. e HAMMERICH, O., *Organic Electrochemistry*, 4 ed., New York: Marcel Dekker Inc., 2001; p. 273.

MACÁK, J.M.; TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, P., *Angewandte Chemie Int. Ed.*, v. 44, p. 2100, 2005.

MACWAN, D.P; DAVE, P.N.; CHATURVEDI, S., *Journal of Materials Science*, v. 46, p. 3669, 2011.

MADDEN, T.H.; DATYE, A.K.; FULTON, M., *Environmental Science and Technology*, v. 31, p. 3475, 1997.

MAEDA, H.; IKEDA, K.; HASHIMOTO, K.; AJITO, K.; MORITA, M.; FUJISHIMA, A., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 3213, 1999.

MANDZY, N.; GRULKE, E.; DRUFFEL, T., *Powder Technology*, v. 160, p. 121, 2005.

MARUTHAMUTHU, P. e NETA, P., *The Journal of Physical Chemistry*, v. 81, p. 1622, 1977.

MARX, H.J. E VAN MUFFLING, A., *Radio Reception: A simple and complete explanation of the principles of radio telephony*. New York: G.P. Putnam's sons, 1922, p. 43, fig. 27.

MENDES, L.F.; ZAMBOTTI-VILLELA, L.; SIMAS-RODRIGUES, C.; COLEPICOLO, P., *Journal of Applied Phycology*, v. 27, p. 1307, 2015.

MENDIVE, C.B.; BAHNEMANN, D.W. e BLESÁ, M.A., *Catalysis Today*, v. 101, p. 237, 2005.

MICIC, O.I.; ZHANG, Y.; CROMACK, K.R.; TRIFUNAC, A.D. e THURNAUER, M.C., *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, p. 13284, 1993.

MINELLA, M.; FAGA, M.G.; MAURINO V.; MINERO C.; PELIZZETTI E.; COSUCCIA S. E MARTRA G., *Langmuir*, v. 26, p. 2521, 2010.

MINERO, C.; BAHNEMANN, D. E ROBERTSON, P., *Environmental Photochemistry Part III*. Springer: Verlag-Berlin-Heidelberg, 2013; pp. 23-44.

MINERO, C.; CATOZZO, F. e PELIZZETTI, E., *Langmuir*, v. 8, p. 481, 1992.

MINERO, C.; MARIELLA, G.; MAURINO, V. e PELIZZETTI, E., *Langmuir*, v. 16, p. 8964, 2000.

MÖNCH, W., *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Berlin-Heidelberg: Springer, 2001.

NAKAMURA, R.; IMANISHI, A.; MURAKOSHI, K. e NAKATO Y., *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, p. 7443, 2003.

Nanolab Technologies: EDS(EDX) – Oxford. Disponível em:
<<http://www.nanolabtechnologies.com/EDS-EDX-Oxford>>. (Acesso em:
28/04/2016).

NEAMEN, D. A., *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, 3 ed., Nova Iorque: Mc Graw Hill, 2003; 522 p.

Nichia Corporation: Specifications for UV LED NCSU033B. Disponível em:
<<https://www.nichia.co.jp/specification/products/led/NCSU033B-E.pdf>>. Acesso em 29/12/2016.

NIKITENKO, S.I.; VENAULT, L. e MOISY, PH., *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 11, p. 139, 2004.

NOSAKA, Y.; KOMORI, S.; YAWATA, K., HIRAKAWA, T. e NOSAKA, Y.A., *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, p. 4731, 2003.

NOTEMANN, B., *Applied and Environmental Microbiology*, v. 58, p. 671, 1992.

OHNO, T.; SARUKAWA, K. e MATSUMURA, M., *New Journal of Chemistry*, v. 26, p. 1167, 2002.

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O.O.; LI, D.; ABE, R., *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, v. 216, p. 179, 2010.

OLLIS, D.F. e Al-Ekabi, H. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier: New York, 1993.

ORTON, J., *Semiconductors and the Information Revolution: Magic Crystals that Made IT Happen*. Amsterdam: Academic Press/Elsevier, 2009, pp. 35–36.

PAGNOUT, C.; JOMINI, S.; DADHWAL, M.; CAILLET, C.; THOMAS, F.; BAUDA, P., *Colloids and Surfaces B*, v. 92, p. 315, 2012.

PAULI, W., *1930-1939 Scientific Correspondence with Bohr, Einstein, Heisenberg and others*, Berlin: Springer, v. 2, 1985, p. 94.

PEDROTTI, J.J.; ANGNES, L.; GUTZ, I.G.R., *Electroanalysis*, v. 8, p. 673, 1996.

PEIRO, A.M.; COLOMBO, C.; DOYLE, G.; NELSON, J.; MILLS, A. e DURRANT, J.R., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 23255, 2006.

PETÁK, P. E VYDRA, F., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 33, p. 161, 1971.

PICKUP, J., *Applied and Environmental Microbiology*, v. 58, p. 671, 1992.

Portal Brasil: Lei das Águas Assegura Disponibilidade do Recurso no País.
Disponível em <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2010/10/lei-das-aguas-assegura-a-disponibilidade-do-recurso-no-pais>>. Acesso em 18/08/2016.

POU, S.; COHEN, M.S.; BRITIGAN, B.E. e Rosen, G.M., *The Journal of Biological Chemistry*, v. 264, p. 12299, 1989.

RABANI, J.; YAMASHITA, K.; USHIDA, K.; STARK, J. e KIRA, A., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 1689, 1998.

RABOUW, F.T. e DONEGA, C.M., *Topics in Current Chemistry (Z)*, v. 374, p. 58, 2016.

RAZZINI, G.; BICELLI, L.P., PINI, G. e SCROSATI, B., *Journal of the Electrochemical Society*, v. 128, p. 2134, 1981.

REDDY, K.M.; MANORAMA, S.V. E REDDY, A.R., *Materials Chemistry and Physics*, v. 78, p. 239, 2002.

REGAZZONI, A.E.; MANDELBAUM, P.; MATSUYOSHI, M.; SCHILLER, S.; BILMES, S.A.; BLESÁ, M.A., *Langmuir*, v. 14, p. 868, 1998.

REIF, F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw–Hill: New York, 1965; p. 341.

RIECKE, V.E., *Annalen der Physik und Chemie*, v. 66, p. 353, 1898.

RIECKE, V.E., *Annalen der Physik und Chemie*, v. 66, p. 545, 1898.

RILEY, R.G; ZACHARA, J.M; WOBBER, F.H., Chemical contaminants on DOE lands and selection of contaminant mixtures for subsurface science research. US Department of Energy, DOE/ER-0547T, 1992.

ROBERTS, M. *Chem. Week*, p. 32, 21 de April de 1993.

RODES, G.; HOWELL, I.D.J. e PETER, L.M., *Journal of the Electrochemical Society*, v. 139, p. 3136, 1992.

ROGACH, A.L., KLAR, T.A., LUPTON, J.M., MEIJERINK, A. e FELDMANN, J., *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, p. 1208, 2009.

RONCAROLI, F. e BLESÁ, M.A., *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, p. 9938, 2010.

ROWLAND, *Philosophical Magazine*, v. 9, p. 432, 1880.

SABESP: Tratamento de Água.

Disponível em <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47>>. Acesso em 18/08/2016.

SAKATA, T.; KAWAI, T. e HASHIMOTO, K., *Journal of the Physical Chemistry*, v. 88, p. 2344, 1984.

SANCHEZ, J. e AUGUSTYNSKI, J., *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, v. 103, p. 423, 1979.

SARKAR, T.K.; MAILLOUX, R.; OLINER, A.A.; SALAZAR-PALMA, M.; SENGUPTA, D.L., *The History of Wireless*. Hoboken: Wiley, 2006.

SHOCKLEY, W. e QUEISSER, H.J., *Journal of Applied Physics*, v. 32, p. 510, 1961.

SHRIVER, D.F. e ATKINS, P.W., *Química Inorgânica*. Trad. Maria Aparecida Gomes, 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006; p. 130.

SKINNER, D.E.; COLOMBO JR., D.P.; CAVALERI, J.J. e BOWMAN, R.M., *Journal of Physical Chemistry*, v. 99, p. 7853, 1995.

SMITH, W., *Nature*, v. 7, p. 303, 1873.

SOLBRAND, A.; LINDSTRÖM, H.; RENSMO, H.; HAGFELDT, A.; LINDQUIST, S-E., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 2514, 1997.

STRUTT, M.J.O., *Annalen der Physik (Leipzig)*, v. 86, p. 319, 1928.

ŠTULÍK, K. e VYDRA, F., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 16, p. 385, 1968.

SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E.E. e KAMAT, P.V., *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, p. 4943, 2004.

TACHIKAWA, T. e MAJIMA, T., *Chemical Society Reviews*, v. 39, p. 4802, 2010.

TADROS, T., *Colloids and Interface Science Series, Colloid Stability: The Role of Surface Forces, Part 1*; Weinheim: Wiley-VCH, 2007; pp. 1–22.

TAMAKI, Y.; FURUBE, A.; MURAI, M.; HARA, K.; KATOH, R. e TACHIYA, M., *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 416, 2006.

TAMAKI, Y.; HARA, K.; KATOH, R.; TACHIYA, M. e FURUBE, A., *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 11741, 2009.

The Nobel Prize in Physics (1909). Disponível em:

<https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1909/>. Acesso em 14/09/2016.

TUCKER, M.D.; BARTON, L.L.; THOMSON, B.M.; WAGENER, B.M.; ARAGON, A., *Waste Management*, v. 19, p. 477, 1999.

TURCHI, C.S. e OLLIS, D.F., *Journal of Catalysis*, v. 122, p. 178, 1990.

Ultravation: TiO₂ Infused Carbon PCO Air Purifier. Disponível em:

<<http://www.ultravation.com/uv-catalyst-carbon-infused-pco-air-purifier/>>. Acesso em 26/04/2016.

University of Cambridge (DoITPoMS): Introduction to Semiconductors.

Disponível em: <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/direct.php>>. Acesso em 04/12/2016.

VILLANUEVA-CAB, J.; JANG, S-R.; HALVERSON, A.F.; ZHU, K. E A.J. FRANK, *Nano Letters*, v. 14, p. 2305, 2014.

VILLARREAL, T.L.; GÓMEZ, R.; NEUMANN-SPALLART, M.; ALONSO-VANTE, N.; SALVADOR, P., *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 15172, 2004.

VOLTA, A., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 72, p. 237, 1782.

VON BAUMBACH, H.H. e WAGNER, C., *Zeitschrift für Physikalische Chemie B*, v. 22, p. 199, 1933.

WAGNER, C. e SCHOTTKY, W., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 11, p. 163, 1931.

WAGNER, C., *Zeitschrift für Physikalische Chemie B*, v. 22, p. 181, 1933.

WANG, K-H.; HSIEH, Y-H.; WU, C-H.; CHANG, C-Y., *Chemosphere*, v. 40, p. 389, 2000.

WANG, R.; SAKAI, N.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 2188, 1999.

WEISS, J, *Experimentelle Beiträge zur Elektronentheorie aus dem Gebiet der Thermoelektrizität*, Inaugural Dissertation Albert-Ludwigs Universität. Freiburg im Breisgau, Emmendingen: Dolter, 1910.

WHITE, H.S.; ABRUNA, H.D. e BARD, A.J., *Journal of the Electrochemical Society*, v. 129, p. 265, 1982.

WILSON, A.H., *Proceedings of the Real Society A*, v. 133, p. 458, 1931.

WILSON, A.H., *Proceedings of the Real Society A*, v. 134, p. 277, 1931.

WOOD, P.M., *Biochemical Journal*, v. 253, p. 287, 1988.

WordPress: Sequestrantes.

<<https://conservantescmc.wordpress.com/2010/09/30/sequestrantes-4/>>
Acesso em 18/08/2016.

YAMAKATA, A.; ISHIBASHI, T. e ONISHI, H., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 7258, 2001.

YANG, J-K. E DAVIS, A.P., *Environmental Science and Technology*, v. 34, p. 3796, 2000.

YANG, J-K. E DAVIS, A.P., *Environmental Science and Technology*, v. 34, p. 3789, 2000.

YANG, X. e TAMAI, N., *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, p. 3393, 2001.

YOSHIHARA, T.; KATOH, R.; FURUBE, A.; TAMAKI, Y.; MURAI, M.; HARA, K.; MURATA, S.; ARAKAWA, H. e TACHIYA, M., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 3817, 2004.

YOSHIHARA, T.; TAMAKI, Y.; FURUBE, A.; MURAI, M.; HARA, K. e KATOH, R., *Chemical Physics Letters*, v. 438, p. 268, 2007.

Yu, J.C.; Yu, J.; Ho, W.; Jiang, Z.; Zhang, L., *Chemistry of Materials*, v. 14, p. 3808, 2002.

YU, J-G; YU, H-G; CHENG, B.; ZHAO, X-J; YU, J.C.; HO, W-K, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 13871, 2003.

ZEPP, R.G.; FAUST, B.C. e HOIGNÉ, J., *Environmental Science & Technology*, v. 26, p. 313, 1992.

ZHANG, S.; LI, L.; ZHAO, H.; LI, G., *Sensors and Actuators B*, v. 141, p. 634, 2009.

ZHANG, Z.; WANG, C-C.; ZAKARIA, R.; YING, J.Y., *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 10871, 1998.

ZHAO, H.; JIANG, D.; ZHANG, S.; CATTERALL, K.; JOHN, R., *Analytical Chemistry*, v. 76, p. 155, 2004.

Glossário

Arqueamento de Banda	Fenômeno de arqueamento da energia ou potencial da borda das bandas entre a interface e o seio do semicondutor devido a diferença na distribuição de elétrons entre essas regiões.
<i>Band Gap</i>	Energia de separação entre a banda de valência e condução.
Banda	Conjunto de orbitais moleculares formando um contínuo de níveis de energia.
Banda de Condução	Banda localizada imediatamente acima do nível de Fermi.
Banda de Valência	Banda localizada imediatamente abaixo do nível de Fermi.
<i>Bulk</i>	Seio do eletrólito ou do semicondutor.
Camada de Acumulação (<i>sc</i>)	Módulo da <i>space-charge layer</i> onde o transportador majoritário do semicondutor extrínseco é acumulado na interface.
Camada de Esgotamento (<i>sc</i>)	Módulo da <i>space-charge layer</i> onde o transportador majoritário do semicondutor extrínseco é esgotado na interface.
Camada de Inversão (<i>sc</i>)	Módulo da <i>space-charge layer</i> onde o transportador majoritário do semicondutor extrínseco é esgotado na interface abaixo dos níveis do transportador de carga oposta, invertendo seu caráter.
Coeficiente de Absorção (α)	constante de decaimento exponencial simples que define a extinção da radiação penetrante em um material ao longo do seu comprimento.
Comprimento de <i>Debye</i>	medida do comprimento em que a carga de um transportador apresenta efeitos eletrostáticos sobre outra carga em um meio condutor.
Comprimento de Difusão dos Transportadores	Comprimento médio que um transportador trafega entre a sua geração e o ponto final, seja ele a recombinação ou a região da <i>space-charge layer</i> para separação de carga definitiva.
Confinamento Quântico	Confinamento espacial de transportadores em um éxciton aferido pelo seu raio de Bohr, que se revela no aumento do <i>Band Gap</i> e das propriedades de transporte de carga do material.
Diodo Emissor de Luz (LED)	Componente eletrônico retificador com junção p-n emissora de luz.
Distribuição de Fermi-Dirac	Formulação matemática dentro da estatística quântica que rege os férmions. Quando o potencial químico de um sistema é o nível de Fermi, a equação é chamada de função de Fermi que rege a probabilidade de ocupação dos estados de acordo com sua energia.

Dopagem	Método de aumento de condutividade de semicondutores pela substituição do átomo parental do retículo do semicondutor por átomos dopantes com um elétron em excesso (tipo <i>n</i>) ou em falta (tipo <i>p</i>) na camada de valência.
<i>Drop Coating</i>	Metodologia de modificação de superfícies através do gotejamento de suspensão modificadora no substrato seguido da secagem para deposição do material suspenso.
Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	Técnica para determinação do tamanho de partículas submicrométricas suspensas em dispersão aquosa baseada no espalhamento de luz monorefletida por amostra monomodal e monodispersa.
Éxciton	Modelo de quasi-partícula utilizado para descrever coletivamente o comportamento do par e^-/h^+ .
Fônon	Quantum de som.
Fotocatálise	Tipo específico de catálise onde o catalisador é ativado por luz.
Fotocondução	Transporte de carga por transportadores fotogerados (e^-/h^+).
Fotocorrente	Grandeza de medida
Fotoexcitação	Promoção de elétrons da banda de valência à banda de condução, formando o par e^-/h^+ de transportadores de carga.
Fotolacunas	Orbitais vacantes com capacidade de transporte de carga positiva (h^+), gerados pela fotoexcitação de elétrons.
Fóton	Quantum de luz.
Função de decaimento exponencial	Função do tipo $f(x) = A \exp(-k \cdot x)$.
Função Hiperbólica	Função do tipo $f(x) = 1/x$.
Função Monotônica	Qualquer função matemática que preserva (crescente) ou inverte (decrecente) a relação de ordem.
Grupamento Titanol	Grupamentos anfóteros compostos pelo átomo de Ti e as águas de hidratação na superfície da Titânia ($>TiOH$).
Lacunas	Orbitais vacantes com capacidade de transporte de carga positiva (h^+).
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	Microscopia de campo claro baseada na transmissão de elétrons através de uma amostra com espessura fina.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Microscopia para caracterização de superfícies condutoras baseado na interação de elétrons acelerados com a superfície do material, gerando elétrons secundários e radiação eletromagnética
Modificação <i>Layer by Layer</i>	Metodologia de modificação de superfícies baseado na aplicação de múltiplas camadas de depósito por <i>drop coating</i> .

Nível de Fermi (E_f)	Estado de energia correspondente ao potencial químico dos elétrons em um material com probabilidade de 50 % de ocupação.
Nível de Fermi Aparente (E_f^*)	Nível de Fermi do semiconductor determinado durante sua fotoexcitação.
Penetrabilidade da Radiação	Espessura na qual a radiação penetrante decai a 10 % daquela incidente.
Potencial de Arqueamento de Banda	Corresponde à diferença de potencial entre o nível de Fermi do semiconductor e o potencial formal Nernstiano desenvolvido no eletrólito por um par redox, o fotopotencial.
Potencial de Banda Plana	Potencial em que as bandas do material permanecem planas.
Potencial de Corrente Nula	Potencial em que a corrente é nula em um eletrodo de semiconductor sob irradiação.
Potencial de Polarização	Potencial acima ou abaixo do potencial de banda plana ou de corrente nula para separação e coleta de transportadores.
<i>Quantum Dots</i>	Partículas muito pequenas de semicondutores, na ordem de unidades de nm, com propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas devido ao fenômeno de confinamento quântico.
Recombinação	Processo espontâneo em que os elétrons e lacunas combinam, se eliminando e liberando energia radiante ou térmica.
Retificação	Processo em que um material sob polarização direta se torna um condutor e sob polarização reversa um isolante.
Semiconductor	Material com propriedades condutoras intermediárias entre um condutor e um isolante, sendo seu caráter condutor aumentado com a temperatura.
Semiconductor Intrínseco	Material semiconductor não dopado, contando apenas com transportados de carga gerados pela transição térmica de elétrons da banda de valência à de condução.
<i>Space-Charge Layer</i>	Região interfacial do semiconductor considerada como “um contínuo” de cargas geradas por transportadores majoritários provindos de átomos dopantes.
Sub-banda doadora	Banda verticalmente pequena localizada logo abaixo do fundo da banda de condução, com pequena diferença energética ($\sim 0,1$ eV) entre si que representa a energia de ionização dos átomos dopantes.
Sub-banda receptora	Banda verticalmente pequena localizada logo acima do topo da banda de valência, com pequena diferença energética ($\sim 0,1$ eV) entre si que representa a energia de associação dos elétrons aos átomos dopantes.

Transportador de carga	Férmion (e^- ou h^+) ocupando banda vazia em seu tipo de transportador, conferindo-lhe graus de liberdade e mobilidade ao longo do material.
<i>Trapping</i>	Fenômeno em que os transportadores de carga se deslocam a regiões do retículo do semiconductor que aumentam sua energia livre, desatrelando as funções de onda dos elétrons e fotolacunas em um <i>éxciton</i> e suprimindo sua recombinação.
Vetor de Onda	Vetor utilizado para descrever uma função de onda, com magnitude igual ao número de onda (inverso do comprimento) e direção comumente no sentido de propagação.
<i>z-average</i>	média harmônica dos dados de <i>DLS</i> analisados por cumulante aqui reportados em nm.

Anexo**Alexandre Luiz Bonizio Baccaro***Curriculum Vitae*

Informações Pessoais

Ocupação: bolsista de doutorado (CNPq).

Universidade: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Brasil.

Departamento: Química Fundamental.

Nacionalidade: brasileira (São Paulo, SP).

Data de Nascimento: 07/03/1988.

Sexo: masculino.

Estado Civil: solteiro.

Endereço: Rua Castelhana, 245, Ap. 71, Vila Andrade, São Paulo, SP.

CEP: 05728-040.

E-mail: alexandre.baccaro@gmail.com

Telefone: (011) 99550-8213.

Formação**Doutorado****2017**

Universidade de São Paulo, Brasil.

Título da Tese: “Fenômeno fotoeletrocatalítico mediado por UV/TiO₂: da rápida imobilização do TiO₂ P25 em eletrodos de ouro ao seu comportamento na fotooxidação do sistema modelo EDTA em células de camada delgada irradiadas por LED UV”.

Orientador: Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz

Bolsa: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Mestrado**2012**

Universidade de São Paulo, Brasil.

Título da Dissertação: “Aperfeiçoamento de sistema de preparo de amostras em microescala por processamento fotoeletrocatalítico de matéria orgânica em célula eletroquímica irradiada com UV-LED, visando à análise de traços de metais”.

Orientador: Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz

Bolsa: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas **2009**

Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, Brasil.

Projeto: “Determinação de metais pesados na deposição atmosférica seca e úmida na região central da cidade de São Paulo”.

Orientador: Prof. Dr. Jairo José Pedrotti.

Bolsa: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Brazil).

Licenciatura em Química **2008**

Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, Brasil.

Projeto: “A Química Forense como Tema Gerador para a Educação de Jovens e Adultos”.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Monteiro de Castro.

Ensino Fundamental e Médio **2005**

Colégio Franciscano Pio XII, São Paulo, Brasil.

Publicações

A.L.B. Baccaro e I.G.R. Gutz*. Novel photoelectrocatalytic approach aiming at the digestion of water samples, estimation of organic matter content and stripping analysis of metals in a special UV-LED irradiated cell with a TiO₂-modified gold electrode. *Electrochemistry Communications*, 2013, **31**, 28-30.

F.S. Lopes, **A.L.B. Baccaro**, M.S.F. Santos e I.G.R. Gutz*. Oxygen Bleach under the Microscope: Microchemical Investigation and Gas-Volumetric Analysis of a Powdered Household Product. *Journal of Chemical Education*, 2016, **93**, 158–161.

A.L.B. Baccaro e I.G.R. Gutz*. Quick cold preparation of TiO₂ nanolayers on gold from P25 suspensions – film structure, voltammetric behavior and photoelectrocatalytic performance for the oxidation of EDTA under UVA-LED irradiation. *Electrochimica Acta*, 2016, **214**, 295-306.

Trabalhos Apresentados em Congressos

Baccaro, A.L.B. e Pedrotti, J. J. Desenvolvimento de processo de remoção de matéria orgânica em águas de chuva para determinação de metais por voltametria de redissolução anódica. In: III Jornada de Iniciação Científica (Universidade Presbiteriana Mackenzie), São Paulo, Brasil, 2007. **(Apresentação Oral)**.

Baccaro, A.L.B. e Pedrotti, J.J. Determinação de metais pesados na deposição atmosférica seca e úmida na região central da cidade de São Paulo. In: IV Jornada de Iniciação Científica (Universidade Presbiteriana Mackenzie), São Paulo, Brasil, 2008. **(Apresentação Oral)**.

Baccaro, A.L.B. e Pedrotti, J.J. Desenvolvimento de processo de remoção de matéria orgânica em águas de chuva para determinação de metais por voltametria de redissolução anódica. In: 60th Annual Meeting of Brazilian Society for the Progress of Science (SBPC), Campinas, Brazil, 2008. **(Sessão de Pôster)**.

Baccaro, A.L.B.; Carvalho, L.A.C.; Castro, A.M. e Rossi, M.V. A Química Forense como Tema Gerador. In: II Congresso Nacional das Licenciaturas (Universidade Presbiteriana Mackenzie), São Paulo, Brasil, 2008. **(Sessão de Pôster e Oficina)**.

Lopes, F.S.; Santos, M.S.F.; **Baccaro, A.L.B.**; Martins, P.R. e Gutz, I.G.R. Análise de alvejantes domésticos baseados em peróxido de hidrogênio: uma aula de química analítica. In: Congresso Ibero-Americano de Química Analítica (CIAQA), Montevideo, Uruguai, 2012. **(Sessão de Pôster)**.

Baccaro, A.L.B. e Gutz, I. G. R. Development of UV-LED thin layer type cell for in situ photoelectrocatalytic processing of organic matter aiming the determination of total trace metals concentrations in aqueous samples. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Campos do Jordão, Brasil, 2013. **(Apresentação Oral)**.

Baccaro, A.L.B. e Gutz, I.G.R. Evaluation of the TiO₂ modified carbon paste electrodes (CPE - TiO₂) performance as photoanodes for the mediation of non-specific photoelectrocatalytic oxidation of organics. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Campos do Jordão, Brasil, 2013. **(Sessão de Pôster)**.

Felix, F.S.; **Baccaro, A.L.B.**; Sakata, S.K.; Gutz, I.G.R. e Angnes, L. Alternative process for the in situ reduction of graphene oxide/TiO₂ in the presence of ascorbic acid under UV-LED irradiation In: XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Uberlândia, Brasil, 2015. **(Apresentação Oral)**.

Baccaro, A.L.B. e Gutz, I. G. R. Quick and effective immobilization of P25 TiO₂ nanolayers on gold substrates by sub-monolayer gold electrodeposition from a TiO₂ suspension. In: 250th American Chemical Society Meeting (ACS), Boston, USA, 2015. **(Sessão de Pôster)**.