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

ALEXANDRE LUIZ BONIZIO BACCARO

**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**

Versão Corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
03/04/2012

ALEXANDRE LUIZ BONIZIO BACCARO

**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**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Ciências
(Química)*

Orientador: Prof. Dr. Ivano Gebhardt Rolf Gutz

São Paulo
2012

Dedico esse trabalho aos homens de boa vontade que, através de suas humildes singularidades, batalham por um mundo mais coerente, consciente e justo.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente aos meus pais pela rígida educação, principalmente aos ensinamentos quanto à disciplina, esforço e responsabilidade, tudo sem jamais esquecer a ternura intrínseca às relações humanas. À minha sempre pequenina irmã Bia, que nunca me permite esquecer o quão especiais são as crianças e como podemos ser melhores se nunca nos esquecermos dos nossos sonhos dessa fase. Aos meus avós que, por amor, batalharam e construíram a partir da miséria uma realidade melhor com mais conforto, alegria e oportunidade para todos nós, netos e filhos (isso inclui você vó, que nunca conheci, mas deve se orgulhar desse trabalho de onde estiver). Agradeço à minha namorada Larissa, que sempre me deu forças durante o final da minha graduação, quando estava sem esperanças de progredir na química, no meu ingresso na pós, durante a realização do meu projeto de mestrado e agora ao fim, tudo regado a muito carinho. Em todos os momentos difíceis, ela certamente soube acreditar mais em mim do que eu mesmo. Agradeço ao meu orientador de IC Jairo J. Pedrotti, por me ensinar meu primeiro “engatinhar” na ciência e me permitir prosseguir nesse caminho. Ao meu orientador de mestrado e futuramente de doutorado Ivano G. R. Gutz, por me receber muito bem em seu aparatado laboratório e, com paciência, me ensinar a dar meus pequenos e desajeitados passos na ciência. Aos meus amigos Herbert e Lucas pelas conversas, brigas, conselhos e descontrações. Aos amigos de laboratório, que muitos os são, especificamente ao especialista Fernando, que com boa dose de paciência, orientou minhas duas mãos canhotas para produzir células eletroquímicas miniaturizadas e alguns circuitos eletrônicos simples. Por fim, agradeço ao CNPq pela bolsa concedida e aos funcionários da secretaria de pós-graduação do IQ-USP pela atenção especial. Espero um dia ser grande o suficiente para retribuir todos vocês!

***“...one cannot do serious research and work without deep study,
and scientific work inexorably leads to reflection.”***

Paschoal Senise, em entrevista ao BrJAC

RESUMO

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. 105 p. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A aplicação do processo de fotoeletrocatalise à eliminação de interferentes orgânicos em baixa concentração na eletroanálise de metais foi abordada tomando o quelato Cu(II)-EDTA como sistema modelo e o restabelecimento da onda voltamétrica do cobre como indicador de efetividade. Desenvolveram-se células eletroquímicas de camada delgada (espessura de 600 micrômetros) nas quais alguns microlitros de amostra são tratados sobre um eletrodo modificado com TiO₂ (tipo P25, rico em anatase), cuja superfície é irradiada através de uma janela por um LED (370 nm). Foram construídos e avaliados os seguintes eletrodos: pasta de carbono, TiO₂ e óleo parafínico (CPE-TiO₂), compósitos de grafite, TiO₂ e adesivo epóxi ou de silicone e ouro com oclusão de TiO₂ por eletrodeposição. Estudo do efeito de parâmetros como potencial aplicado ao eletrodo, composição do eletrólito e concentração de EDTA sobre a fotocorrente permitiu selecionar condições de trabalho e estabelecer algumas correlações. Por exemplo, observou-se linearidade entre a fotocorrente e a concentração de EDTA até 1,0 mmol/L, aparente limite superior do controle difusional do processo para potência radiante aplicada, acima do qual, a cinética de oxidação passa a sobrepujar o transporte no controle da velocidade de reação. O restabelecimento pleno da onda de Cu(II) 1,0 mmol.L⁻¹ foi observado após a irradiação por 10 min quando a concentração de EDTA não excedia 0,94 mmol.L⁻¹. Descobriu-se um procedimento mais rápido que consiste na aplicação do tratamento fotoeletrocatalítico simultâneo ao registro de voltamogramas cíclicos repetitivos (eletrodo de Au-TiO₂, - 0,3 a 0,7 V vs. Ag/AgCl, 100 mV.s⁻¹). Após o sexto ciclo, a altura do pico de redissolução anódica do Cu (reduzido durante a varredura no sentido negativo) estabiliza, permitindo a quantificação sem etapa prévia de abertura.

Palavras-chave: fotoeletrocatalise, abertura de amostras, determinação de metais e célula de camada delgada.

ABSTRACT

Baccaro, A.L.B. **Enhancement of a microscale sample preparation system for photoelectrocatalytic degradation of organic matter in a UV-LED irradiated electrochemical cell, aiming the trace metal analysis.** 2012. 105 p. Master Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The photoelectrocatalysis process was investigated for the elimination of organic compounds interference on the electroanalysis of trace metals. Cu(II)-EDTA chelate was chosen as model system and the recovery of copper voltammetric peak, as effectiveness indicator. Thin layer cells (thickness of 600 micrometers) were designed for the treatment of some microliters of sample by irradiation (370 nm LED) of an electrode modified with TiO₂ (P25, anatase rich). The following modified electrodes were prepared and evaluated: carbon paste with TiO₂ and paraffin oil (CPE-TiO₂), composites of graphite, TiO₂ and epoxy or silicone binders and TiO₂ occluded in electrodeposited gold on a gold substrate. The effect of parameters like potential bias, electrolyte composition and EDTA concentration on the photocurrent was evaluated to setup working conditions. Some correlations were observed, e.g., a linear dependence between photocurrent and EDTA concentration up to 1.0 mmol/L. For the irradiance applied, this concentration is possibly the upper limit of operation diffusion transport control, above which, the kinetics of the oxidation at the TiO₂ modified electrode becomes the controlling process. For EDTA concentrations not exceeding 0.94 mmol.L⁻¹, full recovery of 1.0 mmol.L⁻¹ Cu(II) voltammetric peaks was observed after 10 min of irradiation. A faster procedure was discovered and consists in recording repetitive cyclic voltammograms (Au-TiO₂ electrode, – 0,3 to 0,7 V vs. Ag/AgCl scans, 100 mV.s⁻¹) simultaneously with continuous irradiation. After the sixth cycle, the copper anodic stripping peak height stabilizes allowing quantification without previous sample pre-treatment step.

Keywords: photoelectrocatalysis, sample pretreatment, trace-metal determinations and thin layer cell.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 - Elementos de Transição	10
1.2 - Aplicação de Radiação UV à Abertura de Amostras	14
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
2.1 - Soluções e Reagentes	25
2.2 - Instrumentação	25
2.3 - Tratamento Prévio dos Eletrodos de Au	26
2.4 - Preparo do TiO_2 para Imobilização	26
2.5 - Células para Modificação do Eletrodo e para Irradiação em Cubeta Espectrofotométrica	27
2.6 - Célula de Camada Delgada com Eletrodo de Ouro	28
2.7 - Célula de Camada Delgada com Eletrodo de Pasta de Carbono (CPE)	30
2.8 - Montagem do Eletrodo de Pasta de Carbono com TiO_2 (CPE- TiO_2)	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
3.1 - Estudo da Detecção de Cu(II) em Eletrodo de Ouro.....	34
3.2 - Estudo Inicial do Processo Fotocatalítico (Cubeta)	40
3.3 - Caracterização Espectroscópica dos LEDs e Janelas	41
3.4 - Fotoeletrocatalise em Eletrodos de Pasta de Carbono (CPE- TiO_2)	46
3.5 - Oclusão de TiO_2 por Eletrosíntese de Filme de Ouro em Eletrodos de Au	78
3.6 - Aplicação da Fotoeletrocatalise para a Abertura de Amostras	89
4. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	100
5. REFERÊNCIAS	102

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Elementos de Transição

Os metais de transição são elementos que apresentam distintas definições na literatura: elementos que contém a subcamada *d* ou *f* parcialmente preenchida (JONES, 2006), elementos que apresentam as subcamadas *d* ou *f* parcialmente preenchidas em qualquer um de seus compostos importantes (COTTON, 1995) ou ainda são os elementos dos grupos 3 a 11 da tabela periódica (ATKINS, 2006). Em sua grande maioria, apresentam maior rigidez do que os metais do grupo 1 e 2, velocidades mais moderadas de oxidação ao ar, maior gama de compostos de coordenação e organometálicos, e uma faixa consideravelmente mais ampla de estados de oxidação. Essas faixas evidenciam as propriedades eletrônicas interessantes de muitos de seus compostos sólidos, sua habilidade em participar de diferentes mecanismos de catálise e seu papel sutil e fundamental em processos bioquímicos, conduzindo a uma química rica e particularmente interessante (ATKINS, 2006). Alguns desses metais apresentam funções cruciais nos organismos vivos, devendo estar presentes em dieta. O cobre, por exemplo, é um metal essencial utilizado como cofator em diversas enzimas celulares, como a catalase, citocromoxidase, dopamina- β -hidroxilase e peroxidases. Sua deficiência em organismos está atrelada à disfunção cardíaca, aumento de lipoproteínas de baixa densidade (LDL), diminuição da metionina e encefalinas leucínicas, baixa da cobre-zinco superóxido dismutase eritrocitária e diminuição da depuração de glicose (PEDROSO e LIMA, 2001). Todavia sua ingestão excessiva leva a sintomas como vômito, ardor epigástrico, diarreia, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático, neurotoxicidade, aumento da pressão sanguínea e da frequência respiratória (BARCELOUX, 1999; WHO, 1998). Para certos metais não se encontrou função metabólica ou estrutural, mesmo em concentrações baixas, o que se pode

dizer do cádmio, chumbo e mercúrio. O Cd ingerido tende a se acumular, principalmente no fígado e nos rins, devido à produção de metalotioneínas nesses órgãos. Essas proteínas de baixo peso molecular são ricas em cisteína, podendo coordenar até sete átomos de Cd por molécula. Sua produção é induzida a partir da presença de metais nos órgãos, sendo o sequestro do Cd uma prevenção de sua ação em níveis mais aprofundados, como a morte programada de células (apoptose) por interferência no complexo Zn-proteína, que regula a transcrição do DNA (CARDOSO e CHASIN, 2001). A ação toxicocinética dos metais em geral depende da forma em que se apresentam (pó do metal ou seus óxidos, íons hidratados em diferentes estados de oxidação, complexos lábeis ou inertes, solúveis ou adsorvidos em fibras ou proteínas) e o quadro sintomático, bem como o processo patológico revelado no indivíduo exposto, depende da forma de assimilação (ingestão, inalação ou contato cutâneo) (CARDOSO e CHASIN, 2001; PEDROSO e LIMA, 2001).

Em casos extremos, a contaminação de solos, animais e seres humanos têm ocorrido devido à emissão antrópica descontrolada dessas espécies (CONNEL, 1986). Em geral, as concentrações mais elevadas têm sido encontradas em regiões industriais e centros urbanos populosos (BARRIE *et al.*, 1987) com grande tráfego de veículos (MOMANI *et al.*, 2000), ou em locais de extração e processamento de minérios. Todavia, emissões na atmosfera de metais como o Cd, Cu, Zn, Cr e seus compostos podem ser transportadas por longas distâncias (inclusive transfronteiriço), acompanhando o movimento das massas de ar, ou seja, a deposição pode ocorrer a centenas de quilômetros de sua respectiva fonte emissora (MOMANI *et al.*, 2000). Outra via de dispersão é o lençol freático, seja por chuvas contaminadas, como por lançamentos diretos no solo ou na água (inclusive em atividades de mineração), podendo alcançar rios e os oceanos e comprometer toda a cadeia alimentar, sendo os humanos particularmente vulneráveis por se

alimentarem de espécies acumuladoras de metais. Os efeitos danosos podem se tornar aparentes somente após longos períodos de exposição e acumulação, retardando ações preventivas (CAMPOS *et al.*, 2002).

Assim sendo, o monitoramento frequente dos metais – especialmente os mais tóxicos – no ambiente, alimentos e fluidos biológicos, é necessário e deve ser ampliado, o que motiva a evolução da pesquisa de técnicas e métodos analíticos, enfatizando em especial: maior seletividade e sensibilidade para atender às necessidades de análise de traços ou ultra-traços nos mais diferentes tipos de matriz; maior rapidez e simplicidade de uso; menor custo operacional; maior portabilidade e facilidade de operação em campo (vez que a preservação e transporte de amostras pode ser problemática); e redução na geração de efluentes pelos procedimentos analíticos. Há interesse em detectores portáteis, mesmo que semi-quantitativos, pois contribuem em atividades de *screening* reduzindo o número de amostras suspeitas a serem coletadas e enviadas para laboratórios com instrumentação mais sofisticada para quantificação/especação exata dos analitos.

Em matrizes complexas, sejam elas amostras ambientais, alimentícias ou biológicas, os metais apresentam-se sob diferentes formas e estados de oxidação, interagindo de forma lábil com moléculas orgânicas num extremo ou formando complexos organometálicos estáveis e inertes no outro. A especiação das formas em que esses complexos se apresentam nas diferentes matrizes é tema de grande atualidade em pesquisa (WANICK *et al.*, 2011), sendo que estudos desse tipo em sistemas biológicos foram cunhados de metalômica (SUSSULINI, 2007). Todavia, a enorme demanda por análises de metais para preservar a qualidade de vida da sociedade não permite (ao menos no momento) que se recorra, sempre, à especiação, dadas as dificuldades analíticas envolvidas e a legislação atual especificar, via de regra, a concentração total limite para cada metal em determinada

matriz (exemplo: padrão de potabilidade, Portaria 518/04 - CETESB). Assim sendo, os métodos analíticos baseados em técnicas frequentemente utilizadas na determinação de traços de metais, como as de espectrometria atômica e as eletroanalíticas incluem um estágio de tratamento da amostra (digestão ou mineralização) que visa destruir a matéria orgânica ou, ao menos, decompô-la ao ponto de perder sua capacidade ligante/quelante, ou de interferir de outra forma na determinação total dos metais. Entre as variadas formas de interferência da matéria orgânica tem-se, por exemplo, na voltametria, a possibilidade de ocorrência de distorção, deslocamento e supressão parcial ou total das ondas voltamétricas (GOLIMOWSKI e GOLOMOWSKA, 1996; WÜRFELS, 1989). A adsorção irreversível de moléculas no eletrodo pode resultar em progressivo bloqueio da superfície, removível, por vezes, mediante excursões de potencial a valores elevados ou incidência de radiação. Em casos problemáticos, a reativação só é conseguida por polimento mecânico ou tratamento térmico, o que pode demandar mais tempo que o tratamento prévio das amostras.

Portanto, quando o objetivo da análise é encontrar a concentração total de metais, a degradação dos complexos orgânicos torna-se uma etapa fundamental, antes da determinação por voltametria de redissolução (GOLIMOWSKI e GOLOMOWSKA, 1996; WÜRFELS, 1989) ou espectrometria atômica. Muitos dos métodos convencionais de mineralização se utilizam do aquecimento em vasos fechados assistidos por radiação microondas e/ou da adição de um ácido oxidante mais ou menos concentrado, de acordo com a carga orgânica da amostra (AKKERMANS *et al.*, 1998; HARCASTLE e COMPTON, 2002). Além dos riscos inerentes ao manuseio e aquecimento dos reagentes e da geração de resíduos químicos a serem tratados ao final, essas técnicas resultam-se onerosas por demandarem reagentes com altíssimo grau de pureza para que não seja

comprometida a exatidão e sensibilidade do método analítico (CAMPOS *et al.*, 2001).

1.2 – Aplicação de Radiação UV à Abertura de Amostras

O uso da fotodegradação por irradiação ultravioleta com finalidade de pré-tratamento de amostras surgiu em meados da década de 60 (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996), sendo um campo de pesquisa que, mesmo após cinco décadas, ainda fornece informações relevantes para aplicações práticas (TRYK *et al.*, 2000). A riqueza observada no espectro de emissão de lâmpadas de vapor de Hg permite a formação de tantas espécies reativas em solução que, em sinergismo, induzem à destruição gradual da matéria orgânica dissolvida. Por exemplo, a formação de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) ocorre, supostamente, pela absorção de comprimentos de onda de 366 nm (ZEPP *et al.*, 1977) por parte de moléculas fotosensibilizadoras, que transferem sua energia ao O_2 dissolvido, gerando em seus orbitais a transição do estado triplete (fundamental) ao estado singlete excitado ($^1\text{O}_2$). O oxigênio singlete, sucessivamente, reage com moléculas de água e compostos orgânicos para geração de peróxidos (orgânicos e inorgânicos) e radicais livres (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996). Radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) também podem ser formados em soluções irradiadas por UV, através da redução direta de moléculas de O_2 por quinonas e semiquinonas excitadas (grupos presentes em compostos húmicos), sendo rapidamente desproporcionados em peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e oxigênio molecular (O_2) (BAXTER e CAREY, 1983). Sob influência da linha espectral de emissão em 185 nm da lâmpada de Hg, julga-se plausível a formação de ozônio (O_3) pela reação entre moléculas de O_2 dissolvido (KOLLER, 1965). O O_3 é uma espécie que, em meio aquoso irradiado por comprimentos de onda entre 200-300 nm, rapidamente se converte em radicais hidroxila ($^{\bullet}\text{OH}$) (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996). Esses radicais oxidam

indiscriminadamente os orgânicos por mecanismo de abstração de hidrogênio, adição eletrofílica, reações inter-radicalares ou transferência eletrônica (LEGRINI *et al.*, 1993).

Em todas as espécies reativas apresentadas, o oxigênio se faz presente, sendo o principal substrato para formação dos agentes oxidantes. Assim, a concentração de oxigênio molecular dissolvido é uma variável limitante para a eficiência do processo de fotodegradação, considerando sua baixa disponibilidade em amostras nas condições padrão (< 10 ppm a 25°C) (ZHANG *et al.*, 2009). Além do mais, alguns autores (HAAG e HOIGNÉ, 1986; KAUTSKY, 1939) consideram que o mecanismo inicial para a formação das diversas espécies reativas ocorre pela absorção da radiação por moléculas com centros cromóforos, que subsequentemente transferem a energia a moléculas próximas (como as de O₂). Essas moléculas que recebem a energia se convertem em espécies fortemente lábeis que desencadeiam as reações de oxidação, inclusive do fotossensibilizador, havendo uma perda de eficiência à medida que o processo avança. A presença de centros cromóforos em moléculas é algo relativamente comum, principalmente em amostras ambientais com recorrente presença de ácidos húmicos (ricos em grupamentos carboxílicos e fenílicos) (CAMPOS, *et al.*, 2001). Entretanto, a adição de corantes como o azul de metileno pode suprir ou até mesmo reforçar a quantidade de fotossensibilizadores, sendo uma alternativa atraente para meios exaustivamente irradiados, onde possivelmente os intermediários reativos já esgotaram as moléculas absorventes (HAAG e HOIGNÉ, 1986). Não apenas agentes fotossensibilizadores, mas a adição de agentes oxidantes auxiliares também é uma estratégia comum, reduzindo-se significativamente o tempo de abertura de amostras. Dentre eles, destaca-se o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) que, sob irradiação, tende a formar radicais hidroxila (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996),

espécie com elevado poder oxidante ($E^0 = 2,8 \text{ V vs. EPH}$). A aplicação do H_2O_2 ao meio reacional mostra-se interessante não apenas pela formação desses radicais, mas também por, em condições mais amenas, poder se comportar como fonte de O_2 . Uma estratégia diferenciada é a aplicação do sinergismo da mistura HNO_3 e H_2O_2 . Além do peróxido de hidrogênio, os íons nitrato também podem induzir a formação de radicais hidroxila pela oxidação de água. Os produtos formados são $\cdot\text{OH}$ e NO_2 . Deve-se ressaltar que, durante a irradiação da amostra em presença de nitrato, íons nitrito podem ser formados, o que pode induzir ao mascaramento de ondas voltamétricas em certas regiões de potencial (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996).

As técnicas de fotodegradação são bastante interessantes e demonstram bons resultados no pré-tratamento de amostras com baixa carga orgânica (CAMPOS *et al.*, 2001). Todavia, sua aplicação é limitada à disponibilidade de fotossensibilizadores e oxigênio molecular na amostra, o que induz ao seu reforço pela aplicação de reagentes sintéticos caros e de elevada pureza.

A fotocatalise é um caso específico de processo catalítico em que uma reação fotoquímica é conduzida na superfície de um sólido, normalmente, um semicondutor (FUJISHIMA *et al.*, 2008). Para que essa definição seja verdadeira, reações de oxidação e redução devem ocorrer exatamente com a mesma extensão na superfície do sólido, circunstância essa difícil de ser atendida por parte dos semicondutores disponíveis, que acabam por romper suas ligações internas, não apresentando, portanto, mediação puramente catalítica (ZIOLLI e JARDIM, 1998). Sumariamente, a fotocatalise utilizando semicondutores sólidos se processa através da irradiação de tal superfície com um feixe de radiação eletromagnética que apresente frequência suficientemente alta para que a energia transportada por seus fótons seja igual ou superior ao chamado *band gap*. Os semicondutores aqui

aplicados apresentam uma estrutura de bandas eletrônicas (grande número de orbitais idênticos sobrepostos com distintos níveis de energia), onde a banda menos energética (preenchida com elétrons no estado fundamental) é denominada banda de valência (VB), e a banda mais energética atrelada ao primeiro estado de excitação vacante é a banda de condução (CB). A diferença entre elas, em termos de energia, é denominada *band gap*. Essa energia varia de semicondutor para semicondutor, de acordo com a variação energética discriminada das bandas. Termodinamicamente, o nível de energia da banda de condução pode ser considerado a medida do poder redutor dos elétrons (e^-_{CB}) nesse estado excitado, enquanto que o nível de energia da banda de valência é o poder oxidante das fotolacunas geradas (h^+_{VB}) (HOFFMAN *et al.*, 1995). Diferentemente dos condutores metálicos, os elétrons de valência do semicondutor à temperatura ambiente não apresentam energia mínima para acessar a banda de condução, explicando, portanto, seu caráter isolante nessas condições. Com a transferência de energia proveniente da radiação, os elétrons de valência (e^-_{VB}) tem acesso à banda de condução, deixando uma lacuna carregada positivamente (h^+_{VB}) na banda de valência (ZIOILLI e JARDIM, 1998). Afora a possibilidade de recombinação entre a lacuna e o elétron foto-gerado, essas duas espécies são capazes de desencadear uma série de reações redox que podem direta ou indiretamente oxidar progressivamente a matéria orgânica, podendo gerar desde moléculas de peso molecular mais baixo com capacidade ligante comprometida (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2001), até CO_2 pelo processo de mineralização (JIANG, 2004; ZHANG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2009).

Durante o processo de oxidação fotocatalisada, estão sujeitas à redução todas as espécies presentes na interface semicondutor/solução que apresentem potencial padrão maior do que os fotoelétrons, como por exemplo, o O_2 e alguns

metais (ZIOILLI e JARDIM, 1998). Concomitantemente, espécies com potencial relativamente menor do que as fotolacunas podem ser oxidadas pelas mesmas. Para o caso do TiO_2 , ($E_h^+ = 3,1 \text{ V}$ vs. EPH) (LEGRINI *et al.*, 1993), todas as espécies atualmente conhecidas atuam como agente redutoras frente as suas fotolacunas.

Os mecanismos de oxidação são bastante específicos e dependentes da natureza do soluto orgânico fotodecomposto. Entretanto, pode-se assumir com pouco detalhamento que as vias de oxidação são limitadas, e o mecanismo deve ocorrer por algum dos seguintes processos: (i) reação direta com as lacunas; (ii) reação com radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) formados por oxidação da água ou ânions OH^- ; (iii) reação com radicais formados durante a redução de oxigênio molecular, sendo etapa primária, a formação de superóxido ($\text{O}_2^{\bullet -}$) (TURCHI e OLLIS, 1990; ČERNIGOJ *et al.*, 2006). Reações:

A eficiência do processo de fotodegradação é fortemente dependente da taxa de recombinações $h^+_{\text{VB}}/e^-_{\text{CB}}$, bem como do processo de transferência na interfase. A recombinação é um processo em que os e^-_{CB} retornam a banda de valência através de um decaimento não radioativo, liberando energia térmica (JIANG, 2004). Para sua plena supressão, a disponibilidade de aceptores eletrônicos (*scavengers*) em

solução deve se equiparar à de orgânicos em termos de concentração equivalente (produto da concentração em quantidade de matéria pelos elétrons envolvidos no processo). Nesse sentido, a baixa disponibilidade de O_2 em amostras (principal *scavenger*) nas condições padrão (ZHANG *et al.*, 2009) limita a eficiência do processo fotocatalítico, de forma que a extensão de fotolacunas capturadas pelos compostos orgânicos é reduzida à mesma taxa de captura dos elétrons na banda de condução (transferência de carga igualitária nas bandas) (JIANG *et al.*, 2006).

A escolha de um semicondutor apropriado para os fins desejados sempre envolve o compromisso entre alguns fatores relevantes, como o alto poder oxidante, bom aproveitamento do espectro solar ou de outra fonte radiante e a estabilidade química e fotoquímica (JIANG, 2004). Uma ferramenta bastante útil nesse sentido é o diagrama de níveis de energia dos semicondutores, apresentado na figura 1.1. Ela permite a avaliação do potencial da banda de condução, da banda de valência e do *band gap* de diversos semicondutores, podendo-se assim selecionar o mais apropriado ao fim destinado.

Figura 1.1 - Diagrama do nível de energia para vários semicondutores em meio aquoso (pH = 0,0) (JIANG, 2004).

Por exemplo, para que um semicondutor apresente reatividade fotocatalítica universal perante a uma vasta gama de compostos orgânicos, é necessário que o

potencial redox referente à sua banda de valência esteja em valores relativamente elevados, assim como se observa (figura 1.1) ao TiO_2 , WO_3 e SrTiO_2 . Os semicondutores que exibem boa cobertura frente ao espectro solar (energia de *band gap* abaixo de 3,1 eV), via de regra, apresentam baixo potencial de banda de valência, o que restringe suas aplicações tanto pelo baixo poder oxidante de suas fotolacunas geradas, como pela baixa estabilidade à corrosão e fotocorrosão (JIANG, 2004). O sulfeto de cádmio (CdS) pode absorver radiação de até 510 nm para separação de cargas, contudo sofre processo de fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd(II) e enxofre (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Nesse sentido, destaca-se o WO_3 , semicondutor que pode ser irradiado em comprimentos de onda de 442 nm e possui potencial da banda de valência próximo a 3,0V vs. EPH (NEUMANN-SPALLART, 2007). O dióxido de titânio (TiO_2) está entre os semicondutores que apresentam combinação mais favorável de características, como elevada e duradoura estabilidade à corrosão e fotocorrosão, elevado poder de oxidação (3,1 V vs. EPH), baixo custo, elevada abundância, caráter atóxico e mínima agressividade ao meio ambiente (JIANG, 2004). Como frequentemente descrito, o TiO_2 apresenta três estruturas cristalinas principais: anatase, rutilo e brookite. A estabilidade de cada uma delas está diretamente atrelada ao diâmetro de nanopartículas. As com diâmetro abaixo de 11 nm apresentam maior estabilidade na forma anatase, entre 11 e 35 nm na forma brookite e acima de 35 nm na forma rutilo. Em termos de reatividade fotocatalítica, as três fases apresentam comportamento diferente entre si, circunstância essa ainda não totalmente elucidada (FUJISHIMA *et al.*, 2008). No entanto, sabe-se que a anatase e o rutilo apresentam célula unitária octaédrica com distorção ortorrômbica, mais pronunciada no caso da anatase, que também apresenta menor simetria. Essa variação é revelada nas diferenças de densidade dos materiais e do *band gap*, que denota uma estruturação de bandas

distinta (DIEBOLD, 2003). Na prática, encontram maior aplicação a anatase pura e sua mistura com o rutilo, especialmente a comercialmente denominada por Degussa P25, com 80% anatase e 20% rutilo, por serem considerados os fotocatalisadores mais ativos (BILECKA *et al.*, 2010). É importante ressaltar a preferência do uso de anatase em relação ao seu homólogo, que se deve, provavelmente, à sua maior condutividade e melhor adsorção do filme no substrato condutor (NAZEERUDIN *et al.*, 1993). Misturas ricas em rutilo são mais largamente aplicadas, comercialmente, na indústria de tintas na forma de pigmentos do tipo carga, em placas solares ou em produtos que apresentem blindagem a radiação UV, sendo necessário, nessa última aplicação, um tratamento de superfície para formação de uma sobre-camada de Al_2O_3 que leve à supressão plena da fotoatividade (BILECKA *et al.*, 2010).

Mesmo contando com um semicondutor de elevada estabilidade e alto poder oxidante como o TiO_2 , a baixa concentração de aceptores eletrônicos em solução ainda assim limita fortemente a degradação fotocatalítica, de forma que o número de recombinações $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$ compromete em larga escala as aplicações práticas do fenômeno. Tendo em vista a superação desse impasse, diversos autores fizeram suas proposições, que incluem a dopagem do filme de TiO_2 com espécies diversas para formação de novas nanoestruturas de fotoatividade reforçada (SILVA e FARIA, 2010), a utilização de circuitos externos para medição ou reforço da fotocorrente, consolidando a chamada fotoeletrocatalise (JIANG *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2009), ou ainda a combinação de ambos procedimentos (JIANG e ZHANG, 2010). Em todos os casos, o TiO_2 é imobilizado sobre um substrato, seja não-condutor no caso de processos puramente fotocatalíticos, seja condutor para o caso de aplicação de potencial externo para aumento de eficiência catalítica. No contexto da presente dissertação, em que se visa a abertura de amostras, essa medida leva a economia no consumo de TiO_2 (considerando a dificuldade no

processo de reciclagem do semicondutor em suspensão), isenta a amostra de partículas de TiO_2 bem como de possíveis contaminantes, evita a adsorção ou mesmo a redução do metal sobre o semicondutor e viabiliza o acoplamento da técnica a sistemas de detecção que sofrem interferências por material particulado (em específico, técnicas espectrofotométricas) (DANIEL e GUTZ, 2007). Contudo, seu uso, em comparação com a suspensão de TiO_2 , reduz o acesso do material orgânico à superfície ativa irradiada do semicondutor, podendo prejudicar a eficiência do processo, requer operação sob regime dinâmico de transporte de massa (difusão e convecção) ou, em certos casos, em camada delgada, e demanda cuidado minucioso na escolha de um substrato que não venha a interferir na atividade fotocatalítica.

A imobilização do TiO_2 por oclusão em metal eletrodepositado sobre substrato condutor é um processo bastante simples quando comparado às rotas de síntese convencionais, como o método sol-gel (KITAZAWA *et al.*, 2003; GARTNERA *et al.*, 2004). Operando com CD-trodos de ouro em escala microfluídica, DANIEL e GUTZ aplicaram o método de oclusão por eletrossíntese (RAJESHWAR, 2007). O TiO_2 é suspenso em solução de Au(III) em meio ácido fortemente complexante de Cl^- . De acordo com os valores de pK_{a1} e pK_{a2} do TiO_2 , 4,5 e 8,0 respectivamente (JIANG, 2004), em $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ o grupo funcional anfótero denominado “titanol” (representado por $>\text{TiOH}$) presente na superfície do TiO_2 , encontra-se predominantemente na forma protonada ($>\text{TiOH}_2^+$), conferindo às partículas carga total líquida positiva. Essas partículas são atraídas eletrostaticamente pelo complexo $[\text{AuCl}_4]^-$, que as arrasta junto à superfície do eletrodo, permitindo sua imobilização à medida que os átomos de Au do complexo são reduzidos, formando um filme híbrido.

Materiais de carbono, quando aplicados para formação de compósitos, podem proporcionar efeitos sinérgicos e/ou cooperativos entre o óxido metálico e os

diferentes estados alotrópicos do carbono. Dentre esses estados, destacam-se os nanotubos de carbono (CNT), devido principalmente às suas propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas consideradas únicas (SILVA e FARIA, 2010). As fases distintas, compostas pelo CNT e pelo TiO_2 , se ligam através da adsorção dos grupos carboxílicos presentes na superfície dos nanotubos de carbono com os grupos hidroxil do TiO_2 , havendo a formação de ligações do tipo éster. Ao incidir a radiação na superfície do semicondutor, os CNTs absorvem e transferem os elétrons foto-induzidos diretamente para a banda de condução do TiO_2 , reduzindo a energia de *band gap* do semicondutor, elevando o rendimento quântico (SILVA e FARIA, 2010) e reduzindo levemente o número de recombinações $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$ (JIANG e ZHANG, 2010). Um diferencial, além do evidente beneficiamento do processo fotocatalítico, é a melhora no aproveitamento do espectro solar, condição difícil de ser atendida com fotocatalisadores de TiO_2 na forma anatase ou mistura comercial P25.

Uma alternativa atraente para reduzir drasticamente o número de recombinações $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$ durante o processo de fotodegradação é a imobilização do fotocatalisador em um substrato condutor, onde através da aplicação de uma diferença de potencial por uma fonte externa, os elétrons da banda de condução do semicondutor são sequestrados para um circuito externo, deixando as fotolacunas livres para dar continuidade ao processo redox (RAJESHWAR, 1995). O procedimento, além de incrementar a eficiência da fotodegradação, possibilita a avaliação da carga orgânica presente na amostra, através do cálculo apresentado por ZHANG e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2009), via integração da fotocorrente para obtenção da carga líquida transferida. Essa carga apresenta correlação linear positiva com a demanda química de oxigênio (DQO), proporcionando método alternativo para a determinação da DQO que independe de reagentes padronizados

e não gera efluentes tóxicos de cromo (VI) (ZHANG *et al.*, 2009). O dispositivo já é produzido comercialmente, todavia, por enquanto a um preço muito elevado (R\$60.000,00 para aquisição no Brasil) e aceitação limitada como substituto do procedimento regulamentado. Ressalte-se que, até o momento, somente DANIEL e GUTZ expuseram a ideia de aproveitar a fotoeletrocatalise para o preparo de amostras, evidenciado em célula eletroquímica microfluídica, ponto de partida para os estudos deste projeto de mestrado.

Ressaltam-se como objetivos: (I) o aperfeiçoamento do processo concebido e demonstrado por Daniel e Gutz (DANIEL e GUTZ, 2007) em células microfluídicas para obtenção de eletrodos modificados com o fotocatalisador TiO_2 por oclusão parcial em filme de ouro, visando a obtenção de eletrodos com eficiência fotoeletrocatalítica elevada e duradoura; (II) o projeto, construção e avaliação de células de camada delgada que conjuguem a abertura de amostras, por aproveitamento do fenômeno fotoeletrocatalítico conduzido em eletrodos modificados irradiados por UV-LED, à detecção de metais em condição livre da interferência por orgânicos; (III) a montagem, otimização e aplicação de eletrodos de pasta de carbono (CPE) contendo TiO_2 em sua composição para comparação de sua aplicabilidade frente aos eletrodos de ouro modificados e (IV) a condução de ensaios em célula de camada delgada para degradação do complexo Cu(II)-EDTA , utilizando como fator de efetividade da abertura o registro de corrente à potencial controlado (cronoamperogramas) e a recuperação gradual da onda voltamétrica do Cu(II) .

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 – Soluções e Reagentes

Todas as soluções foram preparadas empregando água destilada por sistema de osmose reversa Quimis[®] e desionizada (resistividade >18 MΩ.cm) em sistema de purificação Nanopure[®]. Os reagentes empregados ao preparo de soluções apresentam grau analítico. Para construção/modificação de eletrodos aplicou-se o produto P25 da marca Degussa[®], constituído de TiO₂ 70% na forma anatase e 30% na forma rutilo. Para fabricação dos eletrodos de pasta de carbono, usou-se pó de grafite Acheson-38[®] da marca Fisher. Como aglutinante dos eletrodos compósitos de grafite, foram utilizados resina epóxi Araldite[®] da marca Huntsman e Cascola[®] Silicone da marca Henkel. A vidraria e recipientes para armazenagem de soluções (frascos de polietileno de alta densidade) foram lavados com detergente, água destilada e guardados cheios com água desionizada. Antes de serem utilizados, a vidraria e os recipientes eram enxaguados novamente com água desionizada.

2.2 – Instrumentação

Todo os ensaios voltamétricos, amperométricos e galvanostáticos foram realizados empregando-se um potenciostato µAUTOLAB type III, EcoChemie B. V., controlado via programa GPES (*General Purpose Electrochemical System*) Autolab, instalado num microcomputador Pentium 4 de 1,72 GHz, também utilizado no tratamento de dados. Nas células eletroquímicas com os eletrodos de trabalho descritos a seguir, utilizou-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl miniaturizado (construído a partir de ponteira de pipeta) (PEDROTTI *et al.*, 1996). Como eletrodo auxiliar, recorreu-se a um fio de platina ou, no caso das células de camada delgada, um tubo de aço inoxidável (agulha de injeção). Os espectros de absorção do acrílico e policarbonato foram obtidos em espectrofotômetro Hewlett Packard 8452A *Diode*

Array. Os espectros de emissão dos LEDs NSHU550A e NCSU033B foram registrados em espectrofotômetro de fibra óptica *Ocean Optics* modelo USB 4000. As medidas de pH foram feitas em peagômetro/potenciômetro Metrohm® modelo 827 pH lab combinado com eletrodo de vidro Metrohm® modelo 6.0228.010. Os experimentos foram realizadas em temperatura ambiente mantida próxima a 25°C com condicionador de ar. As peças de acrílico das células foram confeccionadas, predominantemente com auxílio de máquina de corte e gravação a laser de CO₂ modelo LS100 da marca Gravograph®. Para as irradiações durante o processo fotoeletrocatalítico, foram aplicados LEDs da marca Nichia®, modelos NSHU550A e NCSU033B.

2.3 – Tratamento Prévio dos Eletrodos de Au

Foram utilizados eletrodos de ouro de dois tipos: seção cortada de CD-trodo (Mitsui MAM-A 700 MB INKJET), com a nanocamada áurea exposta por ataque ao polímero externo com HNO₃ concentrado (ANGNES *et al.*, 2000) ou eletrodo comercial MP1302 (EG&G), consistindo de dois discos de ouro embutidos em bloco de Kel-F, próprio para a montagem de célula em fluxo com camada delgada. Tanto para operação dos eletrodos de ouro como para sua modificação, uma etapa prévia de tratamento de superfície era realizada, imergindo o eletrodo em solução de HClO₄ 0,100 mol.L⁻¹ e realizando uma série de varreduras com excursões cíclicas de potencial (voltametria cíclica) entre o intervalo de -300 mV e 700 mV, até a obtenção de um voltamograma reproduzível e característico. Para o eletrodo comercial, o pré-tratamento de superfície inclui uma etapa prévia de polimento mecânico com alumina de 1 µm para limpeza e regularização da superfície.

2.4 – Preparo do TiO₂ para Imobilização

Uma massa de 250 mg do produto P25 da marca Degussa® foi pesada e, em seguida, moída em almofariz de ágata junto a 30 mL de HCl 0,100 mol.L⁻¹. A mistura

foi transferida a um Erlenmeyer e deixada em banho de ultra-som durante uma hora. Para o processo de imobilização em camada delgada, foram adicionados 2,0 mL de solução de Au(III) $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e 1,0 mL de solução HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ à 7,0 mL da suspensão de TiO_2 (58,3 mg) recém sonicada.

2.5 – Células para Modificação do Eletrodo e para Irradiação em Cubeta Espectrofotométrica

Para realização de alguns experimentos preliminares, efetuou-se a modificação do eletrodo por eletrodeposição de ouro em banho com suspensão de TiO_2 numa célula improvisada num béquer de 25mL, esquematizada na figura 2.1(A).

Uma seção de um CD de ouro com a camada metálica exposta foi cortada com dimensões de aproximadamente 9,5 mm de largura e 25 mm de altura. Modificou-se com a suspensão de Au(III)/ TiO_2 a superfície desse CD-trodo até a altura de 10 mm.

Para os experimentos iniciais de irradiação do eletrodo adaptou-se cubeta espectrofotométrica de acrílico com caminho óptico de 10 mm, removendo parcialmente três das faces, para facilitar a inserção dos eletrodos, como visto na figura 2.1(B). Visando reduzir a 500 μL o volume de solução para operação da célula, bem como manter entre o CD-trodo modificado e a face da cubeta a ser irradiada não mais que uma fina camada de solução, inseriu-se um paralelepípedo de acrílico por trás do eletrodo. A extremidade do eletrodo de referência e o fio de platina do eletrodo auxiliar foram mergulhados na solução logo acima do paralelepípedo, que está em contato eletrolítico entre a solução irradiada logo à frente do CD-trodo pelas laterais do eletrodo de trabalho. O LED foi posicionado diretamente na face externa da cubeta, de modo a incidir a radiação de 375 nm na área modificada do CD-trodo.

Figura 2.1 – (A) Célula para modificação à corrente controlada do CD-trodo de ouro em suspensão de TiO_2 ($8,3 \text{ mg.mL}^{-1}$) em solução de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e Au(III) $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. (B) Célula construída a partir de cubeta espectrofotométrica visando estudo preliminar do processo de abertura de amostra via oxidação catalisada fotoeletroquimicamente. WE – eletrodo de trabalho; RE – eletrodo de referência e AE – eletrodo auxiliar.

2.6 – Célula de Camada Delgada com Eletrodo de Ouro

Para a realização do processo de fotoeletrodegradação, as células de camada delgada foram escolhidas devido à facilidade de acoplamento das mesmas com um sistema de análise em fluxo contínuo, além de apresentarem volume interno relativamente baixo. Essas células são constituídas por dois blocos em forma de paralelepípedo, um superior de acrílico contendo as perfurações para entrada e saída de soluções, alojamento do eletrodo de referência e janela para alocar o LED, e outro inferior contendo o eletrodo de trabalho (normalmente um eletrodo comercial). Esses blocos são prensados uns aos outros por parafusos, sendo o espaço entre eles delimitado por um espaçador (material elastômero), que apresenta a função de delimitar o volume interno da célula pela geometria do corte central acima do eletrodo de trabalho e sua espessura. Neste caso específico, o bloco superior contendo a entrada do LED necessita de uma selagem em sua face inferior,

aplicando-se material transparente a radiação proveniente do LED. Essa selagem é feita para evitar o contato da solução de trabalho com o LED.

Durante o desenvolvimento da célula de camada delgada, projetou-se e construiu-se várias versões de contra-bloco para o eletrodo de ouro MP1302, das quais será descrita a mais recente, esquematizada na figura 2.2. Uma placa de acrílico de espessura 3 mm foi cortada a laser com as dimensões de um quadrado de lado 25 mm. A placa foi furada próximo aos quatro vértices, e os furos, providos de rosca para parafusos 1/8 de polegada, para pressionar a junta de vedação entre os blocos. Para entrada e saída de solução, dois canais com 0,5 mm de diâmetro foram perfurados com uma angulação de 30°. Através do orifício externo desse canal, um rebaixamento foi realizado, havendo a formação de um canal de diâmetro 2,73 mm (até aproximadamente metade do primeiro canal originalmente furado) para encaixe de tubo de silicone sob pressão, servindo de conexão com o circuito em fluxo. Para encaixar sob pressão o eletrodo de referência de ponta cônica, recorreu-se a um orifício com diâmetro de 2,6 mm.

Por ser insuficiente a transparência do acrílico no UV-A, recortou-se no contra-bloco um orifício que permite a introdução do LED e instalou-se abaixo dele uma janela transparente de policarbonato para que não entrasse em contato com a solução de trabalho. Uma lâmina de 0,83 mm de espessura foi cortada com as mesmas dimensões do contra-bloco, polida e selada neste com auxílio de clorofórmio. Dependendo da espessura da junta espaçadora (0,20 mm ou 0,60 mm), a distância da lente do LED ao eletrodo era fixada em cerca de 1,1 e 1,5 mm.

O volume delimitado do compartimento anódico (volume geométrico projetado acima do eletrodo de trabalho modificado com TiO_2) foi de aproximadamente 1,4 μL (espaçador de 0,20 mm) ou 4,2 μL (borracha de 0,60 mm).

A junta de borracha prevaleceu sobre o espaçador mais fino provido pelo fabricante dos eletrodos, por proporcionar melhor vedação com menos torque nos parafusos (evitando trincas na janela de policarbonato) e melhor condutância, dado o filme menos delgado de eletrólito, proporcionando melhor controle e uniformidade de potencial na superfície do eletrodo de trabalho. Para aperfeiçoamento nas condições de vedação, a junta de borracha foi cortada na forma de finas tiras, sendo o corte interno o delimitador do volume de célula, assim como representado mais a frente na figura 2.3 (elipse de coloração rósea).

Figura 2.2 – Diferentes vistas da célula de camada delgada com eletrodo comercial MP1302 (EG&G).

2.7 – Célula de Camada Delgada com Eletrodo de Pasta de Carbono (CPE)

A célula de camada delgada com eletrodo CPE apresenta configuração análoga à com eletrodo de ouro, anteriormente descrita (item 2.6), havendo modificações na perfuração da entrada e saída de solução e no bloco de eletrodo. Nesse caso o bloco de eletrodo de trabalho é uma peça acrílica construída no

laboratório, de mesma dimensão da célula anterior, porém com uma perfuração de aproximadamente 1,8 mm de profundidade e 5,8 mm de diâmetro (realizada com fresa de topo) para preenchimento do volume com a pasta híbrida de carbono com TiO_2 . Um furo de $\approx 0,3$ mm unindo o centro deste receptáculo de pasta com a face lateral do bloco serviu para a introdução de um fio de platina utilizado como contato elétrico.

Para simplificar a confecção e colocação da janela de polycarbonato no contra-bloco, as perfurações para entrada e saída de solução e encaixe do eletrodo de referência (exatamente com as mesmas dimensões dos furos anteriormente descritos) também foram realizados no bloco do eletrodo, como esquematizado na figura 2.3. Devido a esta inversão e ao acoplamento do LED com um dissipador de calor feito de alumínio, resultou mais conveniente a operação da célula com o eletrodo de trabalho na parte superior, como visto na figura 2.4 (inverso da figura 2.2).

Figura 2.3 – Vista detalhada dos blocos que compõem a célula de camada delgada aplicando eletrodo de pasta de carbono.

Figura 2.4 – Diagrama esquemático (fora de escala) da disposição da (A) célula de camada delgada, (B) bomba peristáltica, (C) fonte de corrente contínua do LED ajustada para 290 mA, (D) potenciostato e de (E) microcomputador para controle do potenciostato, aquisição e tratamento de dados. WE – eletrodo de trabalho; RE – eletrodo de referência e AE – eletrodo auxiliar. Experimentos realizados com fluxo estacionado.

2.8 – Montagem do Eletrodo de Pasta de Carbono com TiO_2 (CPE- TiO_2)

Para a operação com os eletrodos CPE- TiO_2 , massas de pó de grafite e TiO_2 foram pesadas em proporção especificada segundo estudo descrito abaixo, a fim de se obter uma mistura contendo 100 mg no total, com máxima dispersão do semicondutor (minoritário na composição) no grafite. Em seguida, 100 μL de óleo mineral (Aldrich - 16,140-3 $d = 0,838 \text{ g.cm}^{-3}$) foram adicionados, sendo a mistura total homogeneizada até a obtenção de uma pasta de coloração acinzentada. Essa pasta foi utilizada para o preenchimento do orifício feito no bloco do eletrodo. Para comparar a resistência elétrica interna das pastas de diferente composição, utilizou-se o próprio bloco do CPE com o orifício de $\approx 1,8 \text{ mm}$ de profundidade, inteiramente

preenchido com pasta. Efetuou-se a leitura com um multímetro conectado entre o fio de platina que contacta a pasta no fundo do orifício cilindro de alumínio de face plana, com o qual se tocava a superfície da pasta, como esquematizado na figura 2.5. Após a medida de resistência, a superfície do eletrodo foi renovada e aplainada mediante polimento do eletrodo com uma folha de papel sulfite apoiada em superfície plana.

Figura 2.5 – Diagrama esquemático (fora de escala) do processo para avaliação da resistência da pasta de carbono. (A) Multímetro com leitura de medida hipotética; (B) Fio de Platina para contato elétrico; (C) Barra de Alumínio e (D) eletrodo CPE-TiO₂. Algumas perfurações da peça de acrílico foram omitidas para melhora de clareza.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Estudo da Detecção de Cu(II) em Eletrodo de Ouro

Para utilização como sistema modelo, a onda voltamétrica do Cu(II) foi avaliada pela técnica de voltametria cíclica (figura 3.1), com o eletrodo comercial de ouro (MP1302) imerso em 10 mL de solução 1,0 mmol. L⁻¹ de Cu(II), preparado em eletrólito de tampão acetato (pH = 4,75).

Figura 3.1 – Ciclovoltamogramas de soluções contendo: 1,0 mmol.L⁻¹ em Cu(II) em meio de tampão acetato 0,100 mol.L⁻¹, pH = 4,75 (em vermelho) e solução branca de mesmo eletrólito (em preto). Velocidade de varredura: 50 mV.s⁻¹.

Durante a varredura no sentido negativo de potencial partindo de 0,7 V(vs. Ag/AgCl), observou-se uma onda voltamétrica mal definida com início em 0,2 V e crescimento gradual. Na varredura reversa, pode-se observar o desdobramento da onda voltamétrica anódica do cobre em duas porções, sendo o primeiro pico a 0,06 V e o segundo, a 0,3 V. O comportamento observado sugere a ocorrência de deposição de cobre a subpotencial seguido de deposição normal (*bulk*). A deposição a subpotencial (UPD) se processa através da formação de uma monocamada ou uma submonocamada do metal sobre a superfície do eletrodo em potenciais mais positivos do que os previstos com base no potencial formal de redução, considerando um processo reversível (comportamento Nernstiano) (OROZCO *et al.*,

2008). É um fenômeno comum em eletrodos metálicos sólidos, sendo mais significativo (em termos relativos) em soluções diluídas. Em alguns casos, os átomos presentes na monocamada se ligam mais fortemente com a superfície do eletrodo do que com os demais átomos de camadas subsequentes do depósito. Além do mais, átomos presentes em diferentes porções da monocamada depositada podem apresentar energias de ligação (metal-eletrodo) distintas entre si, tornando a análise quantitativa de metais em soluções diluídas, nesse caso particularmente, desafiante (SHEN *et al.*, 1997).

Para certificação de que a onda voltamétrica mal definida na região catódica e o desdobramento do sinal anódico de Cu(II) correspondem ao fenômeno de deposição a subpotencial, um cálculo aproximado foi realizado comparando a área do eletrodo determinada geometricamente (através de seu raio medido por um paquímetro) com a área recoberta pelos átomos de cobre depositados. Considerando que o fenômeno consiste na formação de uma monocamada, deve-se esperar certa concordância entre os valores calculados. A área geométrica calculada é de aproximadamente $6,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$. A área integrada da onda voltamétrica do Cu(II) com pico em 0,3 V (figura 3.1), considerando uma velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , representa uma transferência de cerca de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ C}$. Arbitrariando-se o raio atômico do cobre como $1,28 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (para número de coordenação 12 em um empacotamento cúbico de face centrada) (ATKINS, 2006) calcula-se que a área do eletrodo recoberta pelo depósito é de $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$. Esta estimativa indicaria recobrimento de 83% do eletrodo a sub-potencial, mas é eivada de imprecisões vez que, devido à rugosidade, a área efetiva é bem maior do que a área geométrica do eletrodo e há erros na determinação da carga atribuída à deposição da monocamada individualmente (sobreposição parcial de sinais).

Ao variar a concentração de Cu(II) entre 1,0 e 4,0 mmol.L⁻¹ pode-se notar nos voltamogramas da figura 3.2 que o pico anódico em 0,3 V(UPD) não sofre alteração significativa com o aumento da concentração de Cu(II) na solução.

Figura 3.2 – Ciclovoltamogramas de concentrações crescentes de Cu(II) em meio de tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹ (pH = 4,75): Branco (curva preta), 1,0 mmol.L⁻¹ (curva vermelha), 2,0 mmol.L⁻¹ (curva verde) e 4,0 mmol.L⁻¹ (curva azul). Velocidade de varredura: 50 mV. s⁻¹.

De fato, o aumento de concentração apenas trouxe alterações para a onda referente à oxidação do *bulk*, formado a partir das camadas subsequentes à monocamada. Fica evidente aqui que o fenômeno de deposição a subpotencial representa uma limitação no que diz respeito a determinações multielementares e análises quantitativas. Ao elevar-se a quantidade de material eletroativo em solução, o sinal referente ao *bulk* de cobre tende a aparecer após a saturação do sinal de re-oxidação da monocamada, sendo necessário levar ambos em conta na quantificação.

Para minimizar problemas de linearidade e irreprodutibilidade que a quebra da degenerescência energética dos sítios do eletrodo possa gerar, alguns autores sugerem a modificação da superfície do eletrodo com uma monocamada de um substrato orgânico, assim como realizado por SHEN e colaboradores (SHEN *et al.*, 1997). O eletrodo foi modificado com o ácido 3-mercaptopropiônico, gerando uma

alteração nas interações entre o metal e a superfície do eletrodo. A SAM (*Self Assembled Monolayer*) funciona como uma resina com sítios de troca iônica, onde a carboxila sofre desprotonação, trocando seu hidrogênio ionizável por uma espécie catiônica eletroativa nas vizinhanças (assim como o Cu^{2+}). O perfil do voltamograma é assim alterado, de forma que as duas ondas voltamétricas anódicas são substituídas por uma única em um potencial intermediário e que apresenta correlação linear direta com a concentração do metal em solução (SHEN *et al.*, 1997). A modificação do eletrodo com uma SAM, todavia, não é compatível com os processos fotoeletrocatalíticos, visto que o semicondutor imobilizado na superfície do eletrodo certamente induziria à oxidação do substrato orgânico, recuperando a condição anterior de desdobramento das ondas voltamétricas.

Para estudo da influência do TiO_2 na onda voltamétrica do Cu(II) , uma comparação direta foi realizada entre os voltamogramas antes e após a modificação. A modificação foi realizada a potencial controlado em 0,6 V durante 500 s, com acompanhamento por cronoamperometria, em uma suspensão de Au(III) ($\text{pH} \approx 1$) com TiO_2 ($Q_{\text{Au(III)}} = -32,6 \text{ mC}$). Após a modificação (figura 3.3, curva B) percebe-se claramente o aumento do sinal de corrente em todas as ondas voltamétricas, tanto na região catódica como anódica. A ampla onda catódica observada a partir de 0,2 V no eletrodo não modificado (varredura de 0,75 V até - 0,3 V) apresenta melhor definição após a modificação, com antecipação para um valor de potencial mais positivo (0,22 V).

Figura 3.3 – Voltamogramas cíclicos de uma solução de Cu(II) $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH = 4,75) (A) antes e (B) após o processo de modificação com TiO_2 . Curva (C) representando branco em mesmo eletrólito de suporte. $V_{\text{var}}: 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

A onda anódica devido à oxidação da monocamada também apresenta melhor definição, agora com pico de corrente 4,6 vezes maior do que antes da modificação, e com potencial de pico de 0,29 V (figura 3.3). O aumento de corrente demonstra claramente o ganho em área superficial do eletrodo, provavelmente devido ao aumento da irregularidade da superfície consolidada. Para a identificação da onda catódica observada em 0,22 V como sendo ou não referente ao depósito a subpotencial, um novo teste foi realizado (Figura 3.4), agora aplicando a uma mesma solução ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em Cu^{2+}), diferentes tempos de tratamento de pré-concentração.

Figura 3.4 – Ciclovoltamogramas de Cu(II) $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em meio de tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,75$) com tempos crescentes de pré-concentração a $-0,3\text{V}$: 0 s (curva verde), 15 s (curva vermelha), 30 s (curva azul) e 45 s (curva amarela).

Mesmo com o aumento do tempo de pré-concentração, a área delimitada pelos sinais com i_{pc} a $0,22 \text{ V}$ e i_{pa} a $0,29 \text{ V}$ não apresentou alteração significativa, comprovando que ambas as ondas voltamétricas estão relacionadas à deposição e redissolução da monocamada. Nesse estudo em específico, a área integrada dos sinais apresentou valores muito próximos, da ordem de $3,48 \cdot 10^{-4} \text{ C}$. É importante ressaltar que após a imobilização do TiO_2 , a ampla e mal formada onda voltamétrica observada no eletrodo de ouro original durante a varredura negativa (partindo de $0,7 \text{ V}$ – figura 3.1), não é mais notada, havendo a formação de um pico em $0,22 \text{ V}$, que pelos resultados dos ensaios, é correspondente à redução do Cu(II) para a formação da monocamada.

O processo de deposição a subpotencial, de acordo com alguns autores (SHEN *et al.*, 1997), poderia se consolidar em um problema para a determinação de Cu(II) em amostras, principalmente ao se considerar que células com baixo volume tenderiam a apresentar baixa quantidade de matéria do metal, mesmo em altas concentrações, permitindo operar apenas com submonocamadas. Outros autores (OROZCO *et al.*, 2008), aplicando ultramicroeletrodos através da chamada UPD-ASV (*Underpotential Deposition - Anodic Stripping Voltammetry*), descrevem bons

resultados para determinações de Cu(II) em amostras de solo aplicando UMEA (Arranjo de Ultramicroeletrodos) pelo método das adições de padrão. Fundamentalmente, ao se operar com o sinal desdobrado da onda de oxidação do Cu(II) deve-se considerar a somatória da área (ou carga) de ambos os sinais (*Bulk + UPD*) para a obtenção de parâmetros calibráveis linearmente. Já em relação à calibração utilizando submonocamadas, caso a mesma não apresente relação linear com a concentração do metal, pode-se recorrer à calibração por funções matemáticas outras que não equações de primeiro grau (e até linearizá-las quando possível), ou recorrer a ferramentas quimiométricas como a rede neural (WALCZAK e WEGSCHEIDER, 1994).

3.2 – Estudo Inicial do Processo Fotoeletrocatalítico (Cubeta)

Os estudos de degradação do EDTA foram realizados, inicialmente, em uma cela espectrofotométrica de acrílico, com o intuito de simular a condição de camada delgada utilizando um Au-CD-trodo com área de 1 cm², modificado galvanostaticamente com TiO₂ (aplicação de -1,0mA ao eletrodo durante 100 s em solução de Au(III) com suspensão de TiO₂). Nenhum resultado satisfatório foi obtido nessas condições após 8 horas de irradiação de uma solução 2,0 mmol.L⁻¹ em EDTA e 1,0 mmol.L⁻¹ em Cu(II), mesmo sob aplicação de 0,7 V (vs. Ag/AgCl). Entre as possíveis causas, considerou-se: a baixa transmitância da radiação UV pelo acrílico, baixa eficiência no processo de imobilização do TiO₂, baixa potência radiante do LED NSHU550A (faixa entre 1,2 e 3,4 mW) e alto volume de solução a ser tratada (da ordem de algumas dezenas de µL). Os estudos seguintes foram conduzidos em célula de camada delgada, visando à otimização de diversos parâmetros para obtenção de valores de fotocorrente concordantes com a aplicação do fenômeno ao processamento de matéria orgânica.

3.3 – Caracterização Espectroscópica dos LEDs e Janelas

Os primeiros estudos foram conduzidos utilizando-se o LED NSHU550A da marca Nichia, com potência máxima dissipada de 100 mW. O LED apresenta geometria transversal circular com raio externo máximo de 5,4 mm e altura do cilindro contendo o material emissor de 3,6 mm. Essas dimensões apresentam-se suficientemente miniaturizadas para acoplamento do diodo emissor em células de camada delgada (figura 2.2) ou até mesmo microfluídicas (DANIEL e GUTZ, 2007).

Figura 3.5 – Espectro de emissão do LED NSHU550A da marca “Nichia”, com comprimento de onda nominal de 370 ± 5 nm, operado com corrente de 20 mA. Bandas distintas de menor intensidade são atribuídas à radiação de fundo proveniente de outras fontes

O espectro do LED apresenta uma banda de emissão estreita com distribuição simétrica bicaudal que abrange o intervalo entre 354 nm e 415 nm, largura de banda à meia altura de 10 nm e máximo de emissão em aproximadamente 375 nm. A energia de *band gap* do TiO_2 em sua forma anatase é de 3,23 eV (384 nm) (FUJISHIMA *et al.*, 2008) e na forma rutilo de 3,05 eV (406 nm) (FUJISHIMA *et al.*, 2008). Os valores apontados demonstram que os fótons emitidos pelo LED (375 nm) apresentam energia quantizada superior ao *band gap* do TiO_2 , ou seja, a energia individual transportada por cada fóton supera a energia discriminatória existente entre as bandas de valência e condução, permitindo a

separação de cargas em sua superfície e, portanto, a formação de fotolacunas (h^+_{BV}). Uma consideração importante, porém, é a baixa potência radiante apresentada por esse modelo de LED, que se encontra entre uma faixa de 1,2 e 3,4 mW (20 mA) (NICHIA, *Datasheet*), de acordo com o *rank* de classificação de lote gerado pela empresa. A energia individual transportada por fóton é fundamental para a previsão da viabilidade do uso da fonte para separação de cargas no semicondutor, mas é sua potência que delimita a quantidade de fotolacunas geradas por unidade de tempo, sendo juntamente com a aplicação de potencial para minimização de recombinações, fator determinante da velocidade de injeção de elétrons nas fotolacunas. Em outras palavras, o tempo para destruição da matéria orgânica é dependente, dentre outras variáveis, do fluxo de fótons gerados pela fonte.

Nessa perspectiva, o uso do LED NCSU033B, também da marca NICHIA, se faz mais conveniente por apresentar potência nominal de 3,08 W. Esse novo diodo apresenta forma de um quadrado de lado 6,8 mm, com uma janela central circular de diâmetro 4,35 mm. Ele foi soldado em uma pequena placa de circuito impresso de dimensões 10,2 mm de altura x 9,6 mm de largura (como especificado em manual). As dimensões do LED propriamente ditas, apesar de levemente maiores do que o LED anterior, ainda são bastante adequadas à operação em células de camada delgada. Circunstância obstatante, frente ao outro modelo, é a necessidade indispensável de aplicação de dissipadores de calor, mentalizando-se operação com correntes de até 700 mA, ou seja, 35 vezes maior. Se focalizada numa área pequena do eletrodo, a intensa radiação emitida pelo LED pode ocasionar aumento exagerado de temperatura, prejudicando o processo fotocatalítico (ZHANG, 2009) e a posterior detecção de Cu(II). Pode comprometer também a transparência da janela da célula ao forjar pequenos pontos de fusão/decomposição no material polimérico,

tornando-o translúcido. Também a coesão de eletrodos como o CPE pode ser prejudicada, afetando sua estrutura e função. Escolheu-se, pois, a corrente 290 mA para a operação do LED como uma condição de compromisso, sem que tenha sido feito uma otimização para cada tipo de aplicação. Para manter a temperatura externa do LED próxima à ambiente, este foi conectado a um dissipador de alumínio de área muito maior que o LED e resfriado por uma mini-ventoinha. Desta forma se preserva a vida útil de dezenas de milhares de horas do LED e se evita a dissipação de calor por condução para o interior da célula. A potência radiante do LED NCSU033B encontra-se em uma faixa entre 270 e 390 mW quando operado a 500 mA, segundo o fabricante (NICHIA - *Datasheet*). Como a eficiência relativa do LED aumenta com a diminuição da corrente, é razoável a aproximação de que a 290 mA, a potência radiante seja de 200 ± 30 mW. Essa condição permitiu o desenvolvimento do processo com valores suficientemente altos de fotocorrente e sem maiores interferências pela formação de cavidades de O_2 , processo esse favorecido sob condições de exagerada intensidade de luz UV (ZHANG, 2009). O espectro de emissão do LED NCSU033B, operado a 290 mA, é demonstrado na figura 3.6.

Figura 3.6 – Espectro de emissão do LED NCSU033B da marca “Nichia”, com comprimento de onda nominal de 365 ± 5 nm, operado com corrente de 290 mA.

O espectro do LED apresenta, igualmente, uma banda de emissão estreita com distribuição simétrica bicaudal que abrange o intervalo entre 344 nm e 415 nm, largura de banda à meia altura de 9 nm e máximo de emissão em aproximadamente 370 nm. O comprimento de onda de máxima emissão (370 nm) do espectro do LED dispõe de energia superior ao *band gap* de ambas as formas análogas de TiO_2 do produto P25 empregado, apresentando, igualmente ao LED anterior, condições de ser aplicado como fonte de excitação eletrônica. Nesse caso, os fótons inclusive possuem energia discretamente maior (3,4 eV) do que os do LED NSHU550A (3,3 eV), ponderação essa que, termodinamicamente, não representa ganho significativo considerando ambos comprimentos de onda suficientemente energéticos para o processo. Contudo, o fluxo radiante do LED NCSU033B (290 mA) é muito maior do que o do LED NSHU550A (20 mA), e isso pode ser simplesmente observado pela ordem de grandeza das unidades arbitrárias de emissão de cada espectro, considerando que ambos foram registrados em um mesmo espectrofotômetro (Ocean Optics modelo USB 4000) sob as mesmas condições, afora o exato posicionamento em relação à fibra óptica.

A aquisição do LED NCSU033B se concretizou quando o projeto já estava em curso e levou à substituição do LED NSHU550A em todos os experimentos posteriores devido, principalmente, à sua maior potência radiante, que permitiu o desenvolvimento de maiores valores de fotocorrente, mais compatíveis com um tempo hábil de abertura de amostras (segundo discussão realizada mais à frente).

Para a janela da célula, placa transparente à radiação emitida pelo LED que o isola da solução de trabalho, dois materiais foram testados espectroscopicamente (espectros de absorção da figura 3.7): o acrílico e o policarbonato, ambos de baixo custo e fácil manuseio para o procedimento de corte e selagem.

Figura 3.7 – Espectros de absorção de placas polidas com 3,0 mm de espessura de (A) policarbonato e (B) acrílico.

Observa-se que os materiais apresentam forte absorção na região de menor comprimento de onda do UV, ou seja, abaixo de aproximadamente 285 nm para o acrílico e 310 nm para o policarbonato. Para o comprimento de onda de maior intensidade de emissão do LED NCSU033B (370 nm), o policarbonato apresenta menor valor de absorbância, aproximadamente 0,224 (transmitância de 60%) contra 0,636 (transmitância de 23%) do acrílico, se caracterizando como o material mais favorável para a construção da “janela” seladora. Não se equipara, contudo, ao quartzo ou à sílica, materiais estes não tão fáceis de cortar e mais sujeitos a fraturas durante a montagem.

Visando à redução de perdas por absorção da placa seladora de policarbonato, uma placa de 0,83 mm foi empregada, substituindo a anterior de 3,0 mm. Mediu-se absorbância de 0,135, ou seja, 73% de transmitância, um ganho representativo de 13%. A placa de menor espessura foi obtida a partir do policarbonato aproveitado do substrato em CD, enquanto que a placa de 3,0 mm foi adquirida em loja especializada. Tanto a procedência do material, como diferenças no polimento superficial podem explicar o ganho menor que o esperado.

Uma última informação também importante para a avaliação da blindagem de radiação é a absorção por espécies presentes na amostra (JARDIM e NOGUEIRA,

1998) ou o espalhamento de luz por material coloidal em suspensão. Células de elevado volume, usualmente, apresentam longo comprimento óptico, o que disponibiliza um grande número de moléculas que podem se comportar como centros cromóforos, reduzindo significativamente a radiação que atinge a superfície do semiconductor. Essas perdas são minimizadas em células de camada delgada pelo fino filme empregado para as operações.

3.4 – Fotoeletrocatalise em Eletrodos de Pasta de Carbono (CPE-TiO₂)

Os eletrodos de pasta de carbono foram selecionados para uma série de testes sobre a natureza da fotocorrente devido, principalmente, à facilidade de preparo e controle da quantidade de semiconductor presente na composição do eletrodo. Para sua construção, o TiO₂ é disperso em pó de grafite e a mistura é aglutinada pelo uso de óleo mineral. O transporte de cargas no material ocorre devido ao contato entre diferentes grânulos de grafite (material condutor), que são induzidos à coesão pelo óleo mineral (fluido de alta resistência elétrica). A introdução do TiO₂ confere a atividade fotocatalítica do eletrodo, porém, por se tratar de um isolante nas condições ambiente, também eleva sua resistência. O ganho em resistência se dá, principalmente, devido à redução considerável da área superficial de contato entre os grânulos de grafite. Dessa forma, faz-se necessário um estudo da quantidade de fotocatalisador a ser inserida na composição do eletrodo para geração de elevados valores de fotocorrente (para os fins desejados, na ordem de dezenas de μA) sem aumentar excessivamente a resistência do material, o que levaria à sua inviabilização para aplicações como eletrodo. Os dados desse estudos são apresentados na tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Intervalos de valores de resistência de eletrodos CPE com composições distintas. Comprimento do filme do eletrodo: 1,8 mm; diâmetro: 5,8 mm

Massa de TiO ₂ (mg)	Massa de Grafite (mg)	Volume de óleo (μL)	Resistência (Ω)	Coesão da pasta
0	100	100	40 - 50	boa
10	90	100	50 - 60	boa
20	80	100	60 - 70	satisfatória
30	70	100	70 - 80	deficiente
30	70	120	220 - 230	satisfatória
35	65	100	90 - 100	deficiente
40	60	100	100 - 110	deficiente
40	60	140	20k – 30k	boa

Os valores de resistência foram tabelados (tabela 3.8) em intervalos devido à sua variação durante as medidas. Foi perceptível que a introdução do TiO₂ na mistura da pasta não apenas induz um ganho de resistência, mas também a perda de coesão do material, fazendo com que suas diferentes porções não se aglutinem apropriadamente em situações extremas, inclusive para o preenchimento do orifício na placa de acrílico. Esse processo passa a ser mais pronunciado a partir da introdução de 30 mg do fotocatalisador, condição essa ainda possível de se operar. O aumento da quantidade de óleo na mistura auxilia relativamente no grau de aglutinação da pasta, porém eleva sua resistência, o que pouco é compensado pela pequena melhora na coesão. Uma consideração importante a ser feita é que o TiO₂ apresenta função quando ocluído parcialmente na superfície do eletrodo, ou seja, quando exposto à radiação incidente. Quando totalmente ocluído, o semicondutor apenas contribui desfavoravelmente tanto para ganho em resistência como para a perda de coesão. Assim sendo, uma estratégia conveniente adotada foi de gerar um eletrodo contendo duas partes com composições bastante distintas: primeiramente um poço de baixa resistência com pasta de grafite (50 mg) sem TiO₂, e uma porção superficial contendo 20 mg de TiO₂ e 30 mg de grafite. À mistura, foi adicionada a mesma quantidade de óleo mineral, sendo o poço com 50 μL e a porção

fotocatalisadora com 50 μL . O valor de resistência esperado para essa associação considerando camadas de pasta de igual espessura é a média dos valores correspondentes tabelados para cada composição, (equivalente a uma associação de resistores em série). O valor medido situou-se no intervalo de 60 – 70 Ω . Como a queda de potencial no interior do eletrodo não é compensada diretamente pelo potenciostato, com esse valor de resistência ter-se-ia erro inferior a 10 mV sob corrente de 0,1 mA.

A coesão, ainda que prejudicada na porção híbrida do eletrodo, apresentou relativa melhora frente às pastas anteriores, possivelmente pela existência da interface entre a pasta pura de grafite e a pasta com TiO_2 . Esse eletrodo CPE foi utilizado para todos os estudos acerca da fotocorrente e para sua aplicação em processos oxidativos para esgotamento da matéria orgânica em células de camada delgada. Sua resistência e coesão apresentaram-se adequadas aos processos voltamétricos, havendo limitações apenas durante o processo fotoeletrocatalítico exaustivo. É importante relatar, entretanto, que a reprodutibilidade dos valores de fotocorrente é baixa para eletrodos de mesma composição, devido, provavelmente, à diferenças na dispersão do TiO_2 na pasta híbrida, que mesmo sob criteriosa homogeneização, não apresentou bons resultados nesse aspecto.

Os valores de fotocorrente gerados pelo eletrodo bifásico foram avaliados com o LED NSHU550A (operado a 20 mA). Os ensaios foram conduzidos com potencial controlado, sendo a corrente registrada em função do tempo. Como se observa na figura 3.9, recorreu-se à alternância de períodos com o LED aceso e apagado, sempre longos o suficiente para que fosse alcançada a estabilização da corrente.

Figura 3.9 – Cronoamperogramas registrados a 0,5 V (vs. Ag/AgCl) de solução (A) tampão Ac⁻/HAc 0,1mol.L⁻¹ pH = 4,7 e (B) EDTA 2,0 mmol.L⁻¹ em tampão Ac⁻/HAc 0,1 mol.L⁻¹ pH = 4,7. Ambos registrados com o LED NSHU550A aceso, sendo o fluxo de radiação interrompido durante 40 s e retomado para determinação dos vales de corrente que representam numericamente o valor de fotocorrente. Volume do compartimento anódico: 5,3 μ L. Corrente de alimentação do LED: 20 mA.

A diferença dos patamares de corrente (figura 3.9) é explicada pela indução dos processos oxidativos durante a irradiação, seja oxidação apenas de espécies pertencentes ao eletrólito, como o ácido acético e sua base conjugada ou a água, seja juntamente a oxidação de outros solutos presentes no meio, que apresentem potencial padrão inferior às fotolacunas (3,1 V vs. EPH) (JIANG, 2004) ou aos radicais hidroxila gerados (2,8 V vs. EPH) (LEGRINI *et al.*, 1993). Como, por questões estéricas e de transporte de massa, grande parte do processo é promovido pelos radicais hidroxila (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996; JARDIM e ZIOLLI, 1998; CARVALHO *et al.*, 2008; MOURÃO *et al.*, 2009), praticamente todas as espécies conhecidas atuam como agentes redutores frente ao elevado poder oxidante deles, sendo única exceção o gás flúor F₂ (E = 3,03V vs. EPH) (LEGRINI *et al.*, 1993).

Para o processo envolvendo a oxidação do EDTA, a 0,5V, a corrente máxima observada na figura 3.9 sob irradiação é de 215 nA, sendo 15 nA a corrente residual no escuro (referente aos processos da dupla camada elétrica), 25 nA a fotocorrente

residual (referente a degradação de água e do tampão acetato) e 175 nA a fotocorrente devido à oxidação do EDTA. Em suma, 87,5% das fotolacunas produzidas sob essas condições destinam-se à oxidação de EDTA, sendo o resto aplicado em processos do meio aquoso ou até mesmo perdido por recombinações. As perdas por recombinações podem ser fortemente suprimidas pela escolha de potencial para obtenção de máxima velocidade de coleta dos elétrons da banda de condução do TiO_2 (ZHANG *et al.*, 2009), porém os processos de oxidação no eletrólito apenas podem ser minimizados, tornando permanente a necessidade de subtração da fotocorrente de branco do valor de fotocorrente total (na presença do soluto orgânico), mesmo para métodos absolutos de determinação (coulométricos). A utilização de eletrólito de suporte de natureza orgânica, como o tampão acetato, pode não ser a melhor opção, considerando que além da água (termodinamicamente passível de oxidação pelos radicais hidroxila) (ZHANG *et al.*, 2009) podem ser oxidados os íons orgânicos, gerando maiores valores de fotocorrente residual, menor aproveitamento das fotolacunas à oxidação do EDTA e alteração da condutividade do meio durante o processo.

Uma consideração importante a ser realizada acerca do experimento é a baixa fotocorrente desenvolvida, mesmo utilizando-se um eletrodo com considerável carga de TiO_2 e aplicando-se um potencial coerente com a literatura ($E > +0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) (ZHAO *et al.*, 2004). Através de uma simples aproximação para um processo à corrente controlada pode-se avaliar o tempo necessário para a destruição de toda a quantidade de matéria de EDTA presente no compartimento anódico. A quantidade de matéria disponível no compartimento anódico ($5,3 \mu\text{L}$) é de aproximadamente $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ de EDTA. A equação de oxidação completa do EDTA por processo fotoeletrocatalítico apresentada por ZHANG e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2009), envolve liberação de $34 \text{ e}^-/\text{mol}$ de EDTA:

Assim, a oxidação de $1,1 \cdot 10^{-8}$ mol demandaria a transferência de 36 mC, que à uma corrente de 175 nA, levaria aproximadamente 57 horas para ocorrer completamente. Mesmo levando em conta a reação de oxidação incompleta por mecanismos de fragmentação da molécula, o tempo ainda seria muito longo para a abertura de amostras, e ainda mais impraticável realizando-o a potencial controlado, em que a corrente diminui de acordo com o consumo do material. Nessa perspectiva, a potência radiante do LED NSHU550A demonstrou-se como variável limitante ao desenvolvimento de valores mais elevados de fotocorrente, tornando-o inaplicável para o processamento de matéria orgânica em células de camada delgada contendo 10 nmol de EDTA para oxidar.

Por outro lado, a elevada reprodutibilidade dos valores de fotocorrente ($\text{CV} = 1,4\%$) demonstra potencialidade para a realização de curvas de calibração para a consolidação de um método indireto de determinações (figura 3.10). Devido ao elevado poder oxidante do processo oxidativo avançado, o método não apresenta seletividade perante a vasta gama de compostos orgânicos possivelmente presente em amostras, e sofre por uma detectabilidade comprometida pelo elevado valor de branco gerado pela fotocorrente residual. Porém, seu uso poderia ser conveniente na forma de um detector universal para matéria orgânica (ou espécies inorgânicas oxidáveis como H_2S e HCN), ou mesmo para estimar a demanda química de oxigênio (DQO) através da aplicação de padrões.

Figura 3.10 – Curvas de corrente (0,5V vs. Ag/AgCl) em função da concentração de EDTA em solução tampão acetato 0,1mol.L⁻¹ (pH = 4,7). (A) Fotocorrente dos processos de oxidação do EDTA com o tampão acetato, (B) fotocorrente do processo de oxidação do EDTA, (C) fotocorrente do processo de oxidação do tampão acetato e (D) corrente residual no escuro de soluções de EDTA em tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹ (pH = 4,7). Valores plotados representando a média de triplicatas com baixa dispersão do conjunto amostral (CV < 2%). Corrente de alimentação do LED NSHU550A: 20 mA.

Os valores de fotocorrente foram obtidos através dos vales delimitados entre o patamar de fotocorrente e o patamar da corrente residual, como anteriormente demonstrado. A curva de fotocorrente relativa ao processo de oxidação do EDTA seja considerando (A) ou desconsiderando (B) a fotocorrente residual (figura 3.11), não apresenta ajuste satisfatório com função linear em nenhum trecho do intervalo de concentrações considerado. A função mais simples encontrada que apresenta correlação significativa com o conjunto de dados é o decaimento exponencial de segunda ordem, representada genericamente pela expressão:

$$y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + A_2 \cdot \exp(-x/t_2) + y_0$$

Sendo y os valores de fotocorrente, x os valores de concentração, A_1 e A_2 fatores pré-exponenciais, t_1 e t_2 constantes da componente exponencial e y_0 uma constante independente dos fatores pré-exponenciais.

Figura 3.11 – Curva de calibração por decaimento exponencial de segunda ordem da fotocorrente de oxidação de EDTA em função de sua concentração. Equação: $i_{ph} = -57(\pm 11)e^{[-C/1,8(\pm 1,3)]} - 40(\pm 7).e^{[-C/0,19(\pm 0,05)]} + 86(\pm 19)$. $R^2 = 0,998$. Corrente de alimentação do LED NSHU550A: 20 mA.

O valor de correlação encontrado ($R^2 = 0,998$ – figura 3.11) apresenta-se satisfatório para a aplicação da função como curva de calibração, sendo um processo mais elaborado para determinações do que curvas analíticas lineares. Teoricamente, a função apresentada (figura 3.11) deve passar pela origem dos eixos cartesianos (0,0), considerando que os valores de fotocorrente residual já foram descontados. Para cálculo da intersecção no eixo das ordenadas, deve-se realizar a somatória de A_1 , A_2 e y_0 , o que na curva apresentada resulta em $-11(\pm 37)$ nA. O elevado desvio, calculado pela somatória do desvio padrão absoluto das constantes A_1 , A_2 e y_0 em acordo com a teoria elementar da propagação de erros, compromete a discussão na divergência entre os valores médios. Para a obtenção dessa curva analítica (figura 3.11), os valores pertencentes à curva com a fotocorrente total (fotocorrente do eletrólito + fotocorrente do EDTA) foram subtraídos de um valor médio ($n = 3$) de fotocorrente obtido em solução branco (tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH = 4,7). O intercepto na curva de fotocorrente total (figura 3.12) representa a extensão dos processos de oxidação do eletrólito, em que $[\text{EDTA}] = 0$, devendo ser concordante com a fotocorrente média obtida para o branco.

Figura 3.12 – Curva de calibração por decaimento exponencial de segunda ordem da fotocorrente de oxidação de EDTA e tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹ (pH = 4,7) em função da concentração de EDTA. Equação: $i_{ph} = -57(\pm 11)e^{[-C/1,8(\pm 1,3)]} - 40(\pm 7).e^{[-C/0,19(\pm 0,05)]} + 108(\pm 19)$. $R^2 = 0,998$. Corrente de alimentação do LED NSHU550A: 20 mA.

O intercepto da curva de fotocorrente total (figura 3.12) é de 11 nA (± 37), sendo a média da fotocorrente calculada para o branco de 22 nA ($\pm 0,4$). A discrepância entre os valores (que chega a 50%) também pode ser considerada enquadrada no extenso intervalo delimitado pelo desvio padrão absoluto. Contudo, mantendo observância apenas aos valores médios (11 nA e 22 nA), a perda de 50% no valor de fotocorrente do tampão acetato, na presença de EDTA, sugere a existência de um processo de adsorção do soluto orgânico na superfície do TiO₂. A adsorção de orgânicos diminui o contato das moléculas de água (e do eletrólito) com a área superficial irradiada do semicondutor, induzindo à redução dos valores de fotocorrente do eletrólito (ZHANG *et al.*, 2007). Se, por uma perspectiva, a eficiência de fotocorrente ao processo de oxidação do EDTA aumenta nessa circunstância, por outra, a água é um possível substrato para a formação de radicais hidroxila ($\bullet$ OH), podendo a adsorção ser um inconveniente em potencial.

Relatos do fenômeno de adsorção de ácidos carboxílicos alifáticos na superfície do TiO₂ são bastante comuns, sendo o ácido fórmico, oxálico, succínico,

malônico e glutárico considerados fortes adsorvatos (MOSER *et al.*, 1991; EKSTROM e MCQUILLAN, 1999; DOBSON e MCQUILLAN, 1999). Todas essas espécies apresentam em comum um ou dois grupamentos carboxílicos que, de acordo com Regazzoni e colaboradores (REGAZZONI *et al.*, 1998), podem se coordenar aos íons de titânio presentes em faces do cristal do semiconductor que possuem poucos íons O^{2-} ocupando os campos de coordenação, formando os chamados complexos de superfície. Existem, primordialmente, três tipos distintos de complexos de superfície, classificados em: fortes, responsáveis por interações do tipo apresentado, de média força, que se comportam de acordo com o modelo de Langmuir e são observáveis em faixas medianas de concentração, e fracos, que são majoritariamente pronunciados em elevadas concentrações. Íons de titânio em faces mais estáveis do cristal de anatase, os quais geralmente encontram-se pentacoordenados por O^{2-} , são responsáveis pela formação de complexos de média força e fracos (JIANG *et al.*, 2006). O EDTA, nas condições do experimento ($pH = 4,7$), possui quatro carboxilas desprotonadas ($pK_{a4}^{EDTA} = 2,69$), podendo ser enquadrado no grupo de espécies com potencial para atuar como adsorvato. Zhang e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2009), trabalhando com esgotamento eletrolítico de biftalato em camada delgada, demonstraram que o processo adsorptivo não afeta a extensão da oxidação fotocatalisada e pouco compromete sua eficiência, o que *a priori*, para o processo de abertura de amostras, é o aspecto mais importante. Ademais, a avaliação da fotocorrente do branco via os dois parâmetros, experimento “branco” e intercepto da curva de fotocorrente total, poderia fornecer recurso para caracterização do soluto orgânico como espécie adsorvente ou não, além de permitir uma avaliação rápida da área superficial comprometida para a formação de radicais. Entretanto, o ensaio aplicado encontra-se eivado de elevada incerteza, o que inviabiliza maiores conclusões. Assim, com

base na impossibilidade de se utilizar o LED NSHU550A (100 mW de potência nominal) para a abertura de amostras, o ensaio foi repetido com o LED NCSU033B (3,03 W de potência nominal), sendo apresentado na figura 3.13. Dada a elevada potência da nova fonte de irradiação, durante a maior parte do ensaio, o LED permaneceu desligado, sendo ativado apenas durante 10 s para formação dos patamares de corrente.

Figura 3.13 – (a) Cronoamperograma registrando o ganho de corrente em decorrência da irradiação (iniciada em 300, 400 e 500 s com 10 s de duração) e do aumento da concentração de EDTA: corrente no escuro (A); fotocorrente gerada no tampão Ac^-/HAc $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (B), e na presença de EDTA (mmol.L^{-1}) 0,2 (C), 0,4 (D), 0,6 (E), 0,8 (F), 1 (G) e 2 (H). (b) Curva de variação da corrente em função do aumento da concentração de EDTA; 1 – fotocorrente de degradação do EDTA + tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 2 - fotocorrente de degradação do EDTA, 3 - fotocorrente de degradação do tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 4 – corrente no escuro da solução Ac^-/HAc $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 5 – corrente no escuro das soluções contendo EDTA. Valores plotados representando a média de triplicatas com baixa dispersão do conjunto amostral ($\text{CV} \leq 3,0\%$). Corrente de alimentação do LED NCSU033B: 290 mA.

A curva realizada com o novo LED (figura 3.13) possui um conjunto amostral menor ($n = 6$), apresentando um aspecto ligeiramente semelhante às curvas anteriores (calibrável com a função de decaimento exponencial de segunda ordem com $R^2 = 0,99$). Todavia, para essa nova função, encontrou-se um intervalo de concentrações com resposta linear, que se estende até aproximadamente $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. Essa região de resposta linear, usualmente observada em baixas concentrações, é descrita na literatura (JIANG *et al.*, 2006) como aquela em que o processo fotoeletrocatalítico é governado pela difusão, e sua extensão é pouco

dependente da natureza química do soluto orgânico. O desvio da linearidade, observado no ponto da curva acima de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, indica que as moléculas que atingem a superfície do eletrodo não são completamente oxidadas (mineralização a CO_2), de forma que nessa faixa de concentração a etapa limitante do processo não é mais o transporte das espécies orgânicas à superfície do eletrodo. É importante ressaltar que a captura das fotolacunas também não é a etapa limitante do processo, visto que com o aumento da concentração do substrato orgânico, observa-se um ganho de fotocorrente. Sumariamente, em concentrações superiores ao controle difusional (acima do intervalo exposto na figura 3.14), a fotocorrente apresenta forte dependência com a natureza química da espécie orgânica, sendo a estabilidade e a orientação estérica dos intermediários adsorptivos para a captura das fotolacunas, os fatores preponderantes. Na figura 3.14 apresenta-se a função linear de calibração para o intervalo de concentrações sob o controle difusional.

Figura 3.14 – Curva linear do intervalo de concentrações onde o controle difusional governa o processo fotoeletrocatalítico. Função atrelando valores de fotocorrente total (oxidação do eletrólito + EDTA) com a concentração de EDTA. Equação de reta: $i_{ph} = 1,80 (\pm 0,37) + 8,8 (\pm 0,5) \cdot C_m$ ($R^2 = 0,994$).

A delimitação de uma região linear, apresentada na figura 3.14, facilita a determinação do intercepto do eixo das ordenadas, sendo considerado

matematicamente o coeficiente linear da curva. O desvio da grandeza, nessa condição, pode ser reduzido frente, por exemplo, à função de duplo decaimento exponencial, que exigia a somatória de constantes para a determinação do intercepto, o que de acordo com a teoria elementar da propagação de erros, denota igualmente a somatória dos valores de desvio padrão absoluto. Assim, o valor do intercepto para a curva atrelando a fotocorrente total à concentração de EDTA foi de $1,80 (\pm 0,37) \mu\text{A}$. O valor médio de fotocorrente do tampão acetato obtido por experimento branco foi de $3,50 (\pm 0,1) \mu\text{A}$. A divergência entre os valores é de aproximadamente 49%, muito próximo ao obtido no experimento anterior com o outro LED (50% - figura 3.12). Portanto, os resultados expressos por esses experimentos apontam forte evidência de que o EDTA é um soluto orgânico que adsorve na superfície do TiO_2 durante o processo fotoeletrocatalítico, diminuindo em cerca de 50% os processos de oxidação do eletrólito tampão acetato $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,7$), e em mesma proporção, a superfície de contato de suas espécies com o eletrodo irradiado.

Para a determinação indireta da demanda química de oxigênio (DQO) em amostras, deve-se optar pelo uso da curva constando apenas da fotocorrente do processo de oxidação do EDTA, devido à facilidade em transformar os valores de concentração do soluto orgânico (mol.L^{-1} ou unidades derivadas) em DQO (mg.L^{-1} de O_2), a partir de deduções da Lei de Faraday (ZHANG *et al.*, 2007):

$$Q_{\text{net}} = n \cdot F \cdot V \cdot C_m$$

Sendo Q_{net} a carga líquida transferida em um processo coulométrico, n a relação do número de elétrons transferido por mol da espécie eletroativa, F a constante de Faraday, V o volume do compartimento anódico e C a concentração molar da espécie. A expressão determina uma relação linear diretamente proporcional entre a carga transferida e a concentração molar da espécie eletroativa,

possuindo a reta coeficiente linear nulo e coeficiente angular determinado pelo produto $n \cdot F \cdot V$. Considerando que para diferentes espécies eletrolisadas em mesma célula, observa-se variação apenas na relação n , é possível, através da normalização da concentração molar (C_m) para concentração equivalente ($C_{eq} = n \times C_m$), padronizar o coeficiente angular para todos os processos, tornando-o numericamente o produto $F \cdot V$. Assim obtêm-se a seguinte expressão:

$$Q_{liq} = F \cdot V \cdot C_{eq}$$

De acordo com ZHAO e colaboradores (ZHAO *et al.*, 2004), a demanda química de oxigênio resguarda relação direta com o valor de C_{eq} :

$$DQO \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{Q_{liq}}{FV} \cdot 8000$$

Assim, para a conversão dos valores de concentração do eixo das abscissas, basta conhecer a espécie utilizada para calibração, o número de elétrons envolvidos no processo e sua concentração (recomendável uso de reagente padrão primário, como o biftalato de potássio). Então multiplica-se C_{eq} pela massa molar do O_2 (32 g.mol^{-1}), depois por 1000 para conversão da grandeza em mg/L e, por fim, dividi-se por 4 que representa o número de mol de elétrons recebido por mol de O_2 , quando o mesmo é reduzido a H_2O . Portanto:

$$DQO = C_{eq} \times 8000$$

O uso de funções que fogem à linearidade não representa um problema para a exatidão das determinações, sendo, certamente, plausível para curvas com bom ajuste. Contudo, há preferência por parte da comunidade científica em geral, principalmente dos químicos analíticos, que as funções de calibração sejam de primeiro grau no maior intervalo de concentrações possível, sendo essa característica inclusive considerada figura de mérito para comparação de métodos em geral. Essa preferência apresenta-se coerente não apenas quando observada a facilidade do processo de tratamento de dados, mas principalmente, em discussões

comparativas acerca da sensibilidade e detectabilidade de diferentes métodos analíticos (cálculos plenamente embasados em parâmetros de reta). Assim, seria desejável o desenvolvimento de um algoritmo para linearização da curva $i_{ph} \times [EDTA]$, sendo observada, em estudo preliminar apresentado na figura 3.15, correlação linear satisfatória entre $i_{ph}^3 \times [EDTA]$.

Figura 3.15 – Curva linearizada da função obtida para LED NSHU550A (figura 3.11). Equação de reta: $i_{ph}^3 = -17328 (\pm 3800) + 157696 (\pm 3700) \cdot C_m$ ($R^2 = 0,997$).

O processo de linearização preliminar é bastante rudimentar e necessita de um melhor modelamento que considere o quanto possível, a contenção na propagação de erros para a conversão das funções, e que, principalmente, vise a manutenção da contextualização do equacionamento com o processo fotoeletrocatalítico, ainda que indiretamente. A determinação da DQO a partir de método indireto é algo plausível, mas mais influenciado por interferentes do que o método coulométrico apresentado na literatura (ZHAO *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2009). Os métodos coulométricos baseados em eletrólise exaustiva são absolutos e apresentam por interferentes conhecidos espécies como o íon cloreto (LAWLESS *et al.*, 1991), que podem induzir a erros na carga integrada devido ao aproveitamento das fotolacunas para outros fins que não a oxidação das espécies orgânicas (erro

positivo), ou espécies que atuem como aceptores eletrônicos (*scavengers*) que podem sequestrar os elétrons da banda de condução do TiO_2 antes destes serem drenados ao circuito externo (erro negativo). As determinações indiretas se baseiam nos valores de fotocorrente produzidas, que são dependentes de inúmeras variáveis afora a concentração de soluto orgânicos, como o pH do meio (faz-se necessária a correção do pH das amostras para valores iguais ao do padrão), o potencial externo aplicado, a faixa de concentração de orgânicos da amostra (pode se enquadrar na região de calibração linear ou não), a potência radiante do LED e a natureza química do eletrólito de suporte. Todas essas variáveis, em um método coulométrico, podem levar a alterações no valor de corrente, o que afeta o tempo de esgotamento dos orgânicos. Todavia, a carga líquida integrada durante todo o processo não se altera.

É consenso entre os pesquisadores da área de fotocatalise mediada por semicondutores, que a recombinação $h^+_{\text{BV}}/e^-_{\text{BC}}$ é a maior limitação para a eficiência de processos fotocatalíticos em geral (NEUMANN-SPALLART, 2007; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ZIOLLI e JARDIM, 1998). A imobilização do TiO_2 em substratos condutores permite a melhora do aproveitamento da radiação incidente, através da supressão dos processos de recombinação pela aplicação de um potencial para drenagem dos elétrons excitados para o eletrodo auxiliar, evitando o acúmulo de portadores de carga que favorece, termodinamicamente, a recombinação (VINODGOPAL *et al.*, 1993; STAFFORD *et al.*, 1994; MANDELBAUM *et al.*, 1999). Assim, a alteração do potencial aplicado afeta os valores de fotocorrente obtidos, podendo, portanto, ser uma variável otimizada. A irradiação de um semicondutor do tipo “n”, com comprimentos de onda portando energia superior ao *band gap*, induz ao auto-estabelecimento de um valor de potencial em que a transferência de carga na banda de valência (semi-reações de oxidação), apresente a mesma extensão na banda de condução (semi-reações de redução), atuando o semicondutor apenas

como um mediador catalítico (NEUMANN-SPALLART, 2007). Considerando a baixa solubilidade de oxigênio em meio aquoso (inferior a 10 ppm a 25 °C) (ZHANG *et al.*, 2009), normalmente, as amostras apresentam maior disponibilidade de compostos orgânicos para a captura de fotolacunas (ou de radicais hidroxila) do que moléculas de oxigênio para acepção eletrônica na banda de condução. Assim, a etapa determinante da velocidade acaba sendo a captura dos elétrons excitados, o que limita fortemente a velocidade de degradação dos compostos orgânicos.

O registro da variação de corrente em função do potencial é apresentado na figura 3.16, sendo apontada possível onda voltamétrica do EDTA em meio de tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹ (pH = 4,7), fotocorrente do branco e de oxidação do EDTA.

Figura 3.16 – Varredura em sentido positivo de potenciais de voltamogramas de eletrodo de TiO₂ – CPE em solução de tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹ (pH = 4,7) demonstrando: (A) a corrente no escuro e (B) a fotocorrente para a solução tampão; (C) a corrente no escuro e (D) a fotocorrente para solução de EDTA 2,0 mmol.L⁻¹ em meio do tampão. Velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹. Corrente de alimentação do LED: 290 mA.

Os valores de corrente observados para o voltamograma referente à corrente no escuro do tampão acetato (curva A - figura 3.16), evidenciam a inexistência de processos eletroquímicos para as espécies iônicas compondo esse eletrólito, sendo apenas observado um ganho mais expressivo de corrente em potenciais acima de

1,2 V (vs. Ag/AgCl), o que talvez seja causado pelo princípio da onda de oxidação da água a oxigênio. Já para o voltamograma registrado na presença de EDTA (curva B – figura 3.16), observa-se a formação de uma onda com início em aproximadamente 1,03 V e potencial de meia onda ao redor de 1,10 V (vs. Ag/AgCl), evidenciando, provavelmente, a oxidação eletroquímica do EDTA. Assim sendo, para estudos de oxidação puramente fotoeletrocatalítica, deve-se operar em valores de potencial abaixo de 1,0 V para eletrodos CPE. Do contrário, a magnitude da corrente obtida certamente contará com uma contribuição significativa do processo eletroquímico, o que, para o procedimento de abertura amostras, não seria proibitivo se não fosse a formação acentuada de gases (incompatível com operações em célula de camada delgada). A maioria dos eletrodos não apresenta uma janela de potencial compatível com a aplicação de potenciais muito elevados, sendo exceção o eletrodo de diamante dopado com boro, que, através de tratamentos catódicos de superfície, podem suportar até 3,0 V (vs. Ag/AgCl) sem intensa formação de oxigênio ou pronunciamento visível de processos de corrosão (SUFFREDINI *et al.*, 2004).

Observando as curvas C e D da figura 3.16 verifica-se que a onda de oxidação do EDTA persiste sob irradiação, mas se mostra atenuada (uma vez descontada a fotocorrente) e menos bem definida. Isso indica que o processo fotocatalítico não ocorre numa escala suficiente para decompor todo o EDTA que alcança a superfície por difusão, restando fração apreciável para ser oxidada eletroquimicamente (ao menos para EDTA na concentração de 2,0 mmol.L⁻¹). De qualquer forma, o crescimento da fotocorrente com o potencial até, pelo menos, 1,0 V é claramente observável na figura 3.16 tanto para o EDTA como ao eletrólito orgânico, também susceptível de fotodecomposição, mas em escala muito menor.

Isso é colocado em evidência na figura 3.17, em que a fotocorrente relativa ao EDTA foi obtida por diferença.

Figura 3.17 – Varredura em sentido positivo de potenciais de voltamogramas demonstrando a variação da fotocorrente para (A) processos de oxidação apenas do tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,7$), (B) apenas do EDTA $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ (por subtração) e (C) do processo global (EDTA $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ + Ac^-/HAc $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} . Corrente de alimentação do LED: 290 mA. Eletrodo: CPE- TiO_2 .

A transferência eletrônica em um processo de oxidação fotocatalítica apresenta duas etapas majoritárias: o transporte de elétrons através do filme de semicondutor e a captura de fotolacunas. Em valores mais baixos de potencial (possivelmente de $0,0 \text{ V}$ até $0,6 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl), o transporte de elétrons pelo TiO_2 governa a cinética de todo o processo, observando-se um ganho de fotocorrente com o aumento de potencial (inclusive para a fotocorrente do tampão acetato). Uma vez que a velocidade de transporte de elétrons atinge uma taxa idêntica à captura de fotolacunas, a fotocorrente deveria, teoricamente, saturar em relação ao potencial, tornando-se dependente apenas do fluxo de fótons do LED (JIANG *et al.*, 2006; NEUMANN-SPALLART, 2007). Todavia, não se observou a formação de um patamar constante na fotocorrente, sendo observada apenas uma redução significativa no seu ganho, que entre $0,0 \text{ V}$ e $0,6 \text{ V}$ foi de aproximadamente 27 µA e entre $0,6 \text{ V}$ e $0,9 \text{ V}$ de 11 µA . Para estudo de potencial, alguns autores utilizam a

técnica de voltametria linear para boa definição do patamar de saturação da fotocorrente (JIANG *et al.*, 2006; NEUMANN-SPALLART, 2007). Contudo não há diferença formal entre as técnicas que explique a discordância de resultados. Uma constatação interessante que talvez porte correlação com o resultado obtido, seja a grande variação nos valores de potencial de saturação da fotocorrente em diferentes trabalhos da literatura. Estudos apontam saturação em + 0,2 V (ZHAO *et al.*, 2004), + 0,3 V (ZHANG *et al.*, 2009) e até + 0,8 V (NEUMANN-SPALLART, 2007). Sabe-se que, idealmente, o potencial *on-set* (potencial mínimo aplicado acima do potencial da banda de condução para início da mensuração da corrente anódica) apresenta perfil de resposta nernstiana em função do pH (JIANG, 2004), o que pode justificar a diferença entre os valores. Entretanto, uma segunda explicação ao constatado, seria a possível dependência entre o potencial de saturação da fotocorrente e a concentração do soluto orgânico presente. Supostamente, com o aumento da concentração de orgânicos em solução, eleva-se a disponibilidade de espécies para a captura de fotolacunas na interfase, sendo maior a quantidade de elétrons na banda de condução que devem ser drenados para evitar-se a recombinação. Assim, é necessária a aplicação de potenciais mais elevados que induzam a formação de campos elétricos de maior magnitude, havendo superior agilidade na drenagem dos elétrons, que por sua vez, encontram-se menor tempo sujeitos ao possível decaimento não radioativo à banda de valência. Para pequenas diferenças em termos de concentração, as variações no potencial de saturação podem ser mínimas, entretanto, elevadas diferenças podem induzir a desvios significativos. Neste ensaio aplicou-se uma concentração de $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA, o que corresponde a $6,8 \cdot 10^{-2}$ unidades de concentração equivalente (supondo conversão a CO_2). Zhang e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2009) trabalharam em um intervalo de concentrações entre 2,88 e 98,0 ppm de hidrogenoftalato de potássio, o que

corresponde à faixa de $5,2 \cdot 10^{-4}$ e $1,8 \cdot 10^{-2}$ em unidades de concentração equivalente (conversão a CO_2). Sob essas condições, obtiveram a saturação de fotocorrente em + 0,3 V. Então, em as concentrações sendo no mínimo 3,8 vezes maiores, sugere-se que no experimento utilizando EDTA $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ o valor de potencial de saturação de fotocorrente seja acima do intervalo de potenciais estudado, em região onde já observa-se a formação da onda de oxidação do EDTA, que por si, mascara o patamar estacionário da fotocorrente. Para alguns experimentos bem sucedidos de esgotamento do EDTA em célula de camada delgada utilizando-se eletrodos de Au modificados (figura 3.28), a aplicação de 0,5 V vs. Ag/AgCl mostrou-se suficiente.

Pensando numa eventual determinação coulométrica do EDTA em tampão acetado a partir da integração da fotocorrente, resulta interessante avaliar a eficiência relativa, calculando a razão entre a fotocorrente despendida com o EDTA (curva B da figura 3.17) e a fotocorrente total (curva C), supondo haver aditividade, ou seja, que a fotocorrente de uma espécie não é afetada pela presença da outra (o que não necessariamente é válido). O resultado é apresentado na figura 3.18.

Figura 3.18 - Eficiência de corrente ($100 \times \text{fotocorrente EDTA/fotocorrente total}$) para o processo de oxidação do EDTA em função do potencial, nas condições da figura 3.16.

A melhor eficiência relativa de fotocorrente aplicada ao processamento do EDTA, 81%, é observada a 0,0 V (vs. Ag/AgCl) observando-se declínio gradual até 60% em 0,4 V, seguido de elevação como máximo ($\approx 73\%$) entre 0,5 e 0,6 V e queda linear no intervalo entre 0,7 e 0,9 V. No potencial observado de máximo aproveitamento das fotolacunas produzidas para a degradação do EDTA, 0,0 V (não se mediu em potenciais negativos) a fotocorrente total é pequena devido ao elevado número de recombinações, alongando o processo de tratamento da amostra. Daí ser preferível trabalhar na região entre 0,5 e 0,6 V quando não se busca rendimento quantitativo que possibilite determinação coulométrica do EDTA.

Nos ensaios descritos até aqui envolvendo o processo fotoeletrocatalítico, optou-se pelo uso do tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 4,7, devido aos resultados experimentais apresentados por Cavicchioli e Gutz (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2001) em que, ao longo do processo de fotocatalise heterogênea com TiO_2 , a molécula de EDTA vai se fragmentando, havendo a formação de amônia e/ou aminas de baixo peso molecular que elevam o pH do meio, causando a hidrólise dos cátions de metais liberados durante o tratamento de amostras. O uso do tampão acetato como eletrólito também foi bem sucedido no caso de Daniel e Gutz (DANIEL e GUTZ, 2007), sendo possível a degradação do EDTA em CD-trodo de ouro modificado com TiO_2 , seguida da determinação de Cu(II) em células microfluídicas. Mesmo cumprindo seu papel estabilizador de pH, o uso do tampão acetato não se faz conveniente para o processo em si por estar sujeito à degradação (ZHANG *et al.*, 2007) juntamente ao EDTA, dado o elevado poder oxidante das fotolacunas ou dos radicais hidroxila (JIANG, 2004; LEGRINI *et al.*, 1993), que não permitem a seletividade entre os diferentes compostos, como em técnicas puramente eletroquímicas. A degradação do tampão não apenas afeta a capacidade tamponante e a condutividade do meio, mas também compromete o número de

fotolacunas aplicadas ao processo de oxidação do EDTA (limitação da eficiência de corrente) e de formação de radicais hidroxila, dada adsorção dos íons acetato na superfície do TiO_2 (MOSER *et al.*, 1991; EKSTROM e MCQUILLAN, 1999; DOBSON e MCQUILLAN, 1999). Assim o eletrólito de suporte deve ser composto por espécies iônicas, principalmente ânions, que não interfiram diretamente no processo fotoeletrocatalítico ou, ao menos, não reduzam sua eficiência. Três tipos usuais de eletrólitos de suporte (não tamponantes) foram testados, além do tampão acetato $0,1\text{ mol.L}^{-1}$: NaNO_3 $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, KCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, todos com pH ajustado para 4,7. Os resultados são exibidos nas figuras 3.19 e 3.20.

Figura 3.19 – Varreduras no sentido positivo de potenciais de voltamogramas para soluções branco contendo (A) Na_2SO_4 $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ (B) KCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, (C) NaNO_3 $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ e (D) Ac^-/HAc $0,1\text{ mol.L}^{-1}$. O pH de todas as soluções foi ajustado em 4,7. Velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} . Corrente de alimentação do LED: 290 mA. Eletrodo: TiO_2 – CPE.

O elevado poder oxidante exibido tanto pelas fotolacunas quanto pelos radicais hidroxila suportam termodinamicamente a oxidação fotocatalisada da H_2O , sendo que em meio de eletrólito inerte (ou pelo menos pouco lábil), a injeção de elétrons nas fotolacunas é resultante apenas desse processo de oxidação. O grau de oxidação das moléculas de água pode variar, podendo-se sustentar tanto sua

oxidação para iniciação radicalar (NOGUEIRA e JARDIM, 1998), como para formação de oxigênio (ZHANG *et al.*, 2009):

Em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em Na_2SO_4 (curva A - figura 3.19), possivelmente, apenas reações envolvendo a oxidação da água devem ocorrer, pois não há menção na literatura de formação de produtos estáveis a partir da oxidação do SO_4^{2-} . Assim, essa solução pode ser aplicada como padrão de comparação para processos adicionais que ocorram em outros eletrólitos, afora a oxidação da água. A solução de KCl (curva B – figura 3.19) contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de íons cloreto não apresentou valor de fotocorrente significativamente diferente da solução de Na_2SO_4 de mesma concentração. Os íons cloreto são descritos como possíveis injetores (diretos ou indiretos) de elétrons nas fotolacunas, de forma que isso poderia ser revelado por maiores valores de fotocorrente em solução branco frente à solução contendo íons sulfato, o que não foi observado. Alguns autores (ZHANG *et al.* 2009) apontam o cloreto como um interferente para a determinação da carga em técnicas coulométricas, visto que nem todo o aproveitamento das fotolacunas é dado para a oxidação de matéria orgânica, considerando o menor poder oxidante dos radicais formados em relação aos radicais hidroxila (LAWLESS *et al.*, 1991).

A fotocorrente do branco da solução de NaNO_3 (curva C - figura 3.19) apresentou-se superior àquela observada ao Na_2SO_4 , chegando a valores até 38% maiores ($0,9 \text{ V}$ vs Ag/AgCl). Na literatura, encontra-se correlação entre o aumento da concentração de íons nitrato em solução e o aumento da formação de radicais hidroxila, independentemente do processo eletrodico, em meio irradiado com UV. Por fim, a

solução contendo o tampão acetato (curva D figura 3.19) apresentou o maior valor de fotocorrente de branco entre todas, chegando a ser 192% maior (0,7 V vs. Ag/AgCl) do que o valor obtido para solução Na₂SO₄ de mesma concentração (curva A - figura 3.19). Portanto, confirma-se que o uso do tampão acetato como eletrólito de suporte não se faz adequado, visto que aproximadamente 66% da fotocorrente branca produzida destina-se apenas à degradação do par conjugado orgânico, sendo o meio que apresenta maior consumo de fotolacunas a processos indesejados. A formação de amônia e aminas como produtos ou intermediários é preocupante, contudo deve-se ressaltar que esse resultado foi evidenciado em um processo de fotocatalise heterogênea com TiO₂ em suspensão. Nesse processo, as moléculas de O₂ atuam como agente oxidante capturando os fotoelétrons, sendo que os intermediários altamente lábeis (por exemplo, O₂⁻) tendem a ser reduzidos e protonados até a formação do produto final, que é a água (H₂O). Assim, os prótons liberados na oxidação da molécula (C₁₀H₁₆O₈N₂) são consumidos pelos intermediários formados pelo oxigênio em atuação como *scavenger*. Já no processo fotoeletrocatalítico, os elétrons são extraídos e conduzidos da superfície do semicondutor até o eletrodo auxiliar, havendo apenas a captura direta das fotolacunas ou oxidação indireta por radicais hidroxila no meio reacional. Os hidrogênios participantes de ligações, seja na molécula de EDTA ou na água, são liberados na forma de prótons na fase de terminação do mecanismo radicalar, não havendo bases fortes para sua captura, como no caso anterior. A reação de mineralização total do EDTA, apresentada anteriormente (ZHANG *et al.*, 2009), é dada:

Portanto, nessas condições, existem 34 prótons disponíveis para cada 2 moléculas de amônia formadas, condição suficiente para que as moléculas da base sejam

plenamente protonadas, com grande excedente que, em meio não tamponado, reduziria o pH. Isso não seria problema para liberação de íons de metais durante o processo de abertura de amostras. Os valores de fotocorrente para oxidação do EDTA nos diferentes eletrólitos foram avaliados em função do potencial e os resultados encontram-se reunidos na figura 3.20 até o potencial de 0,8 V porque a partir de 0,9 V, já se observa o início da onda de oxidação eletroquímica do EDTA.

Figura 3.20 – Varreduras no sentido positivo de potenciais de voltamogramas para soluções de EDTA 1,0 mmol.L⁻¹ em eletrólito (A) NaNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ (B) Na₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, (C) Ac⁻/HAc 0,1 mol.L⁻¹ e (D) KCl 0,1 mol.L⁻¹. O pH de todas as soluções foi ajustado em 4,7. Velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹. Corrente de alimentação do LED: 290 mA. Eletrodo: TiO₂ – CPE.

Os valores de $E_{1/2}$ da onda voltamétrica do EDTA estimados em cada um dos quatro meios foram bastante próximos, sendo de 1,00 V para Ac⁻/HAc, 1,05 V para KCl, 1,06 V para NaNO₃ e 1,00 V para Na₂SO₄ (todos vs. Ag/AgCl), todos eles um pouco menos positivos que o observado anteriormente para Ac⁻/HAc na figura 3.16 (1,1 V).

Dentre os eletrólitos estudados, o que exibiu maior fotocorrente para oxidação do EDTA foi o KCl (curva D - figura 3.20), seguido do tampão acetato, Na₂SO₄ e, por fim, NaNO₃. Roloff (ROLOFF, 2007) obteve resultado semelhante para processo fotoeletrocatalítico aplicando KCl como eletrólito de suporte para a degradação do

hormônio Estradiol. Segundo testes colorimétricos realizados pelo autor, em meio de cloreto, há a formação não apenas de cloro radicalar, mas também de ClO^- , sendo ambos oxidantes auxiliares que diminuem o tempo de degradação dos orgânicos. Para a abertura de amostras, que certamente independe da carga eletrônica transferida ao eletrodo, o uso do KCl pode ser conveniente dado o ganho cinético evidenciado. Entretanto para métodos coulométricos, o resultado exposto por Roloff demonstra que cada íon cloreto pode injetar elétrons nas fotolacunas mais de uma vez, de acordo com o elevado número de especiações que o átomo de cloro pode apresentar (faixa extensa de números de oxidação), causando sempre erro sistemático positivo nas determinações. O processo de degradação conduzido em meio de NO_3^- (curva A – figura 3.20) apresentou o menor valor de fotocorrente. Os íons nitrato em meio aquoso sob irradiação UV apresentam-se como oxidantes (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996), induzindo a oxidação da água para a formação de radicais hidroxila.

A formação de radicais hidroxila induz a oxidação do EDTA independentemente do processo eletródico, sendo a disponibilidade do soluto orgânico menor (em sua forma mais reduzida) na interfase, e, portanto, a fotocorrente tende a ser inferior. Esse processo pode ser igualmente conveniente para a abertura de amostras, todavia induz ao erro sistemático negativo em determinações coulométricas, além de ser inesperado para comprimentos de onda expressivamente emitidos pelo LED aplicado. Para o esgotamento oxidativo do EDTA, optou-se pelo uso do Na_2SO_4 devido à estabilidade de seus íons durante a irradiação que permitem a avaliação do processo de oxidação sem maiores interferentes.

Alguns ensaios atrelados à variação da fotocorrente em função do pH foram realizados a fim de se observar seu comportamento. Os experimentos foram

conduzidos empregando-se como eletrólito de suporte NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As correções de pH foram feitas pela adição de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para estudo de uma faixa compreendida entre 2 e 10 unidades de pH. Não foi possível a obtenção de resultados reprodutíveis que indicassem uma tendência fixa única, o que impossibilita o uso dos dados para maiores discussões e correlações. Experimentos conduzidos na faixa de pH de 4 a 10 na ausência de espécies tamponantes, certamente apresentam problemas pela instabilidade de pH, seja pela absorção de CO_2 do ar, seja por efeito dos processos fotoeletrocatalíticos. Entretanto, o uso de soluções tampão resulta na alteração das espécies iônicas do eletrólito durante o processo de “titulação”, induzindo à formação de seus respectivos pares conjugados de Brønsted. Assim, os valores de fotocorrente comparados seriam referentes a meios com distintos eletrólitos de suporte, não sendo o pH a única variável alterada. O aumento nos valores de fotocorrente obtidos para soluções com pH abaixo de 5,6 apresentaram direta correlação com a acidificação do meio, resultado bastante concordantes com as metodologias de abertura de amostras via fotodegradação com H_2O_2 (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996). Contudo essa conclusão também se encontra eivada por incertezas, visto que a adição crescente de HCl também eleva a concentração de Cl^- do meio, o que de acordo com resultados anteriores, induz à maiores valores de fotocorrente dada a capacidade do cloreto em injetar elétrons nas fotolacunas.

O uso de HNO_3 como corretor de pH poderia, talvez, ser mais conveniente, mas sua adição eleva a formação de radicais hidroxila independentemente do eletrodo irradiado (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996), causando a redução das concentrações de EDTA na interfase e, conseqüentemente, do valor de fotocorrente. O melhor corretor de pH para a região ácida seria, possivelmente, o H_2SO_4 devido à

elevada estabilidade dos íons sulfato nas condições do experimento. Mas, ainda assim, o seu caráter oxidante também representa certa inconveniência.

O estudo de pH, apesar das dificuldades intrínsecas, é extremamente importante. As variações de pH podem induzir a especiação em compostos orgânicos com grupamentos desprotonáveis, alterando bruscamente sua interação com a superfície do TiO_2 e, por consequência, o próprio mecanismo de degradação. Por exemplo, ácidos carboxílicos desprotonados (sejam alifáticos ou aromáticos) tendem a adsorver fortemente na superfície do TiO_2 (MOSER *et al.*, 1991; EKSTROM e MCQUILLAN, 1999; DOBSON e MCQUILLAN, 1999), principalmente em altas concentrações (acima da região do controle difusional) (JIANG *et al.*, 2006). Em valores de pH abaixo de seus respectivos pK_a s, a carga efetiva negativa na carboxila da maioria dos compostos passa a ser uma carga parcial, sendo os elétrons, anteriormente deslocalizados, agora participantes de uma ligação. Assim, a força do grupamento como uma base de Lewis diminui significativamente, reduzindo sua taxa de coordenação com os sítios eletrofílicos do semicondutor (REGAZZONI *et al.*, 1998). A superfície do TiO_2 , igualmente, apresenta os grupamentos anfóteros titanol ($\text{pK}_{a1} = 4,5$ e $\text{pK}_{a2} = 8,0$) que, de acordo com sua especiação ditada por alterações de pH, podem afetar o comportamento do semicondutor e a cinética do processo oxidativo fotocatalisado. De forma simplificada, o chamado potencial *flatband* (potencial que controla o nível de Fermi do semicondutor) apresenta dependência nenstiana com o pH. Idealmente, o valor do potencial *flatband* pode ser aproximado ao potencial *on-set*, aquele que representa o valor mínimo de potencial que deve ser aplicado, acima do potencial da banda de condução, para o início da mensuração de corrente anódica. Assim, valores de pH mais baixos denotam a aplicação de maiores potenciais para a drenagem de fotocorrente e, por consequência, para sua saturação. De acordo com as conclusões exibidas por Jiang

em sua tese de doutoramento (JIANG, 2004), os valores de fotocorrente permanecem inalterados em uma larga faixa de pH (predominância do grupamento $>\text{TiOH}$), sofrendo variações apenas em extremos. Para valores de pH abaixo de 2, observa-se uma perda na fotocorrente justificada pelo aumento dos grupamentos $>\text{TiOH}_2^+$ que são mais desfavoráveis para a formação e estabilização das fotolacunas (carregadas positivamente). Em valores de pH acima de 10 a fotocorrente tende a crescer devido à melhor estabilização das fotolacunas em meio de grupamentos $>\text{TiO}^-$.

Para fins de abertura de amostras, é importante ressaltar que a degradação da matéria orgânica deve ser seguida da determinação dos metais liberados, que, em valores elevados de pH, sofrem hidrólise. Assim, a degradação do EDTA visando a posterior determinação do Cu(II) deve ser conduzida em pH abaixo de 7,4. Valores muito baixos de pH também não são adequados, considerando a perda de estabilidade do quelato Cu(II)-EDTA . Os ensaios para liberação do Cu(II) foram realizados em pH 4,7, sendo a constante de formação condicional do quelato $K'_{\text{CuY}} \approx 6,02 \cdot 10^{11}$ e a predominância dos grupamentos titanol na superfície do TiO_2 na forma $>\text{TiOH}$ ($\text{pK}_{\text{a}1} = 4,5$). A correção foi realizada tanto em soluções contendo o quelato, como em soluções branco.

Como descrito na literatura (ZHANG *et al.*, 2009), o processo fotoeletrocatalítico foi conduzido a fim de se esgotar toda a quantidade de matéria de EDTA presente em um compartimento anódico de aproximadamente 16 μL delimitado por um eletrodo com aproximadamente 5,8 mm de diâmetro e um separador de borracha com 600 μm de espessura. A princípio os testes foram conduzidos na ausência de Cu(II) . Durante o processo exaustivo de irradiação, o eletrodo CPE sofreu desestruturação parcial, apresentando fragmentações em sua superfície. As partículas de carbono e de TiO_2 dos eletrodos de pasta preparados

com óleo mineral apresentam certa hidrofília, o que poderia ser atenuado pela adição de Teflon[®] em sua composição ou pelo preparo de pastilhas prensadas com o polímero em pó, carbono e TiO₂. Contudo, a adição do polímero não chegou a ser tentada por receio de se elevar ainda mais a resistência elétrica da pasta, que já é incrementada pela adição do TiO₂. Além do mais, o eletrodo permaneceu totalmente coeso durante os testes anteriores, sendo uma possível fonte causadora do problema o elevado tempo de irradiação, necessário ao esgotamento do EDTA. Considerando sua coloração, o CPE certamente absorve grande parte da radiação incidente não aproveitada na separação de cargas na superfície do TiO₂, convertendo-a em energia térmica. O aumento da temperatura por si apenas reduz os índices de viscosidade do óleo mineral que, sendo uma mistura de hidrocarbonetos, também pode sofrer degradação por mecanismos fotocatalíticos com TiO₂, como ataque pelos radicais hidroxila formados (WITIER *et al.*, 1977; ANPO *et al.*, 1984; HERRMANN *et al.*, 1991), do que, eventualmente, pode decorrer a gradual perda de coesão da pasta. Causa adicional para as fragmentações superficiais do CPE-TiO₂ pode ser o caráter super-hidrofílico apresentado pelo TiO₂ quando iluminado com UV (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). As moléculas de água disponíveis na interfase começam a infiltrar lentamente no eletrodo, gerando sua expansão e extrusão da cavidade do acrílico.

Visto que o óleo mineral não apresentou fotoestabilidade suficiente como aglutinante para operação prolongada, experimentou-se substituí-lo por uma cola composta por resina epóxi, para consolidação de um eletrodo compósito. A resina epóxi é um material isolante, o que levou, em condição proporcional mais favorável (40 mg de TiO₂, 60 mg de grafite e 50 mg de resina epóxi), à operação em valores de resistência próximos a 5 kΩ. Para a fotocorrente obtida em Na₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ (da ordem de 15 μA para 1,0 mmol.L⁻¹ em EDTA – figura 3.20), o valor de resistência

apresentado induz à queda ôhmica de aproximadamente 0,05 V, valor de desvio de potencial aceitável para a aplicação visada. No entanto, após a irradiação, os valores de resistência chegaram até 50 k Ω , levando a desvios de até 0,5 V. A resina epóxi, assim como o óleo mineral, é composta por espécies de natureza orgânica, podendo também ser atacada pelos radicais hidroxila. O eletrodo não apresentou aparente mudança física, mas o provável ataque à resina prejudicou sua tenacidade, o que reduziu a área de contato entre os grânulos de grafite, induzindo ao ganho em resistência nas porções superficiais do eletrodo, revertido por lixamento da camada superficial.

A substituição da resina epóxi por cola de silicone de cura acética superou o problema da elevação da resistência com o uso. Os valores de resistência obtidos (para 40 mg de TiO₂, 60 mg de grafite e 50 mg de cola de silicone) foram da ordem de 3,2 k Ω , sendo praticamente mantidos após a irradiação. Todavia, experimentos de decomposição fotoeletrocatalítica de EDTA não foram bem sucedidos. Para avaliar o comportamento do eletrodo compósito, recorreu-se à onda de oxidação e redução do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ como modelo. Na figura 3.21 verifica-se grande aumento da irreversibilidade ou mesmo supressão das ondas após irradiação, evidenciando indesejável inativação da superfície do eletrodo. As ondas foram parcialmente recuperadas com a ligeira renovação da superfície do eletrodo.

Figura 3.21 – Teste de superfície ativa do eletrodo de grafite com TiO_2 e cola de silicone (aglutinante) utilizando-se as ondas voltamétricas de oxidação e redução do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. (A) Resposta eletroquímica do eletrodo recém-preparado; (B) supressão da resposta eletroquímica pelo processo de irradiação; (C) recuperação parcial das ondas voltamétricas obtida pelo processo de renovação da superfície do eletrodo. Solução $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em FeCN_6^{3-} em meio de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} .

Em resumo, os eletrodos de grafite híbridos com TiO_2 mostraram-se úteis para estudos reportados acima, que auxiliaram na avaliação do comportamento da fotocorrente, bem como na procura de condições mais adequadas à abertura de amostras aplicando-se o fenômeno da fotoeletrocatalise. Porém, sua aplicação no processo exaustivo não foi possível devido, provavelmente, ao ataque das espécies aglutinantes pelos radicais hidroxila que, ora induziram o aumento excessivo da resistência do eletrodo, ora inativaram sua superfície à transferência de elétrons com espécies eletroativas. Assim, novos ensaios foram conduzidos utilizando-se eletrodos de ouro modificados.

3.5 – Oclusão de TiO_2 por Eletrosíntese de Filme de Ouro em Eletrodos de Au

Para a imobilização do TiO_2 na superfície do eletrodo de ouro (eletrodo comercial MP1302 da marca EG&G, com 3 mm de diâmetro) recorreu-se ao processo concebido por Daniel e Gutz (DANIEL e GUTZ, 2007), onde o semicondutor (250 mg) foi disperso em solução de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (30 mL) na presença de um sal de Au(III) ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$). De acordo com a elevada constante de

formação ($K_f = 2 \cdot 10^{21}$) (YATSIMIRSKII e VASIL, 1960), praticamente todo o metal encontra-se complexado na forma $[\text{AuCl}_4]^-$, com carga líquida negativa (o ácido conjugado é certamente uma espécie forte, considerando a protonação pelos ligantes Cl^-). Assim, em um meio fortemente ácido como o apresentado, os grupamentos titanol na superfície do TiO_2 encontram-se predominantemente na forma $>\text{TiOH}_2^+$ ($\text{pK}_{a1} = 4,5$), apresentando interação eletrostática com o complexo. Em um ensaio eletroquímico, à medida que os cátions Au(III) do complexo são reduzidos na superfície do eletrodo, as partículas de TiO_2 vão sendo ocluídas pelo filme metálico formado, consolidando-se um filme híbrido com o dióxido de titânio parcialmente ocluído. Em seu trabalho, Daniel e Gutz observaram boa eficiência no processo de imobilização potenciodinâmica por ciclagem entre $-0,3$ e $1,1$ V, não sendo testada a modificação potencioestática. Nesta dissertação, ambas foram avaliadas.

A eficiência da modificação pelos dois procedimentos de imobilização (figura 3.22 e 3.26) foi comparada observando-se os valores de fotocorrente gerados na execução de cronoamperogramas (figuras 3.25 e 3.27), registrados parcialmente no escuro e sob irradiação.

Figura 3.22 – Modificação potenciodinâmica de eletrodo de Au (3,0 mm de diâmetro) com TiO_2 ($8,3 \text{ mg.mL}^{-1}$) disperso em HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de Au(III) $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. (A) Branco HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com TiO_2 ; (B) Suspensão na presença de Au(III) em 80 voltamogramas (reproduzidos a cada dezena, para melhor clareza). Volume do cilindro de solução acima do eletrodo na célula de camada delgada: $4,2 \text{ }\mu\text{L}$. Velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} .

Os ciclovoltamogramas registrados durante a modificação (figura 3.22) apresentam, desde o início da 1ª varredura no sentido positivo a partir de $-0,15 \text{ V}$, corrente catódica em relação ao branco até aproximadamente $0,8 \text{ V}$, em decorrência do processo de redução Au(III) a Au^0 . Acima de $0,8 \text{ V}$, observa-se corrente anódica (antecipada em relação ao branco), atribuída à formação de óxidos superficiais no ouro. Durante o processo de varredura no sentido negativo de potenciais, formaram-se duas ondas com máximo em $0,58 \text{ V}$ e $0,76 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). É importante ressaltar que o TiO_2 não afeta perceptivelmente o ciclovoltamograma (figura 3.23), não havendo deslocamento significativo de potenciais pela interação eletrostática entre o semicondutor e o complexo.

Figura 3.23 – Ciclovoltamogramas para solução de (A) Au(III) $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de TiO_2 e (B) Au(III) $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ em HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência de TiO_2 . Velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} .

Como observado na figura 3.22, de acordo com a progressão do número de varreduras e, por consequência, do processo eletrolítico, observa-se o gradual esgotamento do Au(III) na camada de difusão linear nas vizinhanças do eletrodo, tornando o filme metálico mais espesso. Entretanto, não se conhece a relação entre o aumento da espessura do filme e a disponibilidade do TiO_2 na superfície do eletrodo. O aumento do filme de ouro eleva o número de partículas de TiO_2 imobilizadas e portanto, a fotoatividade do eletrodo. Mas seu aumento exagerado também induz à oclusão total de uma elevada parcela de semicondutor, que deixa de ser alcançada pela radiação e pela solução, prejudicando a drenagem dos elétrons durante o processo fotocatalítico. Assim, avaliou-se a fotocorrente produzida para eletrodos com diferentes tempos de modificação (figura 3.24), balizado pelo número de ciclovoltamogramas registrados.

Figura 3.24 – Cronoamperogramas (0,5 V vs. Ag/AgCl) registrando a variação nos valores de fotocorrente (EDTA 1,0 mmol.L⁻¹ pH = 4,7) de acordo com o aumento no número de ciclos completos de varredura para modificação do eletrodo: (A) sem modificação, (B) 20 varreduras, (C) 40 varreduras, (D) 60 varreduras e (E) 80 varreduras. Modificação potenciodinâmica realizada conforme a figura 3.22. Corrente de alimentação do LED: 290 mA.

Para comparação dos valores de fotocorrente demonstrados na figura 3.24, os cronoamperogramas foram registrados até 50 s com o LED desligado, havendo a estabilização da corrente residual até então. Após 50 s o LED foi ligado, sendo observado um salto abrupto de corrente (*spike*) seguido de decaimento exponencial até um patamar alcançado em aproximadamente 100 s, um estado praticamente estacionário estendido até o final do cronoamperograma, em 200 s. Assim, para a avaliação da fotocorrente, pode-se recorrer, a princípio, a dois pontos distintos: ao valor máximo de corrente, no topo do *spike*, ou ao valor de corrente estacionária estabelecida. Para o intervalo compreendido entre 0 e 40 varreduras (A, B e C), ambos os pontos apontam ganho de corrente com boa correlação linear ($R^2 = 0,996$ para o *spike* e $R^2 = 0,999$ para corrente estacionária), sendo concordantes com o ponto de vista do aumento da quantidade de fotocatalisador na superfície do eletrodo. Entretanto, as informações obtidas para as curvas com 60 e 80 varreduras (D e E) diferem de acordo com o ponto escolhido. Os valores de corrente

estacionária são bastante concordantes para as curvas, podendo-se concluir, por este aspecto isoladamente, que a modificação a partir de 60 varreduras não eleva mais significativamente a quantidade de TiO_2 exposto na superfície. Todavia, a corrente de *spike* ainda apresenta um aumento de aproximadamente 20% de 60 para 80 ciclos.

Fortes evidências relatadas anteriormente apontam que o EDTA adsorve na superfície do TiO_2 , sendo possível a coordenação das carboxilas desprotonadas com átomos de titânio em cantos ou bordas que interagem menos com O^{2-} (sítios eletrofílicos). A concentração de EDTA utilizada no experimento ($1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$), de acordo com ensaio anterior (figura 3.13 - b), encontra-se em região limítrofe entre o controle difusional e adsortivo, sendo plausível certa contribuição da adsorção à cinética do processo global (JIANG *et al.*, 2006). Possivelmente, o *spike* observado imediatamente após a ativação do LED apresenta correlação direta com a quantidade de moléculas de EDTA adsorvidas no eletrodo modificado. Assim, com o aumento da quantidade de TiO_2 imobilizado na superfície do eletrodo, eleva-se o número de sítios eletrofílicos em que as moléculas de EDTA podem se coordenar, sendo as moléculas adsorvidas, as primeiras a serem degradadas pelo processo fotoeletrocatalítico. Então o *spike* inicial representa, dentre outros processos consecutivos e simultâneos, a sua oxidação (0,2% da carga total para esgotamento do EDTA em $4,2 \mu\text{L}$ de compartimento anódico). Para o ensaio de 80 varreduras (curva E - figura 3.24) observou-se o aumento do TiO_2 ocluído superficialmente em comparação ao de 60 varreduras (curva D - figura 3.24), sendo a lenta queda de corrente devido ao consumo do EDTA/intermediários nas vizinhanças mais próximas ao eletrodo, e a corrente estacionária (até 200 s) referente à demanda máxima de fotolacunas exigidas pela disponibilidade de EDTA, seus intermediários de reação e as moléculas de água na interfase, sendo ditada, portanto, pela concentração de

orgânicos aplicada. Em suma, o *spike* observado no início da irradiação pode guardar relação direta com o número de espécies oxidáveis adsorvidas no TiO_2 , sendo seu ganho em amplitude referente tanto ao aumento de concentração do soluto orgânico (para o caso de um eletrodo modificado em aplicação), como à quantidade de fotocatalisador imobilizado (para o presente estudo). Essa condição também é válida para espécies pertencentes ao eletrólito de suporte que venham a adsorver na superfície do eletrodo, como se faz o caso da água em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (*spikes* observados em soluções branco quando irradiadas).

Para a avaliação da reprodutibilidade da fotocorrente no eletrodo modificado potenciodinamicamente, foram realizadas onze replicatas (figura 3.25) de cronoamperogramas na mesma condição anterior (figura 3.24), com o eletrodo modificado via 80 excursões cíclicas de potencial (mesma janela), para solução $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA.

Figura 3.25 – Cronoamperogramas ($0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) registrando replicatas ($n = 11$) do desenvolvimento da fotocorrente para solução $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA em eletrodo de ouro modificado potenciodinamicamente (80 varreduras). Corrente de alimentação do LED: 290 mA .

Para o conjunto amostral de 11 determinações (figura 3.25), o valor médio calculado para a fotocorrente de máximo é $i_{\text{ph}}^{\text{spike}} = (51 \pm 3) \mu\text{A}$ ($\text{CV} = 6,2\%$), e para

a fotocorrente estabilizada é $i_{ph} = (32 \pm 1) \mu A$ ($CV = 4,4\%$). Esses valores apontam, estatisticamente, uma baixa dispersão de dados ($CV < 15\%$), sendo possível a utilização de curvas de calibração, como demonstrado previamente, para determinações não seletivas de matéria orgânica. Uma possível fonte de erros que induz a elevação nos desvios é a variação no grau de oxidação das espécies adsorvidas no eletrodo. Em 200 s, não se observa o esgotamento do EDTA no compartimento, o que certamente denota a presença de intermediários de reação ou até mesmo o próprio EDTA adsorvidos na superfície do eletrodo ao final do processo de determinação. Com a renovação da solução, novas moléculas de EDTA encontram-se disponíveis a complementar a coordenação nos sítios eletrofílicos disponíveis, sendo a disposição de coordenação de orgânicos na superfície composta por intermediários de reação do processo anterior e moléculas de EDTA. Ao se ligar o LED, a fotocorrente do *spike* apresenta variações (maior CV), pois nem todas as espécies adsorvidas apresentam o mesmo grau de oxidação e, portanto, os intermediários podem injetar menos elétrons nas fotolacunas do que o EDTA, resultando na queda do *spike*. Como, possivelmente, nem todos os processos se encerram em 200 s exatamente com a mesma extensão de coordenação de intermediários e EDTA, observa-se a variação tanto do *spike*, como da fotocorrente sucessiva dependente desse processo inicial. Uma providência que certamente elimina essa fonte de erros é a irradiação do eletrodo na presença unicamente de eletrólito de suporte em fluxo, que pode talvez induzir a degradação dos intermediários adsorvidos, deixando os centros nucleofílicos livres para a coordenação de novas moléculas de EDTA da próxima determinação.

O processo de imobilização a potencial controlado foi igualmente testado, sendo o eletrodo de ouro previamente polido e tratado mantido em 0,6 V (vs. Ag/AgCl) por 20 minutos em meio de suspensão de Au(III) $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em HCl

0,1 mol.L⁻¹ e TiO₂ (8,3 mg.mL⁻¹). Os cronoamperogramas registrados são expostos na figura 3.26.

Figura 3.26 – Processo de modificação do eletrodo de Au a potencial controlado (0,6 V vs. Ag/AgCl) com (A) suspensão de TiO₂ (8,3 mg.mL⁻¹) em meio de Au(III) 1,0 mmol.L⁻¹ e HCl 0,1 mol.L⁻¹. (B) Solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ com TiO₂ (8,3 mg.mL⁻¹). Volume do compartimento eletródico: 4,2 µL.

O cronoamperograma relativo à modificação (curva A - figura 3.26) apresenta queda de corrente atribuída ao consumo de Au(III) na camada de difusão linear, atingindo um estado de corrente estacionária (≈ 900 s) diferente daquele observado pelo eletrólito (curva B – figura 3.26), indicando a permanência de um processo de redução em pequena extensão. De acordo com o volume do compartimento eletródico (4,2 µL) e a concentração de Au(III) em solução (1,0 mmol.L⁻¹), sabe-se que a camada linear difusiva apresenta aproximadamente 4,2 nmol de Au(III) à disposição para redução. De acordo com a carga líquida integrada dos cronoamperogramas, foram transferidos 1,8 mC de carga, correspondendo a 6,2 nmol de Au(III) reduzido. Assim, sabe-se que aproximadamente 2,0 nmol de Au(III) reduzidos não são provenientes da camada de difusão linear, supondo-se contribuição do fenômeno de transporte radial para suprimento dessa quantidade de matéria do metal. Então, sabe-se que aproximadamente 32% (apresentando relativo

erro ao supor área eletródica superficial perfeitamente geométrica) do transporte das espécies eletroativas ocorre por meio de difusão radial, circunstância essa bastante preocupante para a condição de esgotamento do EDTA (de mesma ordem de grandeza de concentração) na célula. Uma estratégia demonstrada por Zhang e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2009) é a aplicação de corte do espaçador rente às bordas do eletrodo, diminuindo, certamente, o processo inconveniente de difusão radial que impede o esgotamento na célula. Na circunstância desse experimento, utilizou-se espaçador de borracha (600 μm de espessura) com corte retangular de 5,0 mm de largura x 20 mm de comprimento. Assim, existe 1,0 mm de distância entre o ponto mais próximo da borda circular do eletrodo e a lateral do espaçador, espaço esse pleno com solução de EDTA, podendo se comportar como estoque do soluto orgânico para região em processo de empobrecimento (camada de difusão linear acima do eletrodo).

Para o eletrodo modificado potenciostaticamente, realizou-se o teste de fotocorrente similar ao da figura 3.25, visando-se a comparação da eficiência dos métodos (figura 3.27).

Figura 3.27 - Cronoamperogramas (0,5 V vs. Ag/AgCl) registrando replicatas ($n = 11$) do desenvolvimento da fotocorrente para solução $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA em eletrodo de ouro modificado potenciostaticamente (1200 s à 0,6 V vs. Ag/AgCl).

Os cronoamperogramas obtidos nesse caso apresentam aspecto semelhante aos anteriores, se diferenciando pela corrente mais baixa e com decréscimo significativo mesmo entre 100 e 200 s. O valor médio de *spike* calculado para as 11 determinações foi de $23,1(\pm 0,6) \mu\text{A}$ ($\text{CV} = 2,6\%$) e a fotocorrente, amostrada em 200 s, foi de $13,6(\pm 0,2) \mu\text{A}$ ($\text{CV} = 1,5\%$).

Comparando-se ambos os métodos, o processo de modificação potenciodinâmica demonstrou-se mais eficiente para a imobilização do TiO_2 , apresentando corrente de *spike* superior ao dobro. Valores de *spike* mais elevados indicam maior número de moléculas adsorvidas, sendo que para mesma concentração de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA, o aumento apenas pode ser cabível pelo acréscimo no número de partículas de TiO_2 ocluídas na superfície. Os menores desvios observados para este ensaio podem ser atribuídos ao processo de limpeza da superfície do eletrodo entre determinações (aplicação de $0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ em meio de irradiação e fluxo hidrodinâmico).

Para melhor comparação da eficiência de cada tipo de imobilização, seria necessário um maior número de experimentos em diferentes condições, como imobilização potencioestática em mais de um valor de potencial, variação do intervalo de potencial e da velocidade de varredura da modificação potenciodinâmica, renovação da solução durante o processo, variação da concentração de ouro, entre outras. Isso permitiria corroborar a especulação de que a maior eficiência do processo potenciodinâmico deve-se à excursão do potencial a valores abaixo do E_{zc} (potencial de carga zero) do TiO_2 , apresentando o eletrodo, nessa região, carga total líquida negativa frente às partículas carregadas positivamente. Dessa forma, processos potencioestáticos conduzidos abaixo do E_{zc} poderiam inclusive apresentar maior eficiência do que a excursão de potenciais. Mas, a princípio, o processo de imobilização potenciodinâmica apresentou melhores resultados para a oclusão

superficial do TiO_2 , sendo o desenvolvimento de fotocorrente, em ambos os casos, satisfatório ao processo de abertura de amostras.

3.6 – Aplicação da Fotoeletrocatalise para a Abertura de Amostras

Os testes para abertura de amostras foram realizados aplicando-se amostras sintéticas compostas por EDTA, na concentração de $0,94 \text{ mmol.L}^{-1}$ ou $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, e Cu(II) na concentração de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. O complexo $[\text{CuY}^{2-}]$ foi escolhido como espécie modelo, principalmente, devido à elevada estabilidade conferida pelo efeito quelato, sendo sua constante de formação da ordem de $6,3 \cdot 10^{21}$ ou $K'_f \approx 6,02 \cdot 10^{11}$ em pH 4,7. O composto apresenta geometria octaédrica, sendo as ligações instauradas pelos quatro grupamentos carboxílicos e dois grupamentos de amina com o metal. Quando o ligante está presente em excesso frente aos íons do metal, a onda voltamétrica deste é totalmente suprimida.

A primeira batelada de ensaios visou a abertura de amostras pelo processo fotoeletrocatalítico mediado por potencial estacionário, sendo realizada uma primeira etapa de esgotamento do EDTA complexado com acompanhamento de corrente por técnica de cronoamperometria, e uma segunda etapa de detecção dos íons Cu(II) recém liberados por voltametria cíclica. Em primeiro ensaio (figura 3.28), o eletrodo de ouro modificado potenciodinamicamente foi aplicado para o pré-tratamento de solução contendo certa concentração de Cu(II) livre, em proporção 1 : 0,94. O intuito é demonstrar que quando totalmente complexado, o EDTA apresenta todos seus sítios nucleofílicos de coordenação ocupados, não exibindo caráter adsorvente no início do processo.

Figura 3.28 – Cronoamperogramas registrados a 0,5 V (vs. Ag/AgCl) demonstrando o desenvolvimento da fotocorrente em (A) solução branco Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,7$) e (B) solução $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em Cu(II) e $0,94 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA ($\text{pH} = 4,7$). Volume de solução no cilindro projetado acima do eletrodo de trabalho: $4,2 \mu\text{L}$. Carga líquida transferida ($Q_B - Q_A$): $8,55 \text{ mC}$ em 600 s . Corrente de alimentação do LED: 290 mA .

O desenvolvimento do cronoamperograma referente aos processos de oxidação induzidos no eletrólito de suporte Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (curva A – figura 3.28) exhibe aspecto bastante semelhante aos cronoamperogramas anteriores (figuras 3.24 e 3.25), havendo, inicialmente, com a ativação do LED, um ganho abrupto de corrente que atinge um breve máximo ($i_{\text{ph}}^{\text{spike}} = 19,0 \mu\text{A}$), possivelmente referente às moléculas de H_2O adsorvidas no TiO_2 , seguido de sua gradual queda até que seja atingido um estado estacionário ($i_{\text{ph}} = 5,7 \mu\text{A}$). Já a curva B (figura 3.28), alusiva à solução contendo EDTA $0,94 \text{ mmol.L}^{-1}$ e Cu(II) $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, apresenta, não só, corrente mais elevada, como perfil distinto. Observa-se que o pico inicial de corrente, $i_{\text{ph}}^{\text{Max}} = 45,2 \mu\text{A}$, só é alcançado após $6,0 \text{ s}$ de irradiação, e a subsequente queda é mais lenta, não havendo a estabilização de corrente após 600 s . Talvez o encobrimento (ou a inexistência) do *spike* no cronoamperograma decorra do fato de que, com o EDTA completamente complexado (em excesso de Cu(II)), não há moléculas orgânicas disponíveis para adsorção no TiO_2 , sendo a corrente do *spike* do eletrólito somada àquela referente à oxidação do quelato na interfase, não sendo

ambos os processos diferenciáveis na porção ascendente. Ao final do cronoamperograma em 600 s, a fotocorrente não atinge o mesmo valor verificado ao branco, podendo essa distinção indicar que o EDTA não foi esgotado na camada de difusão linear, ou ainda que não houve a conversão de todas as moléculas a CO_2 (mineralização). Para definição, avaliou-se a quantidade de Cu(II) livre frente a outra solução padrão $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cu(II) em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sem EDTA (figura 3.29).

Figura 3.29 – Ciclovoltamogramas registrados a partir de (A) solução $0,94 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA + $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em Cu(II) e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em Na_2SO_4 , (B) solução padrão $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em Cu(II) + Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e (C) mesma solução do item A, porém após o processo fotoeletrocatalítico representado na figura 3.28 (curva B). Velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} .

O cliclovoltamograma referente à amostra sintética aberta (curva C – figura 3.29) aponta boa semelhança com o ciclovoltamograma padrão de Cu(II) aplicado (curva B – figura 3.29), sendo desenvolvida na excursão negativa de potenciais uma onda catódica atrelada à formação de monocamada, com máximo de corrente em aproximadamente $0,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) no padrão e $0,06 \text{ V}$ na amostra aberta (onda ampla, menos definida). Na varredura em sentido positivo, observou-se a formação de onda referente à oxidação do *bulk* de cobre, com potencial de pico em $0,13 \text{ V}$ para o padrão e $0,11 \text{ V}$ para a amostra aberta, e a onda de oxidação da

monocamada, com $E_{p,a}$ em 0,31 V para o padrão e 0,32 V para a amostra aberta. Verificou-se um deslocamento significativo de correntes do voltamograma da amostra para o do padrão, dificultando a comparação direta da carga integrada dos voltamogramas. Entretanto, sabe-se que a onda do *bulk* se forma após o desenvolvimento pleno da monocamada, estando o sinal de *UPD* saturado em ambos os experimentos. Assim, através da razão i_{Bulk}/i_{UPD} para cada voltamograma, pode-se comparar, relativamente, a quantidade de Cu(II) livre em cada caso. A razão para o voltamograma do padrão resulta em 0,77, enquanto que para a amostra sintética foi de 0,85. Ou seja, o *bulk* no padrão representa 77% da monocamada e na amostra representaria 85%, um erro tolerável de 10%. Assim, com certas restrições, pode-se considerar que o Cu(II) presente na amostra foi totalmente liberado do quelato, sendo todo o EDTA presente na camada difusiva degradado parcialmente a um ponto em que, pelo menos, deixou de suprimir totalmente a onda voltamétrica do Cu(II). É importante ressaltar que a concentração de 0,94 mmol.L⁻¹ em EDTA encontra-se próxima à região limítrofe onde o transporte por difusão das espécies não controla mais o processo (próximo a 1,0 mmol.L⁻¹), sendo que, nessas condições, as moléculas ao atingirem o eletrodo podem não ser oxidadas completamente (JIANG *et al.*, 2006). Essa evidência ainda pode ser comprovada pelo cálculo do número de elétrons transferidos. Para 8,55 mC de carga líquida, a partir de solução 0,94 mmol.L⁻¹ de EDTA distribuída em 4,2 µL de compartimento anódico, estima-se a extração de 22 e⁻ por molécula de EDTA, muito abaixo dos 34 e⁻ calculados formalmente por equação de balanceamento apresentado por Zhang e colaboradores (ZHANG *et al.*, 2009). Entretanto, a decomposição do EDTA no(s) intermediário(s) não identificado(s) é suficiente para a abertura de amostras, sendo sua mineralização etapa trivialmente dispensável.

Uma nova batelada de ensaios foi realizada colocando o EDTA em excesso frente ao metal na amostra sintética. Alguns experimentos foram conduzidos em soluções $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA e $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em Cu(II), não se obtendo sucesso no esgotamento pleno do soluto orgânico da amostra. Contudo, constatou-se uma evidência interessante: em meio contendo excesso do agente quelante frente ao metal, observa-se a formação do *spike* de corrente com a ativação do LED assim como para os testes anteriores conduzidos na ausência de Cu(II). Possivelmente, o excesso de duas vezes de EDTA apresenta número suficiente de moléculas orgânicas livres para adsorver na superfície do TiO_2 , o que, afora o já esperado acréscimo no tempo, dificulta o processo de abertura. O ensaio seguinte (figura 3.30) foi conduzido em eletrodo de Au modificado a potencial controlado (processo exposto na figura 3.26).

Figura 3.30 – Cronoamperograma ($0,5 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl) registrando o processo de abertura de uma solução $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA e $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em Cu(II). Corrente de alimentação do LED: 290 mA .

Pelo cronoamperograma apresentado (figura 3.30), pode-se observar a formação de um *spike* assim que o LED foi ativado, seguido de ligeira queda e gradual subida para um pico largo, com máximo ao redor de 147 s . Uma possível explicação seria a degradação inicial das moléculas de EDTA adsorvidas com

liberação da superfície do eletrodo, permitindo que as moléculas da interfase tenham acesso às fotolacunas e aos radicais hidroxila produzidos, observando-se uma nova ascendência da corrente dada a intensificação da oxidação dessas espécies. O largo sinal observado e a queda de corrente gradualmente mais lenta, provavelmente, se devem à maior concentração de EDTA, que requer maior tempo para ser esgotado por ser a formação de fotolacunas o processo determinante.

Para as soluções contendo excesso de EDTA, não foi possível alcançar o esgotamento do agente quelante para liberação de todo o metal complexado. Acredita-se que as razões para tal sejam relacionadas ao elevado pronunciamento da difusão radial na célula (evidenciado no ensaio de modificação potencioestática, figura 3.26). Para soluções contendo excesso de metal, a difusão radial prejudica um pouco o tempo de abertura de amostras, dado o transporte de mais quelato para a camada de difusão e a possibilidade de perda do metal livre dela. Entretanto, em meio com excesso de ligante, a situação é crítica, pois não apenas se transporta mais quelato à camada de difusão linear e se dispersa metal livre pra fora dela, mas também, ocorre a re-complexação dos metais recém liberados, o que torna os tempos de abertura muito longos. Para uma amostra contendo $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de CuY^{2-} e $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de EDTA livre, o tratamento fotoeletrocatalítico por 2000 s a 0,5 V vs. Ag/AgCl resultou na liberação de aproximadamente 28% do Cu(II) total complexado. Assim, para estudos futuros, serão testados novos cortes de espaçador que visem o menor “volume morto” de célula possível, principalmente nas vizinhanças do eletrodo.

O corte do espaçador usado na célula tornou os tempos extremamente longos do ponto de vista da abertura por pleno esgotamento do EDTA. O processo de esgotamento por via fotocatalítica foi abordado pelo grupo do orientador com sucesso na aplicação da fotocatalise heterogênea (com semicondutor em

suspensão) à abertura de amostras para determinação de cádmio (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2001) e com resultados promissores na fotoeletrocatalise de EDTA para liberar íons de cobre em célula microfluídica com camada delgada de 18 μm (DANIEL e GUTZ, 2007), muito mais fina que a de 600 μm usada nos estudos aqui apresentados. Com camada tão delgada, para certa concentração de EDTA, o número de mol a degradar é 40 vezes menor e a reposição de EDTA por difusão radial/lateral é muito menor, tanto por razões geométricas como da brevidade do processo. Por outro lado, a elevada resistência do fino filme torna difícil manter toda a área do eletrodo isopotencial (salvo com alta concentração de eletrólito, indesejável por introduzir contaminações), aspecto secundário no tratamento fotoeletroquímico, mas relevante na posterior determinação voltamétrica do metal. Cabe recordar, também, que ainda há poucas opções práticas para movimentar fluidos na escala de nanolitros em células microfluídicas.

Uma nova perspectiva aberta, notada em ensaios preliminares recentes, é a recuperação da onda do Cu(II) simultânea à oxidação fotoeletrocatalítica do EDTA. Em outras palavras, ao invés de se esgotar todo o EDTA contido no volume do compartimento anódico, oxida-se as moléculas da interfase do eletrodo e deposita-se o Cu(II) recém liberado. Essa sistemática, demonstrada na figura 3.31, é possível através da aplicação da técnica de voltametria cíclica.

Figura 3.31 – Ciclovoltagem representando mesma solução $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em Cu(II) e $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA (A) no escuro e (B) após ativação do LED (salto de corrente da 2ª varredura em vermelho) em sucessivas varreduras. Velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} . Corrente de alimentação do LED: 290 mA.

O primeiro voltamograma (curva A – figura 3.31) foi registrado no escuro, demonstrando a supressão plena da característica onda de Cu(II) . Logo ao início da segunda varredura (em $0,66 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) o LED é ativado, observando-se o salto abrupto de corrente e a continuidade da varredura no novo patamar. Durante a excursão de potencial no sentido positivo, observa-se então a formação de uma onda com potencial de pico anódico em aproximadamente $0,28 \text{ V}$, bastante concordante com o potencial de oxidação da monocamada. Com a progressão das varreduras, a onda apresentou crescimento assintótico, alcançando magnitude constante a partir da 6ª varredura. Acredita-se que, com a ativação do LED, inicia-se a oxidação das moléculas adsorvidas de EDTA e água, seguida da oxidação do quelato nas vizinhanças mais próximas do eletrodo, induzindo a liberação do Cu(II) . Ao deslocar o potencial no sentido negativo, atinge-se, abaixo de $0,25 \text{ V}$, valor suficientemente baixo para reduzir os íons de metal livre. Nos ciclos subsequentes, ocorre a liberação de mais cobre do complexo que chega por difusão e a sua acumulação no processo cíclico de deposição de Cu^0 / redissolução de Cu(II) .

(*stripping* anódico) até que a admissão de mais cobre se equipare às perdas por difusão para longe do eletrodo, com re-complexação. Na figura 3.31, a corrente resultante das curvas na condição B prossegue sendo anódica por consistir da somatória de duas componentes: a catódica (menos intensa), relativa ao processo de redução do Cu(II), e a anódica (predominante), atrelada à oxidação do EDTA. A magnitude da corrente anódica devida ao EDTA é maior não somente por causa da concentração, que é o dobro, mas por causa do número muito maior de elétrons drenados por molécula oxidada frente aos elétrons recebidos pelo cátion de metal reduzido, mesmo em condições de oxidação parcial das moléculas de orgânicas.

A aplicação dessa nova metodologia diferenciada permite a obtenção de duas informações simultâneas: a estimativa do conteúdo de matéria orgânica em solução a partir do salto de corrente registrado com a ativação do LED, e a determinação de Cu(II), cujo pico de oxidação apresenta boa repetibilidade nos voltamogramas. Para auxiliar das determinações, em sendo observados desvios na aplicação de curva analítica linear para o Cu(II) e similar à da figura 2.15 para o EDTA (ou outro bloqueador orgânico do processo voltamétrico), considera-se possível recorrer ao método da adição de padrão.

Outra descoberta potencialmente importante do ponto de vista da determinação de concentrações bem mais baixas de Cu(II) (e, possivelmente, de outros metais), que resultariam em picos imperceptíveis ou com precisão comprometida frente à elevada corrente anódica observada na figura 3.31 devido à concentração orgânica da ordem de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, é apresentada na figura 3.32. Imediatamente após o cessamento da radiação, a corrente retorna rapidamente ao patamar inicial, restando exclusivamente a onda voltamétrica de redução e re-oxidação do depósito de cobre em monocamada que, com o passar das varreduras,

vai gradualmente sendo suprimida por ação quelante do EDTA não decomposto, que alcança a interfase por difusão linear e/ou radial.

Figura 3.32 – Ciclovoltagemogramas registrados durante e após o desligamento do LED (A), sendo observada sua diferenciação frente à mesma solução não irradiada (B) de CuY^{2-} $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ + $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ em EDTA. Velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Sumarizando, o conjunto desses experimentos demonstra de forma inequívoca que, durante a irradiação, o poder quelante do EDTA é comprometido pela decomposição da molécula, mesmo que incompleta, e que íons de Cu(II) , mais fracamente complexados (com produtos de decomposição, ânions inorgânicos do eletrólito ou água) são liberados para participar de transferências diretas de elétrons com o eletrodo. Os resultados exploratórios promissores do recém-descoberto processamento simultâneo da decomposição fotoeletrocatalítica de EDTA de determinação voltamétrica redissolutiva do cobre, dada a aditividade das correntes, abre novas perspectivas de pesquisa de cunho fundamental e aplicado, e pode representar uma alternativa compatível com a determinação de metais por adição de padrões. Testes de recuperação permitirão verificar se bons graus de recuperação podem ser obtidos para a adição de Cu(II) em meio de excesso de EDTA, para assim poder-se consolidar uma metodologia de determinação direta, sem a necessidade da etapa preliminar de abertura de amostras.

Por outro lado, o aperfeiçoamento das condições de trabalho para alcançar o esgotamento prévio do EDTA (e outras moléculas orgânicas supressoras de ondas voltamétricas) na camada delgada prossegue tendo interesse e aperfeiçoamentos da célula. O uso de junta espaçadora mais fina e com desenho que deixe menos margem ao redor do eletrodo, pode contribuir na redução da reposição de ligante por difusão radial. Neste sentido, avaliação da indesejável contribuição da convecção térmica na reposição de ligante também merece atenção; se necessário, a dissipação de calor gerado pela fonte de radiação poderia ser melhorada. Levando em conta os limites de detecção muito favoráveis da voltametria de redissolução (*stripping* anódico), para muitas amostras reais com carga orgânica significativa (equivalente a EDTA $\geq 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$), poder-se-ia considerar a diluição da amostra para ajuste da concentração de orgânicos na faixa linear de resposta. Esse procedimento facilita a estimativa do conteúdo orgânico e reduz o tempo de abertura (mineralização de todas as espécies que atingem o eletrodo).

4. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Os estudos realizados permitiram progredir na implementação, caracterização e aproveitamento do processo de fotoeletrocatalise para a abertura de amostras em escala reduzida, visando determinação de metais. Os eletrodos CPE-TiO₂ viabilizaram o desenvolvimento de valores de fotocorrente que se mostraram suficientes ao estudo de sua dependência com o potencial externo aplicado, com a concentração do soluto orgânico e com a natureza química do eletrólito de suporte. A boa correlação apresentada entre funções propostas para descrever as curvas de $i_{ph} \times [EDTA]$ sugerem a possibilidade de implementação de método de determinação indireta da demanda química de oxigênio (DQO) de amostras em certa matriz usada na calibração, quando mantidos constantes os demais parâmetros experimentais. A gradual desagregação ou inativação da superfície dos eletrodos CPE-TiO₂ em tempos longos de irradiação, observada em diferentes escalas com todos aglutinantes avaliados (óleo, resina epóxi e cola de silicone), foi o fator determinante para sua substituição pelos eletrodos de ouro modificados com TiO₂ por eletrodeposição de ouro de banho. Dos dois procedimentos de imobilização utilizados, potencioestático e potenciodinâmico, o segundo permitiu a obtenção de densidade de fotocorrente de 4,6 $\mu A \cdot mm^{-2}$, 2,4 vezes maior que o primeiro.

Três procedimentos de determinação voltamétrica de cobre com tratamento fotoeletrocatalítico de amostras apresentaram resultados promissores para o sistema Cu(II)-EDTA para concentração de EDTA < 1,0 mmol.L⁻¹ em células com camada delgada de 0,6 mm; i) decomposição do EDTA por irradiação em potencial controlado (0,5 V vs. Ag/AgCl) seguido de obtenção do voltamograma do Cu(II) sem irradiação; ii) realização simultânea da fotoeletrocatalise e da determinação voltamétrica durante voltametria cíclica repetitiva (- 0,3 a 0,7 V vs. Ag/AgCl, 100

mV.s^{-1}) sob irradiação (linha base elevada pela fotocorrente anódica do EDTA); iii) realização da fotoeletrocatalise durante voltametria cíclica repetitiva ($-0,3$ a $0,7$ V vs. Ag/AgCl, 100 mV.s^{-1}) e determinação do pico de redissolução anódica de cobre no escuro (linha base mínima, por suspensão da fotocorrente anódica do EDTA). Os procedimentos ii e iii são originais.

Como perspectivas de continuidade das pesquisas, aponta-se: i) o aperfeiçoamento do processo de abertura de amostras para o modelo Cu-EDTA e a determinação do Cu(II) em amostras reais aplicando-se células de camada delgada, explorando também o recém-descoberto processo simultâneo de determinação voltamétrica do metal durante decomposição fotoeletrocatalítica de matéria orgânica; ii) a redução de escala para células microfluídicas, avaliando-se a possibilidade de operações em fluxo contínuo ou intermitente com uso do LED NCSU033B; iii) comparação com eletrodos de diamante dopado com boro não irradiados em células de camada delgada, visando seu futuro acoplamento com eletroforese capilar para estudos de produtos de eletroxidação de moléculas orgânicas (maior facilidade no acoplamento pela dispensa do LED), recorrendo ao sistema em fluxo proposto pelo grupo do orientador (LOPES *et al.*, 2011); iv) aproveitamento da irradiação intermitente de eletrodos modificados com TiO_2 para a limpeza de sua superfície bloqueada por adsorção irreversível de compostos orgânicos, como alternativa ao polimento mecânico; v) confirmar por outras técnicas as evidências experimentais obtidas tanto com o CPE- TiO_2 como com eletrodo de Au modificado com TiO_2 , de que o EDTA adsorve na superfície do TiO_2 .

5. REFERÊNCIAS

- AKKERMANS, R.P., BALL, J.C., REBBITT, T.O., MARKEN, F., COMPTON, R.G., *Electrochim. Acta*, v. 43, p. 3443, 1998.
- ANGNES, L., RICHTER, E. M. ; AUGELLI, M. A., KUME, G. H., MIOSHI, R. N., *Fresenius' J. Anal. Chem.*, v. 366, n. 5, p. 444, 2000.
- ANPO, M., AIKAWA, N., KUBOKAWA, Y., *Phys. Chem.*, v. 88, p. 3998, 1984.
- ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., *Química Inorgânica*. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. p. 816.
- BARCELOUX, D. G., *Clin. Toxicol.*, v. 37, p. 217, 1999.
- BARRIE, L. A., LINDBERG, S. E., CHAN, W. H., ROSS. H.B., ARIMOTO, R. e CHURCH, T.M., *Atm. Environ.*, v. 21, p. 1133, 1987.
- BAXTER, R. M. e CAREY, J. H., *Nature*, v. 306, p. 575, 1983.
- BILECKA, I., BARCZUK, P. J., AUGUSTYNSKI, J., *Electrochim. Acta*, v. 55, p. 979, 2010.
- CAMPOS, M. L . A . M., MELLO, L. C., ZANETTE, D. R., SIERRA, M. M. S., BENDO, A., *Quím. Nova*, v. 24, p. 257, 2001.
- CAMPOS, M. L. A. M., BENDO, A., VIEL, F. C., *Quím. Nova*, v. 25, n. 5, p. 808, 2002.
- CARDOSO E CHASIN, *Cadernos de Referência Ambiental*, v. 6, 2001, p. 121.
- CARVALHO, L. M., SPEGLER, C., GARMATZ, J. C., NASCIMENTO, P. C., BOHRER, D., DEL-FABRO, L., RADIS, G., BOLLI, A. A., GARCIA, S. C., MORO, A. M., ROSA, M. B., *Quím. Nova*, v. 31, p. 1336, 2008.
- CAVICCHIOLI, A. e GUTZ, I. G. R. *Anal. Chim. Acta.*, v. 445, p. 127, 2001.
- ČERNIGOJ, U., STANGAR, U. L., TREBSE, P., RIBIC, P. R., *Acta Chim. Slov.*, v. 53, p. 29, 2006.
- CONNEL, D. *Search*, v. 17, n. 1-2, p. 27, 1986.
- COTTON, F. A., WILKINSON, G., GAUS, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*. 3 ed. Nova Iorque: Wiley, 1995. p. 838.
- DANIEL, D. e GUTZ, I.G.R., *Electrochem. Commun.* v. 9, p. 522, 2007.
- DIEBOLD, U., *Surf. Sci. Reports*, v. 48, p. 53, 2003.
- DOBSON, K. D. e MCQUILLAN, A. J., *Spectrochim. Acta*, v. A 55, p. 1396, 1999.
- EKSTROM, G. N. e MCQUILLAN, A. J., *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 10562, 1999.

- FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D. A., *Surf. Sci. Reports*, v. 63, p. 515, 2008.
- GARTNERA, M., SCURTUA, R., GHITA, A., ZAHAR, M., MODR, M., RAPALISC, C. T., KOKKORISC, M., KOR, G., *Thin Solid Films*, v. 455 – 456, p. 417, 2004.
- GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, *Anal. Chim. Acta*, v. 325, p. 111, 1996.
- HAAG, W. R. e HOIGNÉ, J., *Environ. Sci. Technol.*, v. 20, p. 341, 1986.
- HARCASTLE, J.L., COMPTON, R.G., *Electroanalysis*, v. 14, p. 753, 2002.
- HERRMANN, J., MU, W., PICHAT, P., *Heterog. Catal. Fine Chem.*, v. 2, p. 405, 1991.
- HOFFMAN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., Bahnemann, D. W., *Chem. Rev.*, v. 95, p. 69, 1995.
- JIANG, D., *Studies of Photocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes by Photoelectrochemical Techniques and Development of a Novel Methodology for Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand*. 2004. Tese de Doutorado, Universidade de Griffith, Austrália.
- JIANG, D., ZHAO, H., ZHANG, S., RICHARD, J., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, v. 177, p. 253, 2006.
- JIANG, L. C., ZHANG W. D., *Electrochim. Acta* v. 56, p. 406, 2010.
- JONES, L., ATKINS, P., *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. p. 965.
- KAUTSKY, H., *Trans. Faraday Soc.*, v. 35, p. 216, 1939.
- KITAZAWA, N., SAKAGUCHI, K., AONO, M., WATANABE, Y., *J. Mat. Sci.*, v. 38, p. 3069, 2003.
- KOLLER, L. R., *Ultraviolet Radiation*. New York: John Wiley, 1965, p. 236.
- LAWLESS, D., SERPONE, N., MEISEL, D., *J. Phys. Chem.*, v. 95, p. 5166, 1991.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, M., *Chem. Rev.*, v. 93, p. 671, 1993.
- LOPES, F. S.; NOGUEIRA, T.; LAGO, C. L.; GUTZ, I. G. R., *Electroanalysis*, v. 23, p. 2516, 2011.
- MANDELBAUM, P., REGAZZONI, A. E., BLESÁ, M. A., BILMES, S. A., *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 5505, 1999.
- MOMANI, K. A., JIRIES, A. G., JARADAT, Q. A., *Turk J. of Chem.*, v. 24, p. 231, 2000.
- MOSER, J., PUNCHIHEWA, S., INFELTA, P. P., GRATZEL, M., *Langmuir*, v. 7, p. 3012, 1991.

MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R., MALAGUTTI, A. R., RIBEIRO, C., *Quím. Nova*, v. 32, p. 2181, 2009.

NAZEERUDIN, M. K., KAY, A., RODICIO, I., HUMPHREY-BAKER, R., MÜLLER, E., LISKA, P., VLACHOPOULOS, N., GRÄTZEL, M., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 115, p. 6382, 1993.

NEUMANN-SPALLART, M., *Chimia*, v. 61, p. 806, 2007.

NICHIA–Datasheet: www.alldatasheet.com/datasheetpdf/pdf/240187/NICHIA (17/02/12)

NOGUEIRA, R. F. P. e JARDIM, W. F., *Quím. Nova*, v. 21, p. 69, 1998.

OROZCO, J., FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, C., JIMÉNEZ-JORQUERA, C., *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 4877, 2008.

PEDROSO e LIMA, *Cadernos de Referência Ambiental*, v. 2, 2001, p.127.

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

RAJESHWAR, K., “*Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry*”, Texas: Wiley-VCH, 2007.

RAJESHWAR, K.J., *Appl. Electrochem.*, v. 25, p. 1067, 1995.

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

ROLOFF, G. A., *Degradação do Hormônio Estradiol por Eletrólise, fotólise e fotoeletrocatalise*. 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SHEN, H., MARK, J. E., SELISKAR, C. J., MARK JR, H. B., HEINEMAN, W. R., *J. Solid State Electrochem.*, v. 1, p. 241, 1997.

SILVA, C. G., FARIA, J. L., *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 101 p. 81, 2010.

STAFFORD, U., VINODGOPAL, K., GRAY, K. A., KAMAT, P.V., *J. Phys. Chem. B*, v. 98, p. 6797, 1994.

SUFFREDINI, H. B., PEDROSA, V., CODOGNOTO, L., MACHADO, S. A. S., ROCHA FILHO, R. C., AVACA, L. A., *Electrochim. Acta*, v. 49, p. 4021, 2004.

SUSSULINI, A., *Avaliação das Alterações Protéicas e Metaloprotéicas em Soja Após o Processo de Modificação Genética*. 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas,

TRYK, D. A., FUJISHIMA, A., HONDA, K., *Electrochim. Acta*, v. 45, p. 2363, 2000.

TURCHI, C. S., OLLIS, D. F., *J. Catal.* p. 122, 1990.

VINODGOPAL, K., HOTCHANDANI, S., KAMAT, P. V., *J. Phys. Chem. B*, v. 97, p. 9040, 1993.

- WALCZAK, B. e WEGSCHEIDER, W., *Chemom. Intell. Lab. Systems*, v. 22, p. 199, 1994.
- WANICK, R. C., FREIRE, A. S., COUTINHO, C. C., SANTELLI, R. E., *Br. J. Anal. Chem.*, v. 4, p. 206, 2011.
- WITIER, P., ESTAQUE, L., ROBERGE, P. C., KALIAGUINE, S., *Can. J. Chem. Eng.*, v. 55, p. 352, 1977.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Genebra: WHO 1998 (Environmental Health Criteria 200).
- WÜRFELS, M., JACKWERTH, E., STÖPPLER, M., *Anal. Chim. Acta*, v. 226, p. 31, 1989.
- YATSIMIRSKII, K. B. e VASIL, V. P., *Instability Constants of Complex Compounds*. Londres: Pergamon Press, 1960, p. 218.
- ZEPP, R. G., WOLFE, N. L., BAUGHMANN, G. L., HOLLIS, R. C., *Nature*, v. 267, p. 421, 1977.
- ZHANG, S., ZHAO, H., DIANLU, J., WEN, W., *J. Catal.*, v. 250, p. 102, 2007.
- ZHANG, S.; LI, L.; ZHAO, H.; LI, G., *Sens. Actuat. B*, v. 141, p. 634, 2009.
- ZHAO, H., ZHANG, S., DIANLU, J., JOHN, R., *Anal. Chim. Acta*, v. 514, p. 89, 2004.
- ZIOLLI, R. L. e JARDIM, W. F., *Quím. Nova*, v. 21, p. 319, 1998.