Alysson Stefan Martins

Síntese e caracterização de eletrodos de TiO_2/WO_3 , nanotubos de TiO_2/WO_3 e nanotubos de TiO_2 /titanato para aplicação no tratamento fotoeletrocatalítico dos interferentes endócrinos bisfenol-A e propilparabeno

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Marcos R. V. Lanza

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2017

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar comigo em todos os momentos. As dificuldades por vezes enfrentadas foram de extrema importância para meu aprendizado e acima de tudo para o meu crescimento pessoal e profissional. A palavra gratidão define todo esse trajeto percorrido.

Aos meus pais Marta e Paulo (*in memoriam*) por serem minha base e por me passarem valores importantes que sustentam minha vida. Obrigado pela liberdade e pelo apoio dado para seguir os caminhos que escolhi.

A minha irmã Paula, que me serviu de inspiração e exemplo; obrigado pelo apoio incondicional e por acreditar em mim em todos os momentos que passei.

Aos grandes amigos que formei em São Carlos durante esses 4 anos; seria difícil enumerar todos, mas em especial aos que estiveram comigo nesta última etapa: Joice, Du, Lucas, Jussara, Paulete, Fran e Ric; vocês deixaram minha caminhada mais leve, prazerosa e confortável.

Aos meus avós, Edite e Tonico, que são grandes exemplos de vida e me mostram que a felicidade pode ser alcançada nas coisas simples da vida. A vontade de viver e ser feliz de vocês me servem de inspiração para a vida.

A minha família em geral e amigos de Palmeira pela descontração e bons momentos vividos, e também pela compreensão devido à ausência em momentos importantes, consequência da distância. Obrigado também pela confiança e pela lealdade.

Ao meu orientador Marcos, pela liberdade, confiança e apoio durante toda essa jornada, você teve uma participação importante no meu crescimento.

Aos amigos e colegas de laboratório, pelo ambiente saudável, amigável e prazeroso com que o laboratório se tornou. Pelas discussões enriquecedoras, pelos momentos de descontração que foram muitas vezes passados envolta da nossa prazerosa máquina de café.

Aos amigos Thais G., Guilherme B. e Luciana N. pelas valiosas discussões científicas, sem dúvida esse trabalho teve uma contribuição importante de vocês. Ao amigo de laboratório Paulo. Jr. que participou diretamente em muitos experimentos, ouvindo e discutindo tantas ideias que me vinham à cabeça.

Aos técnicos do lab Guto e Bene e demais funcionários do IQSC, incluindo os funcionários da mecânica, da vidraria, da secretaria de pós-graduação, da limpeza, da

biblioteca e dos laboratórios de caracterização. Todos esses funcionários sempre trabalharam de maneira profissional e ética, sendo um exemplo a serem seguidos.

Ao meu professor Dmitry Bakykin, pela supervisão durante o estágio de doutorado no exterior no *Energy Technology Group* na *Faculty of Engineering and the Environment* realizada na *University of Southampton*. Aos amigos e colegas de laboratório no exterior que me receberam de braços abertos e muita hospitalidade.

Aos amigos e colegas de Southampton, de tantos cantos do mundo, que tornaram minha estadia na Inglaterra prazerosa e fizeram com que essa experiência fosse única na minha vida. O período de estágio no exterior foi um aprendizado ímpar.

As agências de fomento CAPES, pelos 6 primeiros meses de bolsa, e a FAPESP pela bolsa de doutorado (processo nº 2013/08543-3) e pela bolsa BEPE de estágio no exterior (processo nº 2015/08815-9) e ainda pelo apoio financeiro a pesquisa.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente me deixaram algum aprendizado e compartilharam comigo momentos importantes.

And I won't let you get me down
I'll keep gettin' up when I hit the ground
Oh, never give up, no, never give up no, no, oh
I won't let you get me down
I'll keep gettin' up when I hit the ground
Oh, never give up, no, never give up no, no, oh

Never Give Up - Sia

Isso de querer ser
exatamente aquilo
que a gente é
ainda vai
nos levar além

Paulo Leminski

RESUMO

Tecnologias efetivas para o tratamento de águas e efluentes representam um dos grandes desafios da nossa sociedade; dentre as opções, a fotoeletrocatalise pode ser considerada como uma técnica alternativa e de interesse. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver eletrodos de TiO_2 modificados visando o tratamento fotoeletrocatalítico de interferentes endócrinos. Realizou-se inicialmente a síntese de nanotubos de TiO_2 (TiO_2 -NT) sobre substrato de Ti metálico via anodização eletroquímica em eletrólito $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{HF}$. Para minimizar as limitações inerentes ao TiO_2 , como baixa absorção na região visível e elevada energia de *bandgap*, realizou-se a eletrodeposição de WO_3 sobre os nanotubos de TiO_2 (Ti/TiO_2 -NT/ WO_3) e diretamente sobre o substrato de Ti metálico. Este último revelou a formação de uma camada fina de TiO_2 sobre a superfície, posterior ao tratamento térmico, formando um compósito ($\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$). A análise de difração de raios-X confirmou a formação da fase monoclinica de WO_3 para ambas as sínteses e a fase anatase para os eletrodos de Ti/TiO_2 -NT/ WO_3 . Para as duas sínteses, as medidas de energia dispersiva de raios-X revelaram uma quantidade crescente de W na composição dos eletrodos com o aumento do tempo de eletrodeposição. Teores elevados de W (acima de 1,2 %) apresentaram uma diminuição expressiva nos valores de fotocorrente. No entanto, baixos teores de W (entre 0,4 e 1,2 %) indicaram um aumento de 20 % nos valores de fotocorrente para os eletrodos de Ti/TiO_2 -NT/ WO_3 (20 mA cm^{-2}) e $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ (17 mA cm^{-2}) comparados aos não modificados, no potencial de +2,0 V. As análises de reflectância difusa mostraram uma baixa energia de *bandgap* ($\approx 2,90 \text{ eV}$, eletrodos de Ti/TiO_2 -NT/ WO_3) e um aumento na absorção da irradiação UV-Vis. Posteriormente, os eletrodos modificados foram aplicados na oxidação fotoeletrocatalítica (FE) dos compostos bisfenol-A (BPA) e propilparabeno (PPB), sob irradiação UV-Vis. O método FE apresentou um excelente desempenho em condições ácidas, aplicando-se potencial de +1,50 V e +0,50 V para os eletrodos Ti/TiO_2 -NT/ WO_3 e $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$, respectivamente. A mineralização dos compostos BPA e PPB foi superior a 80 % tanto para o Ti/TiO_2 -NT/ WO_3 como para o $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$. Quanto à taxa de remoção, o BPA e PPB foram completamente removidos após 45 e 60 min, respectivamente, para os eletrodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ e após 30 minutos para os eletrodos de Ti/TiO_2 -NT/ WO_3 . Adicionalmente, os eletrodos apresentaram um baixo consumo energético e boa estabilidade química. Comparada à técnica de fotocatalise (FC), a FE revelou uma eficiência de mineralização 2 vezes superior para o Ti/TiO_2 -NT/ WO_3 e mais de 20 % superior para o $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$. Logo, as modificações dos eletrodos de TiO_2 com WO_3 constituíram importantes contribuições para o desempenho dos materiais, sendo um passo importante para a aplicação em tratamentos alternativos de descontaminação de águas residuárias. Ainda foi de interesse neste trabalho propor um método para a inserção de nanotubos (TiNT) e nanofolhas (TiNS) de titanatos no interior de nanotubos de TiO_2 via eletroforese. O estudo possibilitou o desenvolvimento de um método simples e eficiente para a modificação de nanoestruturas complexas. A movimentação do contra eletrodo sobre a superfície do eletrodo de trabalho, adaptado com uma escova nas laterais, reduziu a espessura da camada de TiNS/TiNT. O potencial aplicado (20 V) e a estimulação mecânica da superfície foram importantes para a incorporação das nanoestruturas dentro dos poros de TiO_2 -NTs. Como resultado, os eletrodos apresentaram um aumento da hidrofobicidade e uma melhora na capacidade de oxidação direta do azul de metileno comparado ao eletrodo não modificado.

Palavras chave: Nanotubos de TiO_2 modificados com WO_3 . Fotoeletrocatalise. Degradação de interferentes endócrinos. Bisfenol-A. Propilparabeno. Titanato. Deposição eletroforética.

ABSTRACT

Effective technologies for the water and wastewater treatment represent a challenges for our society; among the options, the photoelectrocatalysis can be considered a promising and interesting alternative. In this context, the objective of this study was to develop modified TiO₂ electrodes for the photoelectrocatalytic treatment of endocrine disruptors. The synthesis of TiO₂ nanotubes (TiO₂-NT) on metallic Ti substrate was carried out via electrochemical anodization in NaH₂PO₄ /HF electrolyte. In order to minimize the limitations inherent of TiO₂, as low absorption in the visible region and high bandgap energy, the electrodeposition of WO₃ was performed on the TiO₂ nanotubes (Ti/TiO₂-NT/WO₃) and also in the metallic Ti substrate. The deposition on the Ti metallic produced a thin layer of TiO₂ on the surface, subsequent to the heat treatment, generating a composite (Ti/TiO₂/WO₃). The X-ray diffraction analysis (XRD) confirmed the monoclinic phase of WO₃ for both the syntheses and the anatase phase of TiO₂ for the Ti/TiO₂-NT/WO₃ electrodes. For the two syntheses, the X-ray dispersive energy (EDX) analisys indicated an increasing amount of tungsten (W) in the composition of the electrodes with increasing of electrodeposition time. High W content (above 1.2%) showed a significant decrease in the photocurrent values. However, low content of W (between 0.4 and 1.2 %) indicated an increase of 20 % in the photocurrent values for the electrodes Ti/TiO₂-NT/WO₃ (20 mA cm⁻²) and Ti/TiO₂/WO₃ (17 mA cm⁻²) compared to the unmodified ones, at the potential of +2.0 V. Difuse reflectance analysis indicated low bandgap energy ($\approx$ 2.90 eV, Ti/TiO₂-NT/WO₃ electrodes) and an increase in the UV-Vis irradiation absorption. The best electrodes modified with WO₃ to the both syntheses were applied in the photoelectrocatalytic oxidation (PEC) of bisphenol-A (BPA) and propylparaben (PPB) compounds, under UV-Vis irradiation. The PEC method presented an excellent performance in acidic conditions, applying a bias potential of +1.50 V and +0.50 V for Ti/TiO₂-NT/WO₃ and Ti/TiO₂/WO₃ electrodes, respectively. The mineralization of BPA and PPB compounds was greater than 80% for both Ti/TiO₂-NT/WO₃ and Ti/TiO₂/WO₃. In relation to the removal rate, BPA and PPB were completely removed after 45 and 60 min, respectively, for Ti/TiO₂/WO₃ electrodes and after 30 minutes for Ti/TiO₂-NT/WO₃ electrodes. Additionally, the electrodes presented a low energy consumption and good chemical stability. Compared to the photocatalysis (PC), the PEC was 2 times higher to the mineralization efficiency for Ti/TiO₂-NT/WO₃ and almost 20% higher for Ti/TiO₂/WO₃. Thus, the modifications of the TiO₂ electrodes with WO₃ represent an important contribution to the performance of materials and, therefore, a positive step for the application in alternative treatments of decontamination of wastewater. It was also of interest in this work to propose a new method for the insertion of nanotubes (TiNT) and nanosheets (TiNS) of titanates inside of TiO₂ nanotubes via electrophoretic deposition. In this study was developed a simple and efficient method for the modification of complex nanostructures. The movement of the counter electrode on the surface of the working electrode, adapted with a brush on the edges, reduced the thickness of the TiNS/TiNT layer. The potential applied (20 V) and the mechanical stimulation in the surface were important for the incorporation of TiNS/TiNT into the pores of TiO₂-NTs. As a result, the electrodes increased the hydrophobicity and an improvement to the direct oxidation capacity of methylene blue compared to the unmodified electrode.

Keywords: TiO₂ nanotubes modified with WO₃. Photoelectrocatalysis. Degradation of endocrine disruptors. Bisphenol-A. Propylparaben. Titanate. Electrophoretic deposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do interferente endócrino bisfenol A, fórmula química $C_{15}H_{16}O_2$ e massa molar de $228,29 \text{ g mol}^{-1}$	23
Figura 2: Estrutura molecular do interferente endócrino propilparabeno – PPB, fórmula química $C_{10}H_{12}O_3$ e massa molar de $180,18 \text{ g mol}^{-1}$	26
Figura 3: (A) esquema da geração de fotocorrente, quando $E > E_{bp}$, os buracos gerados movem-se para a superfície e oxidam moléculas redutoras – RED, onde E_c é a energia da banda de condução e E_v a energia da banda de valência. (B) voltamograma no escuro (linha tracejada) e na presença de luz (linha vermelha) para o semiconductor do tipo- <i>n</i>	29
Figura 4: (a) substrato antes da polarização, (b) imediatamente após a polarização, com a formação de uma barreira de óxido, (c) oxidação química, e lenta dissolução do óxido formado, (d) formação de uma camada de óxido e início da formação dos nanotubos e (e) dissolução do óxido para o crescimento favorável dos nanotubos.	31
Figura 5: Diagrama de bandas energia para os semicondutores WO_3 e TiO_2 em contato, mostrando as correspondentes BV e BC, bem como a transferência de buracos e elétrons, com radiação ultravioleta (A) e visível (B).....	34
Figura 6: Representação esquemática da deposição eletroforética dos titanatos no interior dos nanotubos de TiO_2 realizando a movimentação do contra eletrodo sobre a superfície do eletrodo de trabalho (a); secção transversal do sistema (b).....	43
Figura 7: Modelo de célula eletroquímica para fabricação dos nanotubos TiO_2 , onde (A) é o contra eletrodo, (B) eletrodo de trabalho, (C) eletrólito, (D) sistema encamisado para o controle de temperatura.....	46
Figura 8: Esquema da célula eletroquímica utilizada para a caracterização dos eletrodos contendo os nanotubos de TiO_2	51
Figura 9: Representação do sistema de deposição eletroforética utilizado para inserção dos titanatos no interior dos nanotubos de TiO_2 utilizando uma escova modificada no contra eletrodo sobre a superfície do eletrodo de trabalho (a); geração de uma camada compacta de titanatos sobre o substrato de nanotubos de TiO_2 (b); incorporação dos titanatos no interior dos poros do substrato de TiO_2 (d) e as dimensões do sistema eletroquímico (e).	56
Figura 10: Imagens de MEV para os eletrodos de titânio sintetizados a partir da síntese submetidos à anodização eletroquímica por 2h sob 20 V, em eletrólito composto de NaH_2PO_4 1 mol L^{-1} e HF 0,3 % para geração dos nanotubos de TiO_2 (TiO_2NT); (A) mostra uma visão frontal com magnificação de 50.000x e (B) com uma magnificação de 10.000x; (C) e (D) mostram uma visão da secção transversal dos nanotubos.	59
Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV para o eletrodo Ti/TiO_2 -NT não modificado (E0) e eletrodepositados com WO_3 (Ew5 à Ew60); as imagens à esquerda correspondem a magnificação de 50.000x e a imagem à direita a magnificação de 10.000x.60	60
Figura 12: Difratogramas de raios-X para o eletrodo contendo apenas o substrato de Ti metálico (Ti); substrato de Ti contendo nanotubos de TiO_2 (Ti/TiO₂); eletrodo com depósito de WO_3 sobre Ti/TiO_2 (Ti/TiO₂/WO₃) e o depósito de WO_3 sobre o Ti metálico (Ti/WO₃); onde ■ corresponde à fase anatase de TiO_2 ; ◆ ao titânio metálico e ● à fase cristalina do trióxido de tungstênio monoclinico- WO_3	64

Figura 13: Difrátogramas de raios-X para os eletrodos Ew5 a Ew60, onde ■ corresponde à fase anatase de TiO ₂ ; ♦ ao titânio metálico e ● a fase cristalina do trióxido de tungstênio monoclínico-WO ₃ .	65
Figura 14: Espectros de absorção para os eletrodos contendo nanotubos de TiO ₂ puro e modificados com WO ₃ .	67
Figura 15: Espectros de reflectância difusa (A); e função remissão de Kubelka-Munk (B) para os eletrodos de TiO ₂ modificados com WO ₃ .	68
Figura 16: Curvas de Tauc para o eletrodo de TiO ₂ e modificados com WO ₃ obtidos a partir das medidas de reflectância difusa para o cálculo da energia de <i>band-gap</i> .	70
Figura 17: Curvas de fotocorrente para os Eletrodos E0, Ew5, Ew10, Ew15, Ew30, Ew45 e Ew60 utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de Hg de 125 W e na ausência de irradiação (linha tracejada), eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ .	71
Figura 18: Correlação entre % de W estimada por EDS e fotocorrente gerada no potencial de 2,0 V vs. ECS para o eletrodo sem modificação (E0) e os eletrodos modificados com WO ₃ .	72
Figura 19: Representação esquemática dos nanotubos de TiO ₂ modificados com WO ₃ ; a) morfologia dos nanotubos de TiO ₂ depositados com WO ₃ ; b) transferência eletrônica elétron/buraco na superfície do material quando irradiado; c) heterojunção das bandas de condução e de valência do TiO ₂ -WO ₃ .	74
Figura 20: Cronoamperometria pulsada para o eletrodos E0, Ew5 e Ew10 em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , 5 pulsos alternando o potencial aplicado entre -0,5 e 1,5 V por 10 segundos, utilizando uma lâmpada de Hg de 125 W.	77
Figura 21: Comparação entre o espectro de emissão da lâmpada de UV-Vis utilizada nos experimentos fotoquímicos e os espectros de absorção dos compostos BPA e PPB (25 mg L ⁻¹).	78
Figura 22: Remoção dos compostos BPA (A) e PPB (B) na degradação via fotólise e fotocatalise para o eletrodo E0 e (C) cinética de reação ln [C]/[C ₀] vs. tempo para a fotólise dos compostos BPA e PPB; concentração do BPA e PPB 50 mg L ⁻¹ em pH 3, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.	79
Figura 23: Porcentagem de mineralização em 60 min, na degradação do BPA e PPB (50 mg L ⁻¹) via fotólise e fotocatalise para o eletrodo E0 em pH 3; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	80
Figura 24: Comparação entre os discos utilizados para filtração (20 mL de solução filtrada) ao final da degradação via fotólise: disco precedente às filtrações (a); disco com a amostra de PPB filtrada (b); disco com a amostra de BPA filtrada (c).	81
Figura 25: Influência do pH na remoção de BPA na degradação fotoeletrocatalítica para os eletrodo de E0, Ew5 e Ew10 com potencial de 1,5 V vs. ECS, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração do BPA 50 mg L ⁻¹ , eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , lâmpada de Hg de 125 W e pHs 3, 7 e 10.	83
Figura 26: Protonação/desprotonação do composto BPA em meio ácido e básico.	85
Figura 27: Espectros UV-Vis para remoção fotoeletrocatalítica de 50 mg L ⁻¹ composto BPA no potencial 1,50 V vs. ECS para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 no pH 3; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	86

Figura 28: Cromatogramas obtidos através das análises de HPLC/UV para a degradação fotoeletrocatalítica do BPA 50 mg L ⁻¹ no potencial 1,5 V para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 no pH 3; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	87
Figura 29: (A) Cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo para o composto BPA no pH 3 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10; (B) Gráfico da constante de velocidade aparente (k_{ap}) em função do pH da solução para a degradação fotoeletrocatalítica para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10 no potencial de 1,5 V vs. ECS.....	88
Figura 30: Porcentagem de mineralização na degradação fotoeletrocatalítica de BPA 50 mg L ⁻¹ para os eletrodo de E0, Ew5 e Ew10 nos pHs 3, 7 e 10; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , E= 1,5V vs. ECS e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	89
Figura 31: Comparação entre os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 para diferentes potenciais aplicados na degradação fotoeletrocatalítica de BPA, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração de BPA 50 mg L ⁻¹ , pH 3, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.....	91
Figura 32: Influencia do potencial aplicado sobre a remoção fotoeletrocatalítica do BPA para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração do BPA 50 mg L ⁻¹ , pH 3, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.	92
Figura 33: Comparação entres as constantes de velocidade aparente (k_{ap}) em função do potencial aplicado para a degradação fotoeletrocatalítica do BPA para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10 em pH 3. Concentração do BPA 50 mg L ⁻¹ , eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.	93
Figura 34: Influência do potencial aplicado sobre mineralização para os eletrodo de E0, Ew5 e Ew10 na degradação fotoeletrocatalítica de BPA 50 mg L ⁻¹ em pH 3; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	94
Figura 35: Consumo energético em função do potencial aplicado para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 durante 1 hora de degradação para o composto BPA. Concentração de BPA 50 mg L ⁻¹ , pH 3, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.....	96
Figura 36: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 1,5 V vs. ECS (FE) para a remoção do BPA em pH 3 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 (gráficos (A), (C) e (E)) e a respectiva cinética de reação (gráficos (B), (D) e (F)). Os dados foram obtidos via análise de HPLC/UV.....	97
Figura 37: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 1,5 V vs. ECS (FE) na mineralização do BPA para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10. Concentração do BPA 50 mg L ⁻¹ , pH 3, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.....	98
Figura 38: Influência do pH na remoção de PPB na degradação fotoeletrocatalítica para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 com potencial de 1,5 V vs. ECS, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração do PPB 50 mg L ⁻¹ , eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , lâmpada de Hg de 125 W em pH 3, 7 e 10.	101
Figura 39: Espectros UV-Vis para remoção fotoeletrocatalítica de 50 mg L ⁻¹ do composto PPB no potencial 1,50 V vs. ECS para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 em pH 3; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	102

Figura 40: Cromatogramas obtidos através das análises de HPLC/UV para a degradação fotoeletrocatalítica do PPB 50 mg L ⁻¹ no potencial 1,5 V para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 no pH 3; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	103
Figura 41: (A) Cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo para o composto PPB no pH 3 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10; (B) Gráfico da constante de velocidade (k) em função do pH da solução para a degradação fotoeletrocatalítica do PPB para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10 no potencial de 1,5 V vs. ECS.....	104
Figura 42: Protonação/desprotonação do composto PPB em pH ácido e básico.....	105
Figura 43: Influência do pH sobre a mineralização na degradação fotoeletrocatalítica de PPB 50 mg L ⁻¹ para os eletrodo de E0, Ew5 e Ew10 nos pHs 3, 7 e 10; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , E= 1,50 V vs. ECS e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	106
Figura 44: Comparação da degradação fotoeletrocatalítica de PPB para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 sob diferentes potenciais aplicados, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração de PPB 50 mg L ⁻¹ , pH 3, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.....	107
Figura 45: Influencia do potencial aplicado sobre a remoção fotoeletrocatalítica do PPB para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração do PPB 50 mg L ⁻¹ , pH 3, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.	108
Figura 46: Comparação entre as constante de velocidade (k) em função do potencial aplicado para a degradação fotoeletrocatalítica do PPB para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10 em pH 3. Concentração do PPB 50 mg L ⁻¹ , eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W..	109
Figura 47: Influência do potencial aplicado sobre a mineralização para degradação fotoeletrocatalítica de PPB 50 mg L ⁻¹ para os eletrodo de E0, Ew5 e Ew10 em pH 3; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).....	110
Figura 48: Consumo energético em função do potencial aplicado para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 durante 1 hora de degradação para o composto PPB. Concentração de PPB 50 mg L ⁻¹ , pH 3, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.....	111
Figura 49: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 1,5 V vs. ECS (FE) na remoção do PPB em pH 3 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 (gráficos (A), (C) e (E)). Cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo para o composto PPB (gráficos (B), (D) e (F)). Os dados foram obtidos via análise de HPLC/UV.	113
Figura 50: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 1,5 V vs. ECS (FE) na mineralização do PPB para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10. Concentração do PPB 50 mg L ⁻¹ , pH 3, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.	114
Figura 51: Comparação da fotoatividade dos eletrodos E0, Ew5, Ew10 precedente e após as sucessivas degradações fotoeletrocatalíticas. Fonte de radiação: lâmpada de Hg de 125 W, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	115
Figura 52: Imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV para os eletrodos contendo WO ₃ eletrodepositado (E2,5 à E60); as imagens à esquerda correspondem a magnificação de 10.000X e a imagem à direita a magnificação de 50.000X.....	116
Figura 53: Análise da linearidade entre a % elementar de W estimada via EDS em função do tempo de deposição.	120

Figura 54: Difractogramas de raios-X para os eletrodos E2,5; E5; E10; E20; E30; E45 e E60 contendo WO ₃ eletrodepositado.	121
Figura 55: Difractogramas de raios-X para o eletrodo E2,5 contendo WO ₃ eletrodepositado. A região em 2θ entre 20 e 40 foi ampliada e destacada no canto superior direito.....	121
Figura 56: Difractogramas de raios-X para o substrato de Titânio submetido ao tratamento térmico – TT (450 ° C por 2 horas) e sem o tratamento térmico.	122
Figura 57: Imagens de microscopia - MEV para o substrato de Ti não tratado (a) e tratado termicamente a 450 ° C por 2 horas (c) e análises de EDS para o substrato de Ti não tratado (b) e tratado termicamente (d).	123
Figura 58: Representação da formação dos fotoanodos Ti/TiO ₂ /WO ₃ : (a) substrato de Ti metálico previamente polido; (b) eletrodeposição de WO ₃ sobre o substrato de Ti e (c) formação da camada de TiO ₂ após o tratamento térmico.....	123
Figura 59: Espectros de absorção para os eletrodos modificados com WO ₃ sobre o Ti metálico: E2,5; E5; E10; E20; E30; E45 e E60.	124
Figura 60: Espectros de refletância difusa para os eletrodos modificados com WO ₃ sobre Ti metálico: E2,5; E5; E10; E20; E30; E45 e E60.	125
Figura 61: Curvas de fotocorrente para os eletrodos E2,5; E5; E10; E20; E30; E45 e E60 na faixa de potencial de -0,5 à 2,0 V vs. ESC. Fonte de radiação lâmpada de Hg de 125 W, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	127
Figura 62: Curvas de voltametria linear (LN) obtido para fotocorrente registradas para os eletrodos Ti/TiO ₂ (a) e E2,5 - Ti/TiO ₂ /WO ₃ (b). Eletrólito suporte Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ e fonte de irradiação lâmpada de Hg de 125 W.....	128
Figura 63: Voltametrias lineares (VL) realizadas entre -0,5 e 2,0 V vs. ECS para os eletrodos E2,5 à E60. Fonte de radiação: lâmpada de Hg de 125 W, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	130
Figura 64: Cronoamperogramas obtidos para os eletrodos E2,5 (a) e E5 (b) nos potenciais 0,50; 0,75; 1,00 e 1,50 V vs. ECS. Fonte de radiação lâmpada de Hg de 125 W e eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	132
Figura 65: Cronoamperometrias realizadas para os eletrodos E2,5 (a) e E5 (b) no potencial 0,50 V vs. ECS no pH 2; 4; 6; 8; 10 e 12. Fonte de radiação lâmpada de Hg de 125 W e eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	133
Figura 66: Remoção dos compostos BPA (A) e PPB (C) na degradação via fotólise e fotocatálise para o eletrodo E2,5 e cinética de reação ln [C]/[C ₀] vs. tempo para a fotólise dos compostos BPA (B) e PPB (D). Concentração do BPA e PPB 50 mg L ⁻¹ em pH 4, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W. Os dados foram obtidos via análise de HPLC/UV.	136
Figura 67: Porcentagem de mineralização na degradação do BPA e PPB via fotólise (FT) e fotocatálise (FC) para o eletrodo E2,5 em pH 4; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	137

Figura 68: (A) Influência do pH na remoção de BPA na degradação fotoeletrocatalítica para o eletrodo de E2,5 sob potencial de 0,5 V vs. ECS, obtidos via análise de HPLC/UV. (B) Cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo. Concentração do BPA 50 mg L ⁻¹ , eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , lâmpada de Hg de 125 W e pH 4, 8 e 12.	139
Figura 69: Porcentagem de mineralização na degradação fotoeletrocatalítica de BPA 50 mg L ⁻¹ para o eletrodo E2,5 no pH 4, 8 e 12; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , E = 0,50 V vs. ECS, irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W) e tempo de experimento de 3 horas.	140
Figura 70: Acompanhamento das fotocorrentes durante a degradação fotoeletrocatalítica do BPA 50 mg L ⁻¹ para o eletrodo E2,5 no pH 4, 8 e 12; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , E = 0,50 V vs. ECS e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	141
Figura 71: (A) Influência do pH na remoção de PPB na degradação fotoeletrocatalítica para o eletrodo de E2,5 sob potencial de 0,5 V vs. ECS, obtidos via análise de HPLC/UV. (B) Cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo no pH 4, 8 e 12. Concentração do PPB 50 mg L ⁻¹ , eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , lâmpada de Hg de 125 W e pH 4, 8 e 12.	143
Figura 72: Porcentagem de mineralização na degradação fotoeletrocatalítica de PPB 50 mg L ⁻¹ para o eletrodo E2,5 no pH 4, 8 e 12; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , E = 0,50 V vs. ECS, irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W) e tempo de experimento de 3 horas.	144
Figura 73: Acompanhamento das fotocorrentes durante a degradação fotoeletrocatalítica do PPB 50 mg L ⁻¹ para o eletrodo E2,5 no pH 4, 8 e 12; eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , E = 0,50 V vs. ECS e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).	145
Figura 74: Consumo energético em função do pH da solução de BPA e PPB para o eletrodo E2,5 durante 3 horas de degradação. Concentração de BPA e PPB 50 mg L ⁻¹ , potencial aplicado de 0,50 V vs. ECS, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.	146
Figura 75: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 0,5 V vs. ECS (FE) para a remoção de BPA (A) e PPB (C) em pH 3 para o eletrodo E2,5 e a respectiva cinética de reação (gráficos (B) e (D)). Os dados foram obtidos via análise de HPLC/UV.	147
Figura 76: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 0,5 V vs. ECS (FE) na mineralização do BPA e PPB para o eletrodo E2,5. Concentração do BPA 50 mg L ⁻¹ , pH 3, eletrólito Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.	148
Figura 77: Imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV para as nanofolhas de titanato – TiNS (a), nanotubos de titanato – TiNT (b) e a visão frontal (c) e transversal (d) dos nanotubos de TiO ₂ – TiO ₂ NT. O inset em (b) mostra os TiNT após tratamento em banho de ultrassom por 3 horas.	152
Figura 78: Espectroscopia Raman para os nanotubos (TiNT) e nanofolhas (TiNS) de titanato. Os picos indicados em asterisco são provenientes do solvente TMAOH ¹¹⁶	154
Figura 79: Imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV para os eletrodos modificados TiNS/TiO ₂ NT-drop (a); TiNS/TiO ₂ NT-EPD (b). Os poros indicados pelas setas nas imagens ampliadas no canto superior direito estão representadas esquematicamente na Figura 81.	155

Figura 80: Imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV para os eletrodos modificados; TiNS/TiO ₂ NT-EPDmod (a) e TiNT/TiO ₂ NT-EPDmod (b). Os poros indicados pelas setas nas imagens ampliadas no canto superior direito estão representadas esquematicamente na Figura 81.	157
Figura 81: Representação esquemática dos poros de nanotubos de TiO ₂ modificados com titanatos utilizando as diferentes metodologias de síntese: TiNS/TiO ₂ NT-drop (a); TiNS/TiO ₂ NT-EPD (b); TiNS/TiO ₂ NT-EPDmod (c) e TiNT/TiO ₂ NT-EPDmod (d).....	158
Figura 82: Imagens de transmissão eletrônica de varredura – MET do eletrodo modificado TiNS/TiO ₂ NT-EPDmod (a) e do nanotubo isolado de TiO ₂ NT (b). As setas indicam as estruturas correspondentes ao TiNS e TiO ₂ NT. A amostra foi obtida pela remoção dos nanotubos de TiO ₂ modificados com TiNS do substrato de Ti metálico seguido pela dispersão em etanol e posterior tratamento em banho de ultrassom.	159
Figura 83: Espectro Raman para os eletrodos de nanotubos de TiO ₂ não modificado e modificados com TiNT e TiNS. O gráfico central representa a ampliação do espectro na região de 147 cm ⁻¹	160
Figura 84: Medidas de ângulo de contato realizadas utilizando água como solvente na superfície dos eletrodos de TiO ₂ NT calcinado e amorfo (a); TiNS/TiO ₂ NT-drop (b); TiNS/TiO ₂ NT-EPDmod (c) e TiNT/TiO ₂ NT-EPDmod (d).....	161
Figura 85: Medidas de voltametria cíclica realizadas para os eletrodos de nanotubos de TiO ₂ NT não modificado e modificados com TiNT/TiNS em eletrólito suporte Na ₂ SO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ , pH 6,5 e velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹	163
Figura 86: Medidas de voltametria cíclica realizadas para os eletrodos de nanotubos de TiO ₂ NT não modificado e modificados com TiNT/TiNS em eletrólito contendo Na ₂ SO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ e azul de metileno 0,1 mol L ⁻¹ , pH 6,5 e velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Representatividade do Brasil no mercado mundial de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (adaptado de ABIHPEC ⁶).....	25
Tabela 2: Estudos envolvendo eletrodeposição de WO ₃ utilizando diferentes precursores e configurações do eletrodo onde SC representa um substrato condutor.	36
Tabela 3: Valores em % do elemento W para os eletrodos de Ew5 a Ew60; onde a área de 6,4 x 6,4 µm corresponde à imagem com magnificação de 50.000 vezes no MEV e a área de 3,2 x 3,2 mm corresponder a magnificação de 10.000 vezes.	63
Tabela 4: Valores estimados da energia de <i>bandgap</i> para os eletrodos de TiO ₂ -NT e modificados com WO ₃	70
Tabela 5: Potenciais de banda plana E _{bp} calculados utilizando os dados gerados pelo tratamento aplicado às curvas de fotocorrentes.	75
Tabela 6: Valores em % elementar de Ti, O e W para os eletrodos de E2,5 à E60 correspondente às imagens com magnificação de 50.000 vezes no MEV equivalentes a área de 6,4x6,4 µm.	119
Tabela 7: Potenciais de banda plana E _{bp} calculados utilizando os dados gerados pelo tratamento aplicado às curvas de fotocorrentes dos eletrodos E2,5 a E60.	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BC: banda de condução

DDB: diamante dopado com boro

BPA: Bisfenol-A

BV: banda de valência

CE: consumo energético

COT: carbono orgânico total

IE: interferente endócrino

DRX: difração de raios-X

E_{bg} : energia de *bandgap*

E_{bp} : potencial de banda plana

E_{cel} : potencial de célula

ECS: eletrodo de calomelano saturado

EDS: energia dispersiva de raios-X

EPA: Environmental Protection Agency

EPD: *electrophoretic deposition*

EPH: eletrodo padrão de hidrogênio

EUA: Estados Unidos da América

$F(R)$: função de Kubelka-Munk

FC: fotocatalise

FE: fotoeletrocatalise

FT: fotólise

HPLC: *High Performance Liquid Chromatography*

j: densidade de corrente

MET: microscopia eletrônica de transmissão

MEV: microscopia eletrônica de varredura

POA : processos oxidativos avançados

PPB: propilparabeno

TiNS: nanofolhas de titanato

TiNT: nanotubos de titanato

TiO₂NT: nanotubos de TiO₂

UV-Vis: ultra violeta – visível

VL: voltametria de varredura linear

Sumário

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 Interferentes endócrinos	22
1.2 Bisfenol-A – BPA.....	23
1.3 Parabenos: Propilparabeno – PPB	25
1.4 Fotoeletrocatalise	27
1.5 Nanotubos de TiO_2	30
1.6 Modificação de eletrodos de TiO_2NT com WO_3 visando aplicações fotoeletrocatalíticas.....	33
1.7 Tratamentos eletroquímicos empregados para a degradação dos interferentes endócrinos bisfenol-A (BPA) e propilparabeno (PPB)	38
1.8 Modificação de nanotubos de TiO_2 utilizando nanoestruturas de titanatos	41
2. OBJETIVOS	45
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
3.1 ELETRODOS APLICADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOELECTROCATALÍTICA DOS COMPOSTOS BISFENOL-A (BPA) E PROPILPARABENO (PPB).....	46
3.1.1 Síntese dos nanotubos de TiO_2 via anodização eletroquímica ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NT}$)	46
3.1.2 Eletrodeposição de WO_3 sobre os eletrodos contendo os nanotubos de TiO_2 ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NT}/\text{WO}_3$).....	47
3.1.3 Eletrodeposição de WO_3 sobre os eletrodos de Ti metálico ($\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$)	48
3.1.4 Caracterização físico-química	48
3.1.5 Caracterização eletroquímica.....	50
3.1.6 Caracterização das lâmpadas pela medida de irradiância espectral	52
3.1.7 Degradação fotoeletrocatalítica dos interferentes endócrinos BPA e PPB	52
3.1.8 Análise de acompanhamento.....	52
3.2 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA INSERÇÃO DE TITANATOS NO INTERIOR DE NANOTUBOS DE TiO_2	53
3.2.1 Síntese dos materiais precursores.....	53
3.2.2 Deposição eletroforética dos titanatos TiNS/TiNT nos eletrodos constituídos de nanotubos de TiO_2	54
3.2.3 Caracterização morfológica-estrutural dos eletrodos de TiO_2NT modificados com titanatos.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE WO_3 SOBRE OS NANOTUBOS DE TiO_2 ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NT}/\text{WO}_3$).....	58

4.1.1	Otimização das condições de síntese para obtenção dos nanotubos de TiO_2 sobre substrato de Ti ($\text{Ti/TiO}_2\text{-NT}$).....	58
4.1.2	Eletrodeposição de WO_3 sobre os nanotubos de TiO_2 ($\text{Ti/TiO}_2\text{-NT/WO}_3$).....	59
4.1.3	Caracterização morfológica-estrutural dos eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT/WO}_3$	60
4.1.4	Caracterização por Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	66
4.1.5	Fotoatividade dos eletrodos de $\text{TiO}_2\text{-NT}$ modificados com WO_3	71
4.1.6	Potencial de banda plana - E_{bp}	75
4.1.7	Avaliação do tempo de resposta dos eletrodos E0, Ew5 e Ew10 submetidos à irradiação.....	76
4.2	DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BISFENOL-A (BPA) E PROPILPARABENO (PPB) UTILIZANDO OS ELETRODOS E0, EW5 E EW10	78
4.2.1	Avaliação das degradações via fotólise e fotocatalise para os compostos bisfenol-A (BPA) e propilparabeno (PPB)	78
4.2.2	Estudo da degradação fotoeletrocatalítica do composto Bisfenol-A (BPA) utilizando os Eletrodos E0, Ew5 e Ew10	82
4.2.2.1	Avaliação do pH na degradação fotoeletrocatalítica do BPA	82
4.2.2.2	Avaliação do potencial aplicado nas degradações fotoeletrocatalíticas do BPA	90
4.2.2.3	Consumo energético para a degradação fotoeletrocatalítica do composto BPA	95
4.2.2.4	Eficiência dos processos fotoeletrocatalíticos e fotocatalíticos para degradação do BPA.....	96
4.2.3	Estudo da degradação fotoeletrocatalítica do composto propilparabeno (PPB) utilizando os Eletrodos E0, Ew5 e Ew10	100
4.2.3.1	Avaliação do pH na degradação fotoeletrocatalítica do PPB	100
4.2.3.2	Avaliação do potencial aplicado nas degradações fotoeletrocatalíticas do PPB	106
4.2.3.3	Consumo energético para a degradação fotoeletrocatalítica do composto PPB	110
4.2.3.4	Eficiência dos processos fotoeletrocatalíticos e fotocatalíticos para degradação do PPB.....	112
4.2.4	Avaliação da estabilidade dos eletrodos E0, Ew5 e Ew10.....	115
4.3	ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE WO_3 SOBRE SUBSTRATO DE TITÂNIO METÁLICO	116
4.3.1	Caracterização morfológica-estrutural dos eletrodos.....	116
4.3.2	Caracterização por Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	124
4.3.3	Fotoatividade dos eletrodos modificados com WO_3 sobre Ti metálico.....	126

4.3.4	Estabilidade dos eletrodos E2,5 e E,5 quanto ao potencial aplicado e valores de pH	131
4.4	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BISFENOL-A (BPA) E PROPILPARABENO (PPB) UTILIZANDO ELETRODOS Ti/TiO ₂ /WO ₃	135
4.4.1	Avaliação das degradações via fotólise e fotocatalise para os compostos bisfenol-A (BPA) e propilparabeno (PPB)	135
4.4.2	Estudo da degradação fotoeletrocatalítica do composto bisfenol – A (BPA) utilizando o eletrodo E2,5	138
4.4.3	Estudo da degradação fotoeletrocatalítica do composto propilparabeno (PPB) utilizando o eletrodo E2,5	142
4.4.4	Consumo Energético para a degradação fotoeletrocatalítica dos compostos BPA e PPB	145
4.4.5	Eficiência dos processos fotoeletrocatalíticos e fotocatalíticos utilizando os eletrodos de Ti/TiO ₂ /WO ₃ para degradação das moléculas BPA e PPB	146
4.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA OS PROCESSOS ENVOLVENDO OS ELETRODOS DE Ti/TiO ₂ -NT/WO ₃ E Ti/TiO ₂ /WO ₃ NA DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BPA E PPB.	148
4.6	DESENVOLVIMENTO DE NOVA METODOLOGIA PARA INSERÇÃO DE TITANATOS NO INTERIOR DE NANOTUBOS DE TiO ₂ (TiO ₂ NT)	151
4.6.1	Caracterização morfológica estrutural dos materiais sintetizados	151
4.6.2	Caracterização eletroquímica	162
5.	CONCLUSÕES	166
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	169
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170
8.	ANEXO	183

1. INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental.¹ De modo geral, este controle ainda é insuficiente e a ausência de tratamentos adequados, bem como a descarga de resíduos é uma realidade.

Nesse contexto, a presença de poluentes industriais em ambientes aquáticos demanda atenção, pois muitos interagem negativamente com organismos animais.² Determinados poluentes podem afetar glândulas responsáveis pela síntese e excreção de hormônios responsáveis pela homeostase, reprodução e processo de desenvolvimento. Chamados de interferentes endócrinos – IE – estas substâncias são uma classe de compostos que causam efeitos adversos à saúde de um indivíduo, afetando o sistema endócrino.² Os efeitos incluem uma variedade de problemas reprodutivos, alterações na razão machos/fêmeas, perda de fetos, problemas de menstruação, mudanças nos níveis hormonais, problemas comportamentais e cerebrais, funções imunitárias afetadas e vários tipos de câncer.³

Em consequência das implicações citadas, muitos desses compostos tiveram o uso proibido na indústria ou não são mais utilizados, entretanto alguns ainda são encontrados em formulações de produtos industriais.⁴ Dentre os compostos classificados como IE destacam-se as seguintes classes: bisfenóis, alquilfenóis, ftalatos, organoclorados, parabenos, fitoestrogênios e estrogênios.³

Um número considerável desses compostos é descartado no ambiente por meio de efluentes industriais contaminados e sem tratamento. Muitos são bioacumulativos e de difícil degradação, colaborando para a dispersão e contaminação, afetando a fauna e flora, e principalmente ecossistemas aquáticos.³ Logo, ações devem ser realizadas a fim de tratar efluentes industriais e/ou diminuir os níveis de contaminantes presentes a concentrações aceitáveis. Racionalizando também o uso e reuso da água envolvida, aspecto este importante, uma vez que esse recurso natural está se tornando cada vez mais escasso em nossa sociedade.

1.1 Interferentes endócrinos

Seres humanos e animais possuem um sistema denominado endócrino o qual é responsável pelo controle e regulação de funções como o crescimento de tecidos, equilíbrio hídrico do corpo, reprodução e metabolismo de carboidratos. Este sistema apresenta glândulas que secretam hormônios lançados no organismo gerando o estímulo ou inibição de funções metabólicas.^{3,5}

O equilíbrio do sistema endócrino pode ser alterado pela ação dos interferentes endócrinos – IE. Segundo a EPA (*“Environmental Protection Agency”*), interferente endócrino é definido como um “agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural no corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos”.⁶ Em consequência da desregulação, efeitos adversos à saúde podem ocorrer, como por exemplo, problemas no desenvolvimento embrionário e fetal, redução na quantidade de esperma, aumento da incidência de câncer de mama, testículo e próstata e a endometriose.⁷

As substâncias classificadas como IE abrangem diversos micropoluentes encontrados no ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a mg L^{-1} . Incluem-se nesta categoria hormônios sintéticos e naturais, substâncias naturais e uma grande quantidade de substâncias orgânicas sintéticas.⁷ Na agricultura, diversos agrotóxicos podem apresentar efeito secundário como IE podendo contaminar posteriormente alimentos e corpos hídricos. Na atividade industrial, compostos químicos que exibem características químicas relevantes (surfactantes, resinas, detergentes, aditivos e monômeros), também podem apresentar como desvantagem a ação de interferência endócrina.

Dentre os compostos utilizados em processos industriais e que apresentam classificação como IE destacam-se duas classes devido ao seu uso intenso e diversificação na aplicação de produtos. A primeira é a classe dos bisfenóis, onde o composto bisfenol-A apresenta papel importante em muito produtos⁸ e a segunda dos parabenos⁹, em que o composto propilparabeno se sobressai devido a sua ampla aplicação. A seguir são apresentadas algumas características a respeito destas duas moléculas.

1.2 Bisfenol-A – BPA

O bisfenol-A (BPA) ou 4,4-dihidroxi-2,2-difenilpropano ($C_{15}H_{16}O_2$) (Figura 1) é um composto químico muito utilizado na indústria química e confere a materiais plásticos elevada resistência, estabilidade e flexibilidade. Com essas características, o BPA é encontrado em uma ampla gama de produtos como plásticos de embalagens de bebidas e alimentos, em mamadeiras, tampas de latas, revestimentos de alimentos enlatados, tubulações de abastecimentos de águas, dentre outros.^{10,11}

Figura 1: Estrutura molecular do interferente endócrino bisfenol A, fórmula química $C_{15}H_{16}O_2$ e massa molar de $228,29 \text{ g mol}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Devido à grande diversidade nas aplicações, este composto apresenta considerável consumo no setor industrial. O BPA é o bisfenol mais empregado na indústria com uma produção anual média de cerca de 3,8 milhões de toneladas.¹² Somente na Europa Ocidental, a produção anual de BPA para resinas epóxi é de aproximadamente 240 mil toneladas.¹¹ Nesse contexto, o BPA acaba sendo um dos produtos químicos mais utilizados no mundo.

Entretanto, alguns segmentos industriais têm diminuído o consumo de BPA após estudos revelarem que o mesmo pode exibir atividade como interferente endócrino. De acordo com alguns estudos¹³, o BPA estimula respostas celulares em concentrações muito baixas. As atividades biológicas em experimentos mostraram os seguintes efeitos endócrinos: diminuição da produção de esperma, simulação da liberação de prolactina, promoção da proliferação de células de uma linha celular do cancro de mama, alterações no aparecimento de maturidade sexual em fêmeas, mudanças no desenvolvimento de órgãos sexuais masculinos.^{14,15}

Diante desses aspectos, diversos trabalhos têm avaliados os efeitos da interação do BPA em organismos animais. No estudo realizado por Tiwari D. *et al.* em mamíferos de

pequeno porte (camundongos), o BPA causou alterações no aparelho reprodutor, afetando a fertilidade e reprodução dos animais.¹⁶ Para Acevedo N. *et al.* o estudo com BPA mostrou um potencial risco de atividade carcinogênica em culturas de células mamárias.¹⁷ A pesquisa dirigida por Ng H. W. *et al.* revelou que o BPA mostrou intensa atividade estrogênica em glândulas mamárias e mucosas nasais.¹⁸

Em consequência das comprovações da atividade endócrina (IE) do BPA, desde 2011 a União Europeia e os EUA proibiram o uso em mamadeiras e copos descartáveis, uma vez que o BPA poderia causar efeitos na regulação do metabolismo humano. Visando também a segurança de outros produtos, a União Europeia estabeleceu um limite de migração específica (LME) em alimentos e embalagens de 3 mg kg^{-1} de BPA, definindo que a ingestão diária tolerável (TDI) seja de no máximo $50 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ peso corporal.¹⁴

No Brasil, as restrições para o BPA são as mesmas estabelecidas pela União Europeia e, em 2011, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA também proibiu a comercialização e produção de mamadeiras e artigos similares que contenham BPA em sua composição.¹⁹ Entretanto, ainda hoje muitos produtos apresentam BPA em sua fórmula.

Quanto à contaminação, o BPA pode ser liberado através de diferentes meios. Por meio da atmosfera, estima-se mais de 100 toneladas desse composto foram liberadas somente em 2007.²⁰ Em corpos aquáticos, a elevada solubilidade do BPA ($120 - 300 \text{ mg L}^{-1}$) acaba colaborando para as contaminações. Em águas superficiais e amostras de sedimentos de três diferentes rios da China foram encontradas concentrações de BPA e outros bisfenóis próximos a 4 mg L^{-1} .²¹ Na França, um estudo realizado por Colin A. *et al.* revelou que em torno de 20 % das bacias do país utilizadas como fonte de água para consumo humano apresentavam algum grau de contaminação com BPA.²² Nos EUA, em estações de tratamento de água residuais detectou-se o BPA e outros bisfenóis em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a mg L^{-1} .²³ No Brasil também há relatos de contaminação por BPA, no estado de São Paulo, por exemplo, foram encontrados níveis entre 25 e 84 ng L^{-1} no rio Atibaia.²⁴

Portanto, o BPA pode ser facilmente encontrado em ambientes aquáticos como consequência direta da descarga de efluentes industriais e de estações de tratamento de água e esgoto. Essa problemática mostra a necessidade de se empregar tecnologias que sejam eficientes na remoção do BPA, diminuindo os riscos quanto à exposição e consequentemente a saúde.

1.3 Parabenos: Propilparabeno – PPB

Na indústria cosmética e farmacêutica a maioria dos produtos de higiene pessoal (desodorantes, loções e cremes) apresenta algum composto da classe dos parabenos em sua composição química, cuja função principal é evitar a contaminação microbiana, além de evitar a degradação do ingrediente ativo. Dados relativos ao consumo pelas indústrias são incompletos, contudo é possível notar a representatividade dos mesmos ao avaliar alguns trabalhos. Um dos primeiros estudos envolvendo detecção de parabenos em produtos industrializados foi realizado por Elder R. L., que revelou que cerca de 12.300 fórmulas cosméticas analisadas apresentavam quantidades apreciáveis de parabenos na composição.²⁵ Em outro estudo semelhante Rastogi *et al.*, mostrou-se que em cerca de 200 produtos farmacêuticos analisados, mais de 70 % apresentavam parabenos em sua fórmula.²⁶

Nesse cenário, o Brasil apresenta-se em destaque, pois o país é um dos maiores mercados mundiais de consumo em produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. Segundo dados do Euromonitor²⁷, o Brasil ocupa a terceira posição com relação ao consumo de produtos cosméticos (Tabela 1). Sendo o primeiro mercado em perfumaria e desodorantes; segundo em produtos para cabelos e higiene oral; quarto em depilatórios e quinto em produtos para pele.²⁷

Tabela 1: Representatividade do Brasil no mercado mundial de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (adaptado de ABIHPEC⁶).

Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos		2010	2011	Crescimento %	Participação %
		US\$ Milhões (preço ao consumidor)	US\$ Milhões (preço ao consumidor)		
	Mundo	387.727,1	425.866,5	9,8	
1	Estados Unidos	60.744,0	63.086,4	3,9	14,8
2	Japão	43.381,7	47.267,7	9,0	11,1
3	Brasil	36.186,9	43.028,5	18,9	10,1
4	China	23.879,4	27.704,3	16,0	6,5
5	Alemanha	17.730,3	19.419,9	9,5	4,6
6	França	16.079,1	17.294,7	7,6	4,1

Fonte: Adaptado da referência 6.

Dentre os compostos da classe dos parabenos empregados nesse segmento, o propilparabeno (PPB) (Figura 2) requer especial atenção, pois além de ser utilizado em diversas formulações o mesmo apresenta elevada solubilidade em água (400 mg L⁻¹ a 25 °C).⁴

No entanto, o PPB destaca-se principalmente no tocante à exposição, uma vez que pode causar efeitos tóxicos ao organismo, ainda que utilizado em baixas concentrações. Estudos apontam que o contato a longo prazo pode ocasionar acúmulo no organismo, aumentando a incidência de câncer, como de mama e testículo, sendo uma ameaça à saúde humana.²⁸

Figura 2: Estrutura molecular do interferente endócrino propilparabeno – PPB, fórmula química $C_{10}H_{12}O_3$ e massa molar de $180,18 \text{ g mol}^{-1}$.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A União Europeia restringiu o uso de parabenos em produtos cosméticos a uma concentração máxima de 0,4 % (m/m) para cada espécie de parabeno e 0,8 % (m/m) para espécies de parabenos combinadas.²⁹ O uso do PPB é liberado na União Europeia e Estados Unidos, entretanto, apresenta restrições para aplicação em produtos.²⁹ No Brasil, o órgão responsável pela regulação de produtos cosméticos, a ANVISA, estabelece que, através da RDC nº 8 de 20/02/2008, o PPB é proibido em conservantes alimentícios e, em produtos cosméticos apresente uma concentração máxima de 300 mg kg^{-1} .³⁰

Devido às aplicações, esses compostos podem ser encontrados em descartes de efluentes industriais,⁴ decorrentes de processos de operações, produção e limpezas de equipamentos, tais como: áreas de fabricação e produção, e mistura em tanques e reatores. Nesse contexto, muitos trabalhos têm investigado a ocorrência e o destino dos mesmos em estações de tratamento de esgotos e águas superficiais. No Canadá foram detectados em efluentes industriais concentrações superiores a $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de PPB e metilparabeno, respectivamente.³¹ Na Espanha, concentrações próximas a $1,22 \mu\text{g mL}^{-1}$ de PPB e $2,92 \mu\text{g mL}^{-1}$ de metilparabeno foram encontradas em amostras de água e esgoto bruto.³² Também na Espanha, de 19 estações de tratamentos de água avaliadas, detectou-se o composto PPB em níveis próximos a $44,1 \text{ ng g}^{-1}$ em massa seca em pelo menos 14 estações.³³ Em sedimentos coletados a partir de diferentes locais dos EUA, Japão e Coreia do Sul foram detectados concentrações de PPB na ordem de 0,08 a $2,1 \text{ ng g}^{-1}$ em massa seca.³⁴

Desse modo, a presença dos interferentes endócrinos BPA e PPB em estações de esgoto e fontes de água potável é uma realidade e demonstra a necessidade de tratamento. Atualmente, os tratamentos convencionais são os mais empregados em que destacam-se os processos de coagulação, decantação, precipitação, floculação, sedimentação, filtração, ultrafiltração e osmose reversa.^{35–37} Grande parte deles apresenta limitações quanto à sustentabilidade ambiental, pois o processo é baseado apenas na transferência de fase dos contaminantes, sem deixá-los inertes ou ainda, gerando compostos que sejam mais tóxicos. Além disso tais tratamentos são muitas vezes incapazes de eliminar completamente os compostos recalcitrantes, como no caso dos IE.

Uma alternativa tecnológica aos processos tradicionais são os processos oxidativos avançados (POA) os quais podem degradar compostos orgânicos de diferentes classes indiferente da persistência e presença de outras substâncias. A etapa fundamental desse tipo de tratamento é produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que possibilita a completa mineralização de poluentes orgânicos aquosos devido ao seu elevado poder oxidante (2,8 V vs EPH - eletrodo padrão de hidrogênio) e tempo de meia vida curto.^{38–40}

Dentre os diferentes tipos de POA, os métodos fotoeletrocatalíticos têm se mostrado promissores devido à sinergia entre os processos fotocatalíticos e eletroquímicos.⁴¹ O grande diferencial desses processos é a cinética de reação, a qual apresenta mecanismos de oxidação semelhantes aos processos fotocatalíticos. Neste caso, a principal vantagem é o aumento considerável na eficiência devido à aplicação de um potencial externo ao fotoanodo, podendo oxidar completamente a molécula alvo, levando a formação de CO_2 , H_2O e íons inorgânicos.⁴¹

1.4 Fotoeletrocatalise

A fotoeletrocatalise é um processo baseado na absorção de radiação eletromagnética (artificial ou natural) na superfície de um eletrodo semicondutor acompanhado da aplicação de um potencial externo ou corrente elétrica. Semicondutores do tipo-n apresentam duas regiões energéticas distintas, a banda de valência (BV) de mais baixa energia e a banda de condução (BC) de mais alta energia. A região entre elas é chamada de *bandgap* - E_{bg} , e uma absorção de fótons com energia maior do que a do *bandgap* promove a excitação do elétron da BV para a BC. A promoção de elétrons com a concomitante geração de buracos (h^+) na BV

pode fornecer potenciais suficientemente positivos para a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir da oxidação de moléculas como H_2O ou OH^- , adsorvidas no semicondutor, ou ainda a oxidação de moléculas orgânicas dissolvidas.^{39,40,42} As reações referentes a excitação fotocatalítica utilizando o TiO_2 como semicondutor são apresentadas nas equações 1 a 4.⁴⁰

Etapa 1: Excitação do semicondutor

Etapa 2: Geração de radicais $\cdot\text{OH}$

Etapa 3: Recombinação do par elétron/lacuna

Quando são aplicados um potencial (acima do potencial de banda plana (E_{bp}) do semicondutor) e irradiação (acima da energia de *bandgap*) adequados ao eletrodo semicondutor haverá o aparecimento de uma fotocorrente anódica, como observado na Figura 3 (B). O campo elétrico gerado nesta camada acaba separando a região em duas cargas elétricas distintas gerando o par elétron/buraco; os elétrons movem-se em direção ao seio do semicondutor e o buraco migra em direção à superfície do semicondutor, Figura 3 (A).^{43–45} O valor da fotocorrente está relacionado com o fluxo de elétrons redirecionados para o contra eletrodo e os buracos que chegam à superfície do semicondutor. A eficiência da fotoeletrocatalise dependerá da competição entre a retirada do elétron da superfície do semicondutor e a recombinação do par elétron/buraco, resultando na liberação de calor.⁴⁰ Na ausência de uma irradiação externa, a aplicação de um potencial externo positivo e maior que o potencial de banda plana (E_{bp}) no fotoanodo gera uma corrente muito baixa.

Figura 3: (A) esquema da geração de fotocorrente, quando $E > E_{bp}$, os buracos gerados movem-se para a superfície e oxidam moléculas redutoras – RED, onde E_c é a energia da banda de condução e E_v a energia da banda de valência. (B) voltamograma no escuro (linha tracejada) e na presença de luz (linha vermelha) para o semiconductor do tipo- n .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os buracos possuem potencial de oxidação aproximadamente equivalente ao potencial da banda de valência (BV) e são capazes de oxidar uma molécula cujo potencial seja mais negativo do que o potencial da BV. Em materiais onde o *bandgap* é maior, como o TiO_2 , a própria H_2O pode ser oxidada, gerando radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$. Posteriormente esses radicais formados podem oxidar os compostos orgânicos em solução. Os elétrons na banda de condução (BC) fluem através de um circuito externo para outro eletrodo onde a redução ocorre (Figura 3(A)).^{43–45}

A forma do voltamograma da fotocorrente depende da distribuição de energia dos fótons incidentes, do coeficiente de absorção do semiconductor, do valor do *bandgap* e ainda da taxa de recombinação. À medida que o potencial aplicado aproxima-se do potencial de banda plana a espessura da camada carregada diminui, Figura 3 (B). Além disso, a taxa de recombinação aumenta, pois, os buracos já não estão mais sendo separados pelo campo elétrico. A fotocorrente cai drasticamente e junta-se com a corrente no escuro próximo ao potencial de banda plana.^{43–45} Nenhuma fotocorrente ocorre no E_{bp} , pois o campo elétrico necessário para separar o par elétron-buraco é ausente. Por isso E_{bp} pode ser considerado o potencial onde inicia-se a fotocorrente.^{44,45}

O TiO_2 é o semiconductor mais estudado em processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos e destaca-se por apresentar características relevantes como baixa solubilidade em água, baixa toxicidade, diversidade de síntese, potencial redox adequado para

catalisar diversas reações, estabilidade química e fotoquímica e resistência à corrosão em ampla faixa de pH.^{46,47} Esses atributos permitem seu emprego em diversos sistemas heterogêneos de degradação.

A atividade fotoeletrocatalítica do TiO_2 é dependente ainda da estrutura cristalina e morfologia, além de defeitos e impurezas existentes na superfície o que influenciam nas adsorções superficiais, recombinação de cargas fotogeradas, transferência de cargas e ainda transporte de compostos para a superfície do semicondutor.⁴¹ Nesse sentido, as sínteses utilizadas para obtenção do TiO_2 são de fundamental importância. Além disso, o substrato onde o TiO_2 é crescido ou depositado também requer atenção, uma vez que este necessita ser condutor. O método de síntese empregado no preparo dos fotoanodos de TiO_2 pode ser determinante na obtenção de materiais com diferentes morfologias. Tais aspectos, por sua vez, influenciam significativamente na geração de radicais $\cdot\text{OH}$ e, conseqüentemente nas atividades fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas.⁴¹ Dentre as diferentes morfologias, o TiO_2 estruturado na forma de nanotubos tem despertado interesse nos últimos anos devido às suas propriedades particulares.

1.5 Nanotubos de TiO_2 – TiO_2NT

Os nanotubos de TiO_2 são constituídos de longos cilindros com uma cavidade oca, exibem estruturas precisas e parâmetros controlados de poros e paredes. Tais aspectos conferem melhoras na absorção e propagação da irradiação o que aumenta a eficiência fotoeletrocatalítica. Além disso, favorecem o correto direcionamento dos elétrons pela percolação através da transferência entre as interfaces.^{46,48,49} A estabilidade é outra vantagem, podendo ser reutilizados após vários ciclos sem que ocorra perda significativa na atividade fotoquímica.⁴⁶

Dentre os diferentes tipos de síntese, destaca-se anodização eletroquímica devido a obtenção de nanotubos de TiO_2 com estruturas regulares. A síntese é relativamente simples e gera morfologias altamente organizadas e ordenadas.⁵⁰ Na Figura 4 encontra-se uma representação para a formação dos nanotubos de TiO_2 via anodização eletroquímica.⁴⁹

Figura 4: (a) substrato antes da polarização, (b) imediatamente após a polarização, com a formação de uma barreira de óxido, (c) oxidação química, e lenta dissolução do óxido formado, (d) formação de uma camada de óxido e início da formação dos nanotubos e (e) dissolução do óxido para o crescimento favorável dos nanotubos.

Fonte: adaptado de Kang et al. ⁴⁹.

A aplicação de um potencial anódico sob o substrato de Ti metálico (Figura 4 (a)), o qual é imerso em eletrólito contendo um contra eletrodo, gera a ionização do substrato de Ti e, pelo movimento de O^{2-} e Ti^{4+} , ocorre o crescimento anódico de óxidos de titânio na superfície, Figura 4 (b). Como resultado, ocorre a formação de um filme compacto de óxido (Equação 5).^{50,51}

O crescimento da camada compacta de óxido ocasiona, posteriormente, a diminuição da força do campo elétrico, o que influencia a espessura da camada. A migração de Ti^{4+} para a interface óxido/eletrólito forma hidróxidos no substrato tornando a camada pouca aderente e porosa. Como alternativa para evitar essa condição são utilizados íons fluoreto no eletrólito suporte, causando a degeneração da camada compacta de óxido a partir da formação do complexo $[TiF_6]^{2-}$ (Equação 6 e Figura 4 (c)).⁵⁰⁻⁵²

Esse efeito é conseguido devido ao pequeno raio iônico do íon fluoreto, penetrando facilmente na camada de TiO_2 , onde é transportado para o interior do óxido através do campo elétrico. Dessa forma, a dissolução da camada de barreira pelo F^- acaba gerando vários pontos de ataques na superfície (Figura 4 (d)). Cada ponto de ataque pode ser considerado uma fonte de corrente, que posteriormente acabará gerando as cavidades dos nanotubos (Figura 4 (e)).

A complexação promovida previne a precipitação do hidróxido e possibilita que os íons Ti^{4+} cheguem a interface óxido/eletrólito, ocorrendo a solvatação do $[\text{TiF}_6]^{2-}$. O controle de alguns parâmetros envolvidos na síntese dos nanotubos são de extrema importância, como corrente ou potencial aplicado, temperatura e tempo de anodização, pois ajudam na obtenção de tubos com morfologias precisas e organizadas. No entanto, mesmo com a otimização de condições de síntese o semicondutor TiO_2 ainda apresenta como desvantagem a baixa absorção na região visível do espectro eletromagnético (apenas 7% da energia solar é absorvida). Diversas estratégias têm sido propostas a fim de aumentar a eficiência de eletrodos constituídos de nanotubos de TiO_2 .^{53–56} A incorporação de óxidos metálicos, por exemplo, por meio de dopagens, co-dopagens ou ainda formação de bicomponentes são de grande interesse. Óxidos como WO_3 ⁵⁷, V_2O_5 ⁵³, ZnO ⁵⁸ e Cu_2O ⁵⁹ apresentam energias de *bandgap* relativamente próximas ao do TiO_2 . Como consequência, pode ocorrer o acoplamento das bandas dos mesmos com o TiO_2 ocasionando a diminuição da recombinação das cargas elétron/buraco. Outra vantagem é a redução no valor da energia de *bandgap* melhorando a absorção do material na região visível do espectro.⁶⁰ Neste caso, a escolha do material que compõe o fotoanodo apresenta um papel fundamental na eficiência, justificando, portanto, o estudo da modificação desse tipo de material. O WO_3 se sobressai por apresentar uma baixa energia de *bandgap* se comparada ao TiO_2 e por ter a capacidade de absorver irradiação numa faixa maior na região visível do espectro; essas propriedades justificam sua conjugação com semicondutores de TiO_2 para aplicação em sistemas fotoeletroquímicos.

1.6 Modificação de eletrodos de TiO₂NT com WO₃ visando aplicações fotoeletrocatalíticas

A atividade de semicondutores TiO₂/WO₃ é influenciada por diferentes variáveis, tais como a configuração do eletrodo e a quantidade de óxido WO₃ depositada, entre outras. A configuração do eletrodo adotada neste trabalho foi Ti/TiO₂-NT/WO₃/eletrólito, ou seja, ocorre primeiramente a síntese dos nanotubos de TiO₂ e posterior deposição do WO₃. A disposição dos óxidos no eletrodo pode influenciar a transferência eletrônica entre os semicondutores TiO₂ e WO₃. Idealmente, espera-se que os elétrons sejam orientados do TiO₂ para o WO₃, gerando buracos que, direcionados para a superfície do eletrodo, oxidem a água originando os radicais hidroxila. A quantidade de WO₃ também pode interferir na atividade do eletrodo, pois uma quantidade de WO₃ em excesso pode reduzir a fotocorrente gerando um centro de recombinação de cargas elétron/buraco.⁶¹

O mecanismo ideal de transferência de carga TiO₂–WO₃ ocorre de tal forma que o W⁶⁺ trapeia os elétrons do TiO₂ durante o processo de excitação, reduzindo para W⁵⁺. Posteriormente, o oxigênio presente no sistema converte o W⁵⁺ para W⁶⁺. As reações subsequentes geram a separação das cargas elétron/buraco e a formação dos radicais hidroxila na superfície conforme mostrado nas equações a seguir.⁶²

Excitação eletrônica TiO₂-WO₃

Reações envolvendo o elétron

Reações envolvendo o buraco

A literatura contempla diversos estudos sobre a deposição de WO₃ via eletroquímica, os filmes são comumente preparados via eletrodeposição catódica utilizando diferentes substratos e precursores de tungstênio. Autores como Tacconi N. R.⁶³, Rajeswhar K.⁶³ e

Georgieva J.⁶⁴ apresentam estudos interessantes na área de eletroquímica no tocante a eletrodeposição de WO_3 em anodos de TiO_2 . Segundo os mesmos, a formação do bicomponente TiO_2/WO_3 resulta em características singulares como o acoplamento das bandas de ambos semicondutores, levando a diminuição da recombinação das cargas elétron/buraco. Como consequência, espera-se um aumento na fotocorrente.

Na Figura 5 encontra-se um esquema de interação entre as BV e BC dos semicondutores exemplificando a possível interação existente. Na junção ideal, há uma maior organização e interconectividade dos semicondutores favorecendo a transferência eletrônica e gerando possivelmente uma maior eficiência fotocatalítica dependendo da fonte de radiação.⁶⁵

Figura 5: Diagrama de bandas energia para os semicondutores WO_3 e TiO_2 em contato, mostrando as correspondentes BV e BC, bem como a transferência de buracos e elétrons, com radiação ultravioleta (A) e visível (B).

Fonte: Adaptado da referência ⁶⁵.

Para Georgieva *et al.*,⁶¹ o TiO_2 pode gerar um acoplamento com semicondutores que apresentam níveis energéticos mais baixos da BV e BC, como o WO_3 , isso levaria a uma transferência das cargas elétron/buraco em sentidos opostos para os dois semicondutores, o que reduziria a recombinação das espécies foto geradas, como representado na Figura 5. No caso da utilização de uma fonte de irradiação na região visível ocorreria a excitação principalmente o WO_3 enquanto que uma fonte de luz UV excitaria tanto o TiO_2 como o WO_3 .

O WO_3 pode ser eletrodepositado utilizando na maioria dos casos o precursor $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$, o qual é gerado em solução a partir do precursor WO_4^{2-} e agentes oxidantes. A reação catódica envolve a redução do $\text{W}_2\text{O}_{11}^{2-}$ para WO_3 de acordo com as seguintes equações:⁶¹

Na Tabela 2 é apresentado um quadro resumido de alguns estudos para eletrodeposição de WO_3 . Pode-se observar que há uma variação quanto às metodologias, envolvendo procedimentos como cronoamperometria e cronopotenciometria.

Tabela 2: Estudos envolvendo eletrodeposição de WO₃ utilizando diferentes precursores e configurações do eletrodo onde SC representa um substrato condutor.

Configuração do eletrodo	Condições experimentais	Resultados	Autores
SC/WO ₃ /TiO ₂ /eletrólito	- Na ₂ WO ₄ 0,025 M e H ₂ O ₂ 0,03 M e pH 1,4 - aplicação de 1,0 V por 30 min	- melhora significativa na fotoatividade comparado ao TiO ₂ não modificado	Jenia Georgieva ⁶¹
SC/WO ₃ /eletrólito	- pH 1,5 contendo Na ₂ WO ₄ , H ₂ O ₂ e H ₂ SO ₄ - aplicação de 1,6 V por 30 minutos	- melhora na condição para deposição de filme de WO ₃	Yih-Min Yeh, Hsiang Chen ⁶⁶
Ti/WO ₃ /CuO/eletrólito	- Na ₂ WO ₄ 0,013 M e H ₂ O ₂ 0,03 M, pH 1,4 (HNO ₃) - aplicação de 5 mA cm ⁻² por 30 min	- a configuração WO ₃ /CuO revelou melhor fotoatividade e degradação do corante comparado aos eletrodos WO ₃ ou CuO	Shouqiang Wei, Yuyan Ma ⁵⁹
SC/WO ₃ /eletrólito	- Na ₂ WO ₄ 0,5 M e pH 7 - aplicação de 200 µA cm ⁻²	- estudo da deposição e caracterização do WO ₃	Lianyong Su, Lingang Zhang ⁶⁷
SC/TiO ₂ /WO ₃ /eletrólito	- Na ₂ SO ₄ 0,1 M e Na ₂ WO ₄ 0,03 M - cronoamperometria pulsada: potencial de 1,0 V/10 s subsequente -3,0 V/20 s, duração de 10 minutos	- melhora na fotoatividade e degradação do composto orgânico	YanJun Xin, Mengchun Gao ⁶⁸
SC/WO ₃ /eletrólito	- W metálico 60 mM, H ₂ O ₂ 30 % - aplicação de 0,45 V por 30 minutos	- melhoras na fotoatividade do material	Jin Luo, Maria Hepel ⁶⁹
SC/WO ₃ /TiO ₂ /eletrólito	- Na ₂ WO ₄ 25 mM, 0,075 % H ₂ O e pH 1,4 (HNO ₃) - aplicação de 0,45V por 25 minutos	- melhora na fotoatividade quando comparado com TiO ₂ não modificado	Norma R. de Tacconi ⁷⁰
Ti/TiO ₂ /WO ₃	-W metálico dissolvido em H ₂ O ₂ (30V) - aplicação de -0,45 V por 45 minutos	- melhoras na absorção da região do visível, na fotoatividade e na degradação	M. V. B. Zanoni ⁷¹

A literatura tem reportado nos últimos anos diversas aplicações fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas para sistemas utilizando semicondutores de TiO_2 modificados com WO_3 . De maneira geral, a utilização dos semicondutores combinados melhora a eficiência de degradação devido a boa sinergia entre os materiais. No entanto, a grande maioria dos trabalhos não avalia a proporção entre os dois semicondutores, variável esta que pode influenciar significativamente a atividades dos eletrodos.

Zhang M. *et al.* produziram a heterojunção TiO_2/WO_3 via deposição em fase líquida utilizando ITO como substrato condutor. A junção dos dois materiais revelou uma melhora significativa nos valores de fotocorrente e na absorção na região visível comparado aos materiais de WO_3 e TiO_2 sintetizados separadamente. A degradação fotoeletrocatalítica dos compostos rodamina-B e 4-clorofenol mostrou-se promissora, sendo altamente estável mesmo após 5 ciclos de degradação (4 horas/ciclo).⁷²

Alguns trabalhos também têm mostrado bons resultados realizando a modificação de matrizes de nanotubos de TiO_2 com WO_3 . Momeni M.M *et al.* realizaram a síntese de TiO_2NT e modificação com o óxido WO_3 e Co via anodização de substrato de Ti metálico e deposição fotoassistida, respectivamente. A modificação da matriz de nanotubos de TiO_2 com WO_3 revelou uma melhora na atividade fotoeletrocatalítica com redução na energia de *bandgap* e aumento na eficiência de degradação do corante azul de metileno e elevada estabilidade dos eletrodos.⁷³

Zhong *et al.* sintetizaram nanotubos de TiO_2 via anodização utilizando uma tela de Ti metálico como substrato e posteriormente modificaram com WO_3 via eletrodeposição. Como resultado, obteve-se um aumento da absorção na região visível do espectro e uma boa eficiência de degradação, removendo 73 % do corante azul de metileno (10 mg L^{-1}) em 120 minutos de experimento. Segundo os autores a maior porosidade do material facilitou a difusão e transporte do composto aumentando a eficiência de degradação.⁷⁴

Li T. *et al.* sintetizaram nanotubos de TiO_2 via anodização e posteriormente depositaram WO_3 na superfície via sol-gel utilizando Na_2WO_4 como precursor. O material acabou revelando um aumento significativo de absorção no espectro UV-Vis o que refletiu maior eficiência de degradação fotoeletrocatalítica para degradação do composto hidroquinona.⁷⁵

Qu X. *et al.* sintetizaram nanotubos de TiO_2 via sol-gel e modificaram a sua superfície com WO_3 utilizando a mesma técnica. Os eletrodos apresentaram uma atividade fotocatalítica maior se comparada aos nanotubos de TiO_2 não modificados, conseguindo uma boa taxa de degradação para o composto alaranjado de metila em 3 horas de tratamento o que foi atribuído à maior eficiência de separação de cargas.⁷⁶

Para Wang G. *et al.* a síntese dos nanotubos de TiO_2 e modificação com WO_3 foi realizada via anodização e eletrodeposição, respectivamente. Para os autores a decoração dos nanotubos com WO_3 reduziu a recombinação das cargas aumentando o tempo de meia vida dos buracos fotogerados o que melhorou a atividade fotoeletrocatalítica do eletrodo para a degradação do composto ftalato de dimetila.⁷⁷

Deve-se ressaltar que para os trabalhos utilizando nanotubos de TiO_2 , anteriormente reportados, apresentaram melhoras nas propriedades também devido ao aumento na área superficial do eletrodo. Para todos os casos, os poros dos nanotubos encontram-se descobertos, ou seja, tanto o TiO_2 como WO_3 encontram-se em contato com o eletrólito e a fonte de irradiação, esta característica pode influenciar o direcionamento de cargas fotogeradas e o ponto isoelétrico dos eletrodos.

1.7 Tratamentos eletroquímicos empregados para a degradação dos interferentes endócrinos bisfenol-A (BPA) e propilparabeno (PPB)

O PPB e o BPA são reportados em vários trabalhos envolvendo tratamentos de água e efluentes industriais, contudo, não há consenso entre qual tratamento seja mais eficaz para remoção dos mesmos. As eficiências variam entre 30% e 99%, o que mostra que nenhum método é efetivo na completa remoção dos compostos. A variação ocorre devido à diversidade de tratamentos, dependendo do tipo de técnica e objetivo desejado (transferência de fase, degradação ou mineralização).

As variáveis comumente estudadas em processos fotoeletrocatalíticos são: fonte de radiação, tipo de eletrodo, concentração e pH da solução, potencial aplicado (ou corrente) e tempo de experimento; tais variáveis apresentam grande influência sobre o sistema. Diante desses aspectos, a seguir são reportados alguns trabalhos envolvendo degradações eletroquímicas e fotocatalíticas para os compostos BPA e PPB.

Tanaka *et al.* realizaram degradações do BPA utilizando eletrodos de platina revestida com titânio (Pt/Ti) e eletrodos revestidos com dióxido de estanho (SnO₂/Ti). Os autores mostraram que foi possível a completa remoção de 0,1 mmol L⁻¹ do composto após 100 minutos de reação, entretanto, ao final da degradação ainda foram formados intermediários contendo anéis aromáticos.⁷⁸

Kuramitz *et al.* estudaram a degradação eletroquímica do BPA sobre eletrodos de fibra de carbono. Segundo os autores, conseguiu-se aproximadamente 30% de remoção do BPA em uma solução de 1 µmol L⁻¹ após 60 minutos de reação, a baixa eficiência foi decorrente da adsorção de intermediários no eletrodo.⁷⁹

Os trabalhos citados anteriormente mostram a degradação de BPA em processos eletrocatalíticos, ou seja, sem a aplicação de uma fonte de radiação. Sabe-se, contudo, que a utilização de radiação pode melhorar o desempenho eletroquímico. Como vantagens podem ser mencionadas a contribuição da fotólise e a ativação do eletrodo, no caso de semicondutores. Nesse sentido, tais processos sinérgicos são de grande interesse. Sendo assim, são apresentados a seguir estudos envolvendo degradações fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas do BPA.

Fronstistis Z. *et al.* aplicaram eletrodos de Ti/TiO₂ obtidos via sol-gel para degradação fotoeletrocatalítica do BPA em concentração entre 120 e 820 mg L⁻¹. Os autores observaram que o potencial aplicado aos eletrodos gerou um aumento de eficiência entre 24 e 97 % em relação da degradação fotocatalítica. A melhora no desempenho foi consequência da separação mais efetiva das cargas fotogeradas.⁸⁰

Brugnera M. F. *et al.* estudaram a fotoeletrocatalise aplicada a degradação do BPA (0,1 mmol L⁻¹) utilizando eletrodos de nanotubos de TiO₂. A condição ideal encontrada (eletrólito de Na₂SO₄ 0,1 M, pH 6 e potencial de +1,5 V vs. Ag/AgCl) revelou elevada remoção e mineralização do BPA após 1 hora de tratamento.⁸¹

Daskalaki V. M. *et al.* realizaram a degradação do BPA entre 100 e 300 µg L⁻¹ utilizando eletrodos de TiO₂/ITO como ânodo e diamante dopado com boro - DDB como cátodo. O aumento na corrente aplicada (0,04-0,32 mA/cm²) desempenhou uma melhora significativa na degradação, revelando um processo sinérgico entre a fotocatalise e eletrocatalise, chegando a 90 % de remoção do BPA.⁸²

Li X. Z. *et al.* estudaram a degradação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica do BPA (16 mg L⁻¹) comparando filmes de TiO₂/ITO e TiO₂/ITO/Au. Segundo os autores o potencial aplicado no eletrodo TiO₂/ITO/Au ocasionou uma melhora significativa quanto à separação e transferência das cargas interfaciais, o que gerou uma melhora na degradação do BPA em comparação ao eletrodo de TiO₂/ITO.⁸³

Tian H. *et al.* também observaram uma melhora no desempenho fotoeletrocatalítico quando comparado ao fotocatalítico para a degradação do BPA. Verificou-se que a síntese de TiO₂ em camadas com arquitetura intercalada fase rutilo/anatase promoveu um efeito sinérgico suprimindo a recombinação elétron/buraco e melhorando consequentemente a degradação.⁸⁴

No tocante ao propilparabeno, apesar de existirem muitos trabalhos envolvendo a detecção em corpos aquáticos, há menos estudos relacionados à degradação eletroquímica e fotocatalítica do mesmo. Esse panorama justifica um dos objetivos desse trabalho o qual é propor uma metodologia reconhecidamente eficiente para a remoção fotoeletrocatalítica do PPB. A seguir encontram-se sumarizados alguns estudos relacionados à degradação de parabenos.

Fang *et al.* investigaram a fotocatálise de 100 µmol L⁻¹ de propilparabeno utilizando nanopartículas suspensas de TiO₂ (2 g L⁻¹). O tempo de meia-vida do propilparabeno variou entre 3 e 76 min enquanto que a fotólise direta mostrou-se menos eficiente, com tempo de meia-vida 40 vezes maior para o composto. No estudo, foi demonstrada a influência significativa do pH na degradação.⁸⁵

A aplicação da fotocatálise na degradação de parabenos foi abordada por Martín *et al.*, no trabalho avaliou-se condições de pH e temperatura utilizando H₂O₂ e TiO₂. Foi demonstrado que a velocidade da reação é influenciada principalmente pelo pH, enquanto que a temperatura é negligenciável. Na melhor condição obteve-se redução de 65% na concentração inicial (15 mmol L⁻¹) do composto metilparabeno.⁸⁶

Tay K. S. *et al.* estudaram a cinética e o mecanismo de degradação da ozonólise para os compostos propilparabeno, metilparabeno, butiparabeno e etilparabeno em concentrações próximas a 10 µmol L⁻¹. Os mesmos apresentaram elevada cinética degradação em valores de pH básico, concluindo que a forma dissociada dos parabenos é mais susceptível à degradação do que as espécies não dissociadas (pH neutro) e protonadas (pH ácido).⁸⁷

Butkovskyi *et al.* utilizaram ânodos com óxido de Ru/Ir na degradação eletroquímica dos compostos propilparabeno, bisfenol-A e outros micropoluentes. Segundo os autores, devido à presença de grupos fenólicos, foi necessária a aplicação de uma carga elétrica elevada para degradação de tais moléculas.⁸⁸

Deste modo, as técnicas fotoeletrocatalíticas citadas anteriormente revelam que a aplicação de potencial causa melhoras consideráveis no processo de degradação em relação às técnicas fotocatalíticas. Além disso, os estudos mostram que a eficiência dos mecanismos de oxidação depende não só do tipo de sistema (catalítico, fotocatalítico, fotoeletrocatalítico e eletrocatalítico), mas também dos compostos alvo investigados e suas concentrações, visto que outras espécies ativas também podem estar envolvidas. Consequentemente, a degradação de compostos orgânicos em sistema fotoeletrocatalíticos pode apresentar eficiência variável, requerendo estudos específicos para cada caso. Neste caso, a escolha do material que compõe o fotoanodo apresenta um papel fundamental na eficiência justificando, portanto, o estudo da modificação do mesmo.

1.8 Modificação de nanotubos de TiO₂ utilizando nanoestruturas de titanatos (H₂Ti₃O₇)

Dentre os diversos tipos de modificadores utilizados para melhorar as propriedades de materiais a base de TiO₂, os titanatos nanoestruturados têm se destacado devido a sua morfologia e propriedades semicondutoras. Tais materiais vêm sendo empregados na modificação de vários outros semicondutores, revelando melhoras quanto a área superficial, estabilidade e propriedades catalíticas.^{89,90} Diversas estruturas cristalinas são propostas para os titanatos, incluindo trititanato monoclínico (H₂Ti₃O₇); tetratitanato (H₂Ti₄O₉) e o titanato ortorrômbico (H₂Ti₂O₄(OH)₂ ou H₄xTi_{2-x}O₄·H₂O); todas variam conforme a síntese empregada. Tais titanatos apresentam em comum uma estrutura de paredes bem definida, com uma distância intercalar entre 0,7 e 0,8 nm⁹⁰. Os titanatos monoclínicos são classificados como uma das formas polimorfas do ácido polititânico protonado (H₂Ti₁₃O₇) e tem como vantagem a possibilidade de apresentar tipos variáveis de morfologia como nanotubular, nanofios e nanofolhas, além de outras formas mistas.⁹⁰⁻⁹²

A dispersão de tais titanatos em matrizes de nanotubos de TiO₂ (TiO₂NT) pode possibilitar um aumento considerável na área superficial e garantir um rápido transporte

através da rede de poros. Além disso, a opção por tais modificantes leva em consideração a simplicidade de síntese e a facilidade com a qual a superfície dos mesmos pode ser modificada⁹². Bavykin D. e colaboradores⁹³ têm revelado o estado da arte sobre titanatos apresentando resultados bem-sucedidos quanto à síntese de nanoestruturas a partir de metodologias relativamente simples como a hidrotérmica e sol-gel. Dentre os diferentes titanatos sintetizados, as morfologias de nanofolhas (TiNS) e nanotubos (TiNT) são de grande interesse devido a elevada área superficial e a facilidade de adsorção na superfície.⁹³

A inserção de titanatos nos poros de matrizes de nanotubos de TiO_2 pode ser realizada usualmente através de técnicas como deposição hidrotérmica,⁹⁴ sol-gel,⁹⁵ electrospinning^{96,97} e mais recentemente a deposição eletroforética – EPD^{97,98} (EPD do inglês *electrophoretic deposition*). A técnica de EPD envolve a utilização de um eletrólito preparado a partir da dispersão de partículas coloidais em uma solução aquosa seguido pelo controle de migração dessas partículas através da influência de um campo elétrico (eletroforese) o qual pode acabar possibilitando a deposição das partículas sobre a superfície do eletrodo.⁹⁹

A EPD é amplamente utilizada por ser de fácil manuseio, apresentar versatilidade quanto às aplicações, além da simplicidade e baixo custo.⁹⁹ Comparada a outras técnicas utilizadas para deposição de nanoestruturas como deposição química de vapor, a EPD sobressai uma vez que não envolve condições extremas de temperatura e pressão, as quais limitam a forma e tamanho dos sistemas empregados para a síntese.⁹⁸

Para a deposição de titanatos em matrizes de TiO_2NT a maior vantagem do emprego da técnica de EPD é o fácil controle da espessura da camada depositada através do ajuste do tempo e do potencial aplicado^{100–102}. No entanto, apesar do controle de tais variáveis, a maioria das incorporações é limitada à superfície externa aparente do eletrodo. Alguns trabalhos têm reportado a modificação de superfícies utilizando a técnica de EPD, no entanto a deposição em estruturas mais complexas como poros de nanotubos de TiO_2 não tem apresentado bons resultados.^{103,104} Os estudos publicados até o presente momento têm indicado uma diminuição significativa na área superficial do eletrodo e uma baixa eficiência quanto ao transporte através da rede de poros.

Outros trabalhos têm utilizado como artifício a convecção do eletrólito para facilitar a movimentação e conseqüentemente incorporação de nanoestruturas em superfícies complexas de eletrodos.^{98,105} No entanto, a movimentação randômica pode levar a um recobrimento da superfície de maneira desigual ou superior ao desejado o que pode também

reduzir a área superficial. Uma estratégia para facilitar a inserção de nanoestruturas no interior de materiais complexos como os poros dos nanotubos de TiO_2 é realizar uma perturbação física de maneira controlada juntamente com a técnica de EPD.

Nesse contexto, uma maneira eficiente que pode promover a inserção de titanatos no interior de nanotubos de TiO_2 é a utilização de sistemas eletroquímicos adaptados que utilizam movimentação mecânica controlada,¹⁰⁶ conforme representando esquematicamente na Figura 6. Neste exemplo, o eletrodo de trabalho (TiO_2NT) encontra-se disposto horizontalmente e o eletrólito contendo a solução coloidal de titanatos encontra-se dispersa sobre a superfície do eletrodo. O contra eletrodo cilíndrico pode ser adaptado sobre o eletrodo de trabalho de modo a movimentar-se continuamente, em uma única direção e ambos os sentidos, sobre a superfície do TiO_2NT durante a deposição via EPD.

Figura 6: Representação esquemática da deposição eletroforética dos titanatos no interior dos nanotubos de TiO_2 realizando a movimentação do contra eletrodo sobre a superfície do eletrodo de trabalho (a); secção transversal do sistema (b).

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

A estratégia de modificação do contra eletrodo é que este possa gerar um pequeno distúrbio mecânico sobre a camada de titanatos que estão depositados sobre a superfície do eletrodo, estimulando a penetração dessas nanoestruturas no interior dos poros. O potencial aplicado associado com a pequena distância entre o eletrodo de trabalho e o contra eletro favorece a migração das partículas de titanato (carregadas negativamente) em direção a matriz de TiO_2NT (carregada positivamente).¹⁰⁶

Nesse sentido, o cenário atual tem motivado o desenvolvimento de um novo método para deposição de titanatos dentro dos poros de matrizes contendo nanotubos de TiO_2 . Diante desses aspectos, é de interesse a incorporação de titanatos nanoestruturados com

morfologias típicas como nanofolhas (TiNS) e nanotubos (TiNT) no interior de estruturas de TiO₂NT utilizando técnicas de fácil manuseio como a EPD.

Com relação a aplicação, os titanatos têm sido utilizados eficientemente em diversas áreas como em baterias e células combustível, supercapacitores e células solares.⁹⁰ Alguns autores têm estudado também a aplicação de titanatos na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Doong R. *et al.*, por exemplo, sintetizaram titanatos dopados com Cu e N e aplicaram na degradação fotocatalítica do composto bisfenol-A. Os autores revelaram um aumento superior a 4 vezes a eficiência de degradação comparado ao semicondutor TiO₂ Degussa P-25, o que foi relacionado ao aumento na geração de radicais oxidantes.¹⁰⁷

Sandoval A. *et al.* aplicaram nanotubos de titanatos na fotodegradação do composto azul de metileno. Segundos os autores, os titanatos apresentaram um aumento superior a 20 % na eficiência de mineralização comparado ao material de referência TiO₂ Degussa P-25.¹⁰⁸ Liu Y. *et al.* sintetizaram nanofolhas de titanato de bismuto não modificados (Bi₄Ti₃O₁₂) e modificados com Fe²⁺ (Fe/Bi₄Ti₃O₁₂) e aplicaram na degradação fotocatalítica do bisfenol-A. A modificação resultou num aumento da absorção de irradiação na região visível do espectro ocasionando numa maior eficiência de degradação.¹⁰⁹

Em aplicações fotoeletrocatalíticas, Souza J. S. *et al.* estudaram nanotubos de titanatos modificados com ZnO₂ em substrato de FTO obtendo bons resultados de fotocorrente. Segundo os autores a modificação reduziu significativamente a taxa de recombinação das cargas aumentando a fotoatividade dos materiais.⁵⁸

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar eletrodos de Ti metálico e nanotubos de TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-NT}$) modificados com WO_3 eletrodepositado. Os eletrodos que apresentaram as melhores fotoatividades foram aplicados na degradação fotoeletrocatalítica dos interferentes endócrinos bisfenol-A e propilparabeno. Neste trabalho também foi desenvolvido e avaliado um método via deposição eletroforética para a inserção de nanotubos e nanofolhas de titanatos no interior de uma matriz de nanotubos de TiO_2 . Para tanto, foram estabelecidas as seguintes metas:

- estudar a modificação dos eletrodos de Ti e $\text{TiO}_2\text{-NT}$ com WO_3 eletrodepositado;
- avaliar a influência do tempo de deposição na quantidade de WO_3 depositada sobre os eletrodos;
- avaliar o efeito da quantidade de WO_3 na atividade e estabilidades dos eletrodos modificados;
- caracterizar os eletrodos através de medidas físico-químicas e eletroquímicas;
- avaliar o desempenho fotocatalítico e fotofotoeletrocatalítico na degradação dos compostos BPA e PPB utilizando o eletrodo não modificados e modificado com WO_3 ;
- avaliar a eficiência de degradação dos compostos BPA e PPB a partir do monitoramento da concentração do composto, remoção do teor de carbono orgânico total e diminuição da intensidade das bandas de absorção UV-Vis;
- desenvolver um sistema eletroquímico para a técnica de eletroforese;
- realizar a inserção de nanoestruturas de titanatos no interior de nanotubos de TiO_2 utilizando a técnica de deposição eletroforética;
- caracterizar os eletrodos de TiO_2NT modificados com titanatos utilizando técnicas eletroquímicas e físico-químicas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 ELETRODOS APLICADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOELECTROCATALÍTICA DOS COMPOSTOS BISFENOL-A (BPA) E PROPILPARABENO (PPB)

3.1.1 Síntese dos nanotubos de TiO_2 via anodização eletroquímica (Ti/ TiO_2 -NT)

As placas de titânio utilizadas para o crescimento dos nanotubos de TiO_2 foram padronizadas exibindo espessura de 1 mm e área de $5,86 \text{ cm}^2$ ($2,42 \times 2,42 \text{ cm}$). Para a síntese do TiO_2 , as mesmas foram previamente lixadas com lixas de SiC sucessivamente mais finas, em granulometrias de 320, 400, 800 e 1200 utilizando uma politriz. Esta etapa teve como finalidade a limpeza da superfície metálica e a obtenção de uma superfície com maior uniformidade. Posteriormente, as placas foram limpas em álcool isopropílico seguido de acetona e água em banho de ultrassom durante 5 minutos e então secas em atmosfera de N_2 .

Como estudo prévio, avaliaram-se quatro condições de eletrólitos aquosos a partir de um levantamento na literatura, sendo elas: $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HF}$;¹¹⁰ $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NH}_4\text{F}$;¹¹¹ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ ¹¹² e $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{HF}$.¹¹³ Dentre as condições, a solução eletrolítica de NaH_2PO_4 1 mol L^{-1} e HF 0,3 % foi estabelecida como condição padrão para a síntese dos nanotubos de TiO_2 .

Figura 7: Modelo de célula eletroquímica para fabricação dos nanotubos TiO_2 , onde (A) é o contra eletrodo, (B) eletrodo de trabalho, (C) eletrólito, (D) sistema encamisado para o controle de temperatura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a obtenção dos eletrodos contendo os nanotubos de TiO_2 utilizou-se uma célula eletroquímica conforme ilustrado na Figura 7, a qual foi conectada a uma fonte de alimentação (DIGITAL Long Wei, modelo TPR 3010D) com capacidade para gerar potencial de até 30 V e corrente de até 2 A. O sistema eletroquímico comporta um arranjo de eletrodos, apresentando o eletrodo de trabalho (placa de titânio) e o contra eletrodo (chapa perfurada de aço inox 304 (Cr 20%, Ni 8%, Mn 1% e Si 1%), dimensões 4 x 4 cm), separados a uma distância fixa de 1 cm. O método empregado para a formação dos nanotubos de TiO_2 foi a anodização eletroquímica utilizando solução eletrolítica de NaH_2PO_4 1 mol L^{-1} e HF 0,3 %.¹¹³

Após a disposição dos eletrodos conforme mostrado na Figura 7, realizou-se a anodização da placa de Ti previamente limpa aplicando-se uma rampa de potencial com velocidade de 1 V a cada 30 segundos até o potencial de 20 V, mantendo constante durante um período de 2 horas. Posteriormente à anodização, os eletrodos foram cuidadosamente limpos utilizando água ultrapura ($>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) e em seguida secos com gás N_2 . Após secos, os eletrodos foram calcinados em mufla a temperatura de 450 °C por 2 horas, com rampa de aquecimento de 2 °C min^{-1} .

3.1.2 Eletrodeposição de WO_3 sobre os eletrodos contendo os nanotubos de TiO_2 (Ti/ TiO_2 -NT/ WO_3)

Após a síntese dos nanotubos de TiO_2 , realizou-se a eletrodeposição de WO_3 sobre os mesmos. Inicialmente adaptou-se o método proposto por Tacconi, N. R. *et al.*,⁷⁰ cuja metodologia consiste na deposição eletroquímica. O modificador estudado foi o tungstênio (W) utilizando como precursor o sal o tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A eletrodeposição catódica de WO_3 foi realizada em meio de um eletrólito contendo 0,075 % de H_2O_2 e concentrações de W de 5 e 50 mmol L^{-1} utilizando Na_2WO_4 , o pH da solução foi ajustado para $\sim 1,4$ utilizando HNO_3 concentrado.

Os eletrodos contendo os nanotubos de TiO_2 foram modificados eletroquimicamente (deposição eletroquímica) em uma célula contendo um arranjo de três eletrodos. Como contra eletrodo utilizou-se um eletrodo de aço inox 304 (4 x 4 cm), como referência foi utilizado um eletrodo saturado de calomelano (ECS (KCl 3 mol L^{-1})). O eletrodo de trabalho utilizado foi o eletrodo contendo os nanotubos de TiO_2 . A célula foi preenchida com 200 mL da solução eletrolítica mencionada anteriormente, e um potencial de -0,45 V foi aplicado ao

sistema por um período de 5 a 60 minutos. Posteriormente os eletrodos modificados foram lavados com água ultrapura ($>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), secos com gás N_2 e calcinados em uma mufla a 450°C por 1 hora com rampa de 2°C min^{-1} .

3.1.3 Eletrodeposição de WO_3 sobre os eletrodos de Ti metálico ($\text{Ti/TiO}_2/\text{WO}_3$)

A eletrodeposição catódica de WO_3 sobre Ti metálico foi realizada sob as mesmas condições otimizadas para deposição de WO_3 sobre os eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT}$. Como contra eletrodo utilizou-se um eletrodo de aço inox 304, como referência foi utilizado um eletrodo saturado de calomelano - ECS ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$). A célula foi preenchida com 200 mL da solução eletrolítica mencionada anteriormente, e um potencial de $-0,45 \text{ V}$ foi aplicado ao sistema durante um período de 2,5 a 60 minutos. Posteriormente os eletrodos modificados foram lavados com água ultrapura, secos com gás N_2 e calcinados em uma mufla a 450°C por 1 hora com rampa de 2°C min^{-1} .

3.1.4 Caracterização físico-química

A morfologia e a estrutura das superfícies dos nanotubos de TiO_2 foram avaliadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As fotomicrografias de MEV foram obtidas na Central de Análise Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC – USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, Inglaterra) com detector (OXFORD model 7060), operando com feixe de elétrons de 20 kV e corrente de 2,82 A.

Juntamente com a análise de microscopia eletrônica de varredura - MEV realizou-se a análise de energia dispersiva de raios-X (EDS) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm^2 .

A cristalinidade e a fase cristalina dos eletrodos foram avaliadas utilizando a difração de raios-X - DRX. As análises de DRX foram realizadas na (CAQI/IQSC/USP) em um difratômetro de raios-X de pó, (BRUKER, modelo D8 ADVANCE). Os parâmetros experimentais das análises foram realizadas com ângulo $2\theta = 20$ a 80 graus, em ângulo normal e rasante.

Energia de *bandgap* - E_{bg}

Para calcular o valor da energia de banda proibida - *bandgap* – foi utilizado um equipamento de espectroscopia de reflectância difusa com sensibilidade na região do UV-Vis. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro com módulo reflectância da VARIAN CARY, modelo 50 SCAN no laboratório Interdisciplinar no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

A partir dos valores de reflectância é possível estimar o valor da energia de *bandgap* a partir do gráfico e Tauc. Neste caso, a expressão proposta por Tauc $((h\nu\alpha)^{1/n} = B(h\nu - E_g))$ é adaptada utilizando a função Kubelka-Munk, onde considera-se o coeficiente de absorção α como sendo diretamente proporcional ao valor de $F(R)$; ou seja, o coeficiente de absorção não é determinado ¹¹⁴. A equação a seguir corresponde à função Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 1}$$

Onde R são os valores de % de reflectância medidos espectrofotometricamente. Considera-se que a Função de Kubelka-Munk, $F(R)$ assume valores proporcionais ao coeficiente de absorção ($F(R) \approx \alpha$).¹¹⁴ A expressão de Tauc é:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = B(h\nu - E_{bg})$$

Onde h é a constante de Planck, v é a velocidade da luz, α é o coeficiente de absorção, E_g é a energia de *bandgap* e B é uma constante de proporcionalidade. Assim, substituindo α por $F(R)$ tem-se:

$$(h\nu F(R))^{1/n} = B(h\nu - E_{bg}) \quad \text{onde } F(R) \text{ é função Kubelka-Munk }^{114}$$

O n pode apresentar quatro valores os quais são referentes aos tipos de transições possíveis, sendo eles:

Transição direta permitida	$n = 1/2$
Transição direta proibida	$n = 3/2$
Transição indireta permitida	$n = 2$
Transição indireta proibida	$n = 3$

Na literatura não há um consenso em relação à transição atribuída para estimar a energia de *bandgap*, E_{bg} . Entretanto, no estudo realizado por Lopez *et al.* foi demonstrado que há diferenças em relação transição escolhida ¹¹⁴. Segundos os autores, a utilização do $n=2$

fornece resultados mais precisos e próximos aos valores teóricos para os semicondutores estudados. Portanto, tal estudo apoia a escolha da transição $n=2$ o qual foi o valor adotado nos tratamentos matemáticos realizados no presente trabalho. Tal tratamento foi utilizado para os espectros de reflectância difusa; para os espectros de absorbância não foram realizados tratamentos. Assim, o espectro de reflectância difusa é convertido na função de Kubelka-Munk. O eixo vertical é convertido para $F(R)$, o qual é proporcional ao coeficiente de absorção.

Por fim, para fins práticos o *bandgap* é medido através de gráficos de reflectância, no qual a ordenada $y = [\alpha(h\nu)]^{1/2}$ apresenta uma região linear crescente ($y = mx + b$). A extrapolação da ordenada y a origem possibilita estimar o valor calculado da energia de *bandgap*, E_{bg} .

3.1.5 Caracterização eletroquímica

A ativação dos eletrodos foi estudada mediante medidas de fotoatividade, as quais consistem em análises de voltametria de varredura linear na presença de irradiação UV/Vis. As curvas de fotocorrente vs. potencial foram comparadas com as curvas de corrente vs. potencial obtidas na ausência de irradiação. As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica de um único compartimento, com capacidade de 200 mL composta de 3 eletrodos, sendo eles: o eletrodo de trabalho contendo os nanotubos de TiO_2 (confeccionado nas etapas anteriores), contra eletrodo de aço e em eletrodo de calomelano saturado – SCE como referência. A célula foi refrigerada por banho termostatizado a $20^\circ C$ pela circulação de água no sistema encamisado; o esquema da célula encontra-se exemplificado na Figura 8.

As análises foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato da METROHM, modelo Autolab - PGSTAT-302, acoplado a um microcomputador; para aquisição de dados utilizou-se o software NOVA. Os experimentos foram conduzidos realizando voltametria linear na faixa de potencial de -1 a 2 V, velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram realizadas na ausência e presença de radiação; como fonte de irradiação utilizou-se uma lâmpada de bulbo de Hg de 125 W, sem a proteção de vidro, alocada no interior de um tubo de quartzo.

Figura 8: Esquema da célula eletroquímica utilizada para a caracterização dos eletrodos contendo os nanotubos de TiO₂.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos voltamogramas realizados na presença de irradiação estimou-se o valor o potencial de banda plana dos eletrodos, ou seja, o potencial no qual inicia-se a separação das cargas fotogeradas. Para isso, aplicou-se um tratamento matemático às curvas de densidade de fotocorrente. O potencial no qual a fotocorrente (E) se inicia é frequentemente correlacionado ao potencial de banda plana (E_{bp}) do material, descrita pela equação de Butler:¹¹⁵

$$j^2 = \left(\frac{2q\epsilon\epsilon_0 I_0^2 \alpha^2}{N_d} \right) (E - E_{bp}) \quad \text{Equação 2}$$

Sendo j é a densidade de fotocorrente, q a carga elétrica, ϵ a constante dielétrica, ϵ_0 a permissividade do vácuo, I_0 o fluxo de fótons, α o coeficiente de absorção para sólidos, N_d a densidade de estados efetiva no *bandgap*, E o potencial aplicado e E_{bp} o potencial de banda plana³⁹.

A partir da construção do gráfico do quadrado da densidade de fotocorrente pelo potencial aplicado (j^2 vs. E) é possível encontrar uma seção aproximadamente linear na qual, por extrapolação ao eixo x (potencial aplicado) pode-se obter o valor aproximado do potencial de banda plana.

3.1.6 Caracterização das lâmpadas pela medida de irradiância espectral

A lâmpada utilizada como fonte de radiação (lâmpada de Hg sem o bulbo externo) foi caracterizada para melhor uniformização dos processos, sendo que para isso mediu-se a irradiância espectral emitida usando-se um espectroradiômetro (Luzchem Research, modelo SPR-01). Este equipamento permite medir a energia de fótons que chegam efetivamente ao sistema reacional, o aparelho abrange uma faixa de 250 a 800 nm, sendo registrado o espectro da potência e a intensidade de irradiação da luz.

3.1.7 Degradação fotoeletrocatalítica dos interferentes endócrinos BPA e PPB

Os ensaios de degradações fotoeletrocatalíticas dos compostos propilparabeno e bisfenol-A foram realizados em uma célula eletroquímica de compartimento único, conforme mostrada anteriormente no esquema da Figura 8. O eletrólito utilizado foi Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , a concentração dos compostos foi de 50 mg L^{-1} , temperatura constante de 25 ° C, agitação magnética (250 rpm) e volume total da célula de 200 mL. Como variáveis estudou-se a influência do pH e do potencial aplicado aos eletrodos selecionados.

3.1.8 Análise de acompanhamento

Os compostos PPB e BPA foram quantificados cromatograficamente via HPLC-UV. Utilizou-se um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo Prominence LC 20 AT (Kyoto, Japão) e uma coluna Supelcosil C-18 (250 x 4,6 mm i.d.; 5 μm), acoplada a uma pré-coluna Supelcosil C-18 (20 x 4,6 mm i.d.; 5 μm). Todos os procedimentos tiveram seus parâmetros otimizados (temperatura, fluxo da fase móvel, razão da fase móvel, analito). A temperatura do forno foi de 40 °C, fluxo de 0,6 mL min^{-1} , volume de injeção de 20 μL , detecção no UV a 210 nm e fase móvel acetonitrila/água 65/35. A curva analítica foi obtida pela injeção do padrão de PPB e BPA em concentrações entre 0,01 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} , num total de 10 pontos. Os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir da curva analítica, segundo o tratamento estatístico $\text{LD} = (3,3 \times s/b)$ e $\text{LQ} = (10 \times s/b)$, respectivamente ¹¹⁶. Onde s representa o desvio padrão de três medidas experimentais da amostra de menor concentração, e b o coeficiente angular da curva.

A análise do de carbono orgânico total (COT) indica o grau de degradação de uma amostra, através da determinação da concentração de carbono orgânico na amostra. A

diminuição dos valores de COT é um indicativo da mineralização dos compostos orgânicos, e esta diminuição pode ser usada como um parâmetro da eficiência do processo de tratamento. Essas análises foram realizadas em um analisador de Carbono Orgânico Total TOC-VCPN da Shimadzu.

Avaliou-se o decaimento das bandas de absorção UV-Vis do composto BPA e PPB submetidos à fotoeletrocatalise a partir de medidas espectrofotométricas. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS de arranjo linear de diodo modelo Varian Cary 50. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico em um intervalo de comprimento de onda de 190 a 800 nm.

3.2 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA INSERÇÃO DE TITANATOS NO INTERIOR DE NANOTUBOS DE TiO₂

O estudo da modificação de eletrodos constituídos de nanotubos de TiO₂ com titanatos foi realizado durante o período de doutorado sanduíche no *Energy Technology Group* na *Faculty of Engineering and the Environment*, na *University of Southampton* na cidade de Southampton na Inglaterra, sob orientação do professor Dr. Dmitry Bavykin. O estágio foi realizado durante um período de 10 meses, de novembro de 2015 a agosto de 2016, com bolsa de estágio de pesquisa no exterior (BEPE), processo nº 2015/08815-9, da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

3.2.1 Síntese dos materiais precursores

O TiO₂NT foi sintetizado via anodização eletroquímica a partir de um substrato de titânio metálico, como reportado anteriormente. Duas diferentes sínteses foram realizadas os titanatos (H₂Ti₃O₇), os nanotubos de titanato (TiNT) foram sintetizados via tratamento hidrotérmico e as nanofolhas de titanato (TiNS) foram preparadas via sol-gel. Para realizar a inserção das nanoestruturas de TiNS e TiNT no interior dos nanotubos de TiO₂NT via EPD foi necessário elaborar um sistema eletroquímico assistido mecanicamente.

A síntese de TiNS via sol-gel¹¹⁷ foi realizada a partir da modificação de um precursor de titânio, onde utilizou-se 10 mL de n-butóxido de titânio o qual foi adicionado lentamente em 150 mL de solução aquosa contendo 0,273 mol L⁻¹ de hidróxido de tetrametil amônio

(TMAOH). A solução resultante foi agitada durante 5 minutos a temperatura ambiente (25 °C). A mistura gerada foi então colocada em refluxo a 95 °C sob atmosfera de argônio durante um período de 24 horas. Na solução formada foi adicionado n-butóxido de titânio, passando de aspecto turvo para transparente após 30 minutos de descanso. Posteriormente a solução foi deixada em repouso por mais 6 horas, tornou-se novamente com aspecto opaco.

A síntese de TiNT foi realizada via método alcalino hidrotérmico,⁹² onde 10 mol L⁻¹ de KOH:NaOH 1:25 foram misturados com 25 g de TiO₂ em pó (Degussa P25). A mistura resultante foi agitada e colocada em refluxo durante 2 dias a temperatura de 100 °C. O aglomerado branco resultante da reação foi então lavado inúmeras vezes até estabilizar no pH próximo a 7. Posteriormente, a massa branca gerada foi então lavada com HCl 0,1 mol L⁻¹ para converter os TiNT para sua forma protonada, estabilizando em pH próximo a 5. Como etapa final, os titanatos foram secos durante 12 horas a 140 °C sob atmosfera ambiente, gerando um pó branco. A síntese do TiO₂NT foi a mesma realizada no estudo envolvendo a modificação dos nanotubos com WO₃ eletrodepositado (ver seção 3.1.1). Tipicamente utilizou-se como precursores NaH₂PO₄/HF aplicando um potencial de 20 V durante um período de 2 horas sobre uma placa de Ti metálica previamente lixada. O eletrodo resultante foi então seco em gás N₂ e tratado termicamente a 450 °C durante 2 horas com taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹.

3.2.2 Deposição eletroforética dos titanatos TiNS/TiNT nos eletrodos constituídos de nanotubos de TiO₂

Para a deposição eletroforética das nanoestruturas de TiNS/TiNT utilizou-se um sistema conforme representado na Figura 9. Previamente à deposição, 100 mg L⁻¹ de TiNT foram previamente tratados em banho de ultrassom por um período de 3 h com a finalidade de reduzir o comprimento médio dos nanotubos. Tal procedimento visa facilitar a inserção de TiNT no interior dos poros do TiO₂NT. A EPD foi realizada adicionando 1 mL do eletrólito contendo 5 % (v/v) da suspensão de titanato (TiNS ou TiNT) dispersa em metanol-água (50:50, vol) sobre a superfície dos nanotubos de TiO₂NT (2,4 x 2,4 cm).

O espaço de 0,5 mm entre o eletrodo de trabalho (TiO_2NT) e o contra eletrodo (aço-inox) foi controlado sobre a superfície utilizando um filme de poli(cloreto de vinila) como espaçador colocado nas laterais. O movimento do contra eletrodo foi realizado sobre o eletrodo de trabalho em ambas os sentidos com uma velocidade média de 1 cm s^{-1} . O potencial anódico aplicado foi de 20 V durante um período de 20 minutos a uma temperatura de 25°C . Para evitar o bloqueio da superfície do TiO_2NT com titanatos, uma escova modificada, a qual consiste de cerdas de nylon, foi utilizada acoplada ao contra-eletrodo.

Na Figura 9 é possível ver esquematicamente o comportamento esperado no sistema eletroquímico adaptado. Na Figura 9 (a) são mostradas as dimensões do sistema eletroquímico desenvolvido, onde a coloração azul representa a solução coloidal adicionada sobre o eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho encontra-se na posição horizontal e o contra trabalho logo acima, espaçados a uma distância de 0,5 mm. A Figura 9 (e) mostra uma secção transversal com as dimensões do contra eletrodo e a distância com relação ao trabalho. A Figura 9 (b) mostra o movimento do contra eletrodo sem a escova modificada, o qual pode gerar a formação de uma camada compacta de titanatos sobre a superfície do eletrodo de TiO_2NT . A adaptação da escova no contra-eletrodo, Figura 9(c), e a movimentação deste sobre o eletrólito pode prevenir a formação da camada compacta de titanatos sobre a superfície do eletrodo de TiO_2NT , como mostrado na Figura 9 (d). Dessa forma, os titanatos podem ser propriamente inseridos no interior dos poros dos nanotubos de TiO_2 na presença de um gradiente de potencial.

Figura 9: Representação do sistema de deposição eletroforética utilizado para inserção dos titanatos no interior dos nanotubos de TiO_2 utilizando uma escova modificada no contra eletrodo sobre a superfície do eletrodo de trabalho (a); geração de uma camada compacta de titanatos sobre o substrato de nanotubos de TiO_2 (b); incorporação dos titanatos no interior dos poros do substrato de TiO_2 (d) e as dimensões do sistema eletroquímico (e).

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

3.2.3 Caracterização morfológica-estrutural dos eletrodos de TiO_2NT modificados com titanatos

A morfologia das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura – MEV, operando com uma voltagem de 15 kV (equipamento JSM 6500F) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando um microscópio JEOL 3010 operando em 300 kV. Para a análise de MET a superfície do eletrodo foi riscada removendo o substrato o qual foi colocado em banho de ultrassom por 5 minutos em metanol; posteriormente uma alíquota de 100 μL foi transferida para uma grade de cobre coberta de filme de carbono e então analisada.

O espectro Raman dos eletrodos foi realizado utilizando um equipamento espectrômetro da Renishaw 2000 com laser HeNE com excitação em $\lambda = 632,8$ nm. A hidrofobicidade das amostras foi determinada por medidas de ângulo de contato utilizando água como solvente em um equipamento WCA analyzer (DigiDrop, MCAT, GBX).

A caracterização eletroquímica foi realizada em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos utilizando um potenciostato IviumStat.h, o eletrodo TiO_2NT foi empregado como trabalho, um eletrodo de platina como contra e como eletrodo de referência de calomelano saturado. Foram realizadas voltametrias cíclicas em eletrólito Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e azul de metileno $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e faixa de potencial de $-1,0$ a $+1,0 \text{ V vs. ECS}$.

4. RESULTADOS E DICUSSÃO

4.1 ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE WO_3 SOBRE OS NANOTUBOS DE TiO_2 (Ti/ TiO_2 -NT/ WO_3)

4.1.1 Otimização das condições de síntese para obtenção dos nanotubos de TiO_2 sobre substrato de Ti (Ti/ TiO_2 -NT)

As metodologias para síntese de nanotubos de TiO_2 (TiO_2 -NT) via anodização química envolvem o uso de solventes aquosos (reação $\approx$ 2-4 h) ou orgânicos (reação $\approx$ 20 h). No presente trabalho foi realizado um estudo prévio com 4 condições em meio aquoso bem estabelecidas na literatura,¹¹⁰⁻¹¹³ sendo elas: (a) H_3PO_4 1 mol L^{-1} e HF 0,3 % (b) H_2SO_4 0,24 mol L^{-1} e NH_4F 0,5 % (c) H_3PO_4 0,1 mol L^{-1} e NH_4F 0,2 mol L^{-1} e (d) NaH_2PO_4 1 mol L^{-1} e HF 0,3 %. Dentre essas condições, a síntese com NaH_2PO_4 /HF mostrou os melhores resultados, onde a variação no tempo de anodização (1-4 horas) indicou um período ideal de 2 horas para a formação dos nanotubos.

Nas imagens de MEV da Figura 10 (A) observa-se que a síntese adotada revelou um excelente ordenamento e linearidade dos nanotubos com diâmetro médio de 100 nm e espessura da parede em torno de 10 nm. Numa escala menor, Figura 10 (B), pode-se observar que a matriz não apresentou impurezas ou incrustações depositadas sobre a superfície. Essa característica torna a síntese promissora para a modificação com WO_3 , uma vez que a matriz de nanotubos não apresenta redução da área superficial por impurezas. Na Figura 10 (C) e (D) é possível observar que os nanotubos de TiO_2 encontram-se alinhados perpendicularmente ao substrato de Ti, apresentando um comprimento entre 800 e 900 nm. Essa excelente periodicidade facilita a percolação dos elétrons e minimiza a recombinação das cargas, permitindo um caminho direto de transporte pelas paredes dos tubos de forma vetorial.⁵¹ Diante desses resultados, tal condição foi adotada como padrão para os estudos envolvendo a eletrodeposição do WO_3 sobre a superfície dos nanotubos de TiO_2 .

Figura 10: Imagens de MEV para os eletrodos de titânio sintetizados a partir da síntese submetidos à anodização eletroquímica por 2h sob 20 V, em eletrólito composto de NaH_2PO_4 1 mol L^{-1} e HF 0,3 % para geração dos nanotubos de TiO_2 (TiO_2NT); (A) mostra uma visão frontal com magnificação de 50.000x e (B) com uma magnificação de 10.000x; (C) e (D) mostram uma visão da secção transversal dos nanotubos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2 Eletrodeposição de WO_3 sobre os nanotubos de TiO_2 ($\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NT}/\text{WO}_3$)

A adaptação da metodologia proposta por Tacconi, N. R. *et al.*⁷⁰ foi estabelecida para os estudos envolvendo a modificação com WO_3 . O método consiste na aplicação de um potencial de -0,45 V utilizando como eletrólito Na_2WO_4 5mol L^{-1} / H_2O_2 0,075 % em pH 1,4 durante um período de 5 a 60 min. Foi observado que o tempo de deposição gerou uma variação da quantidade de WO_3 depositada sobre os eletrodos $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NT}$. Desse modo, foram selecionados 6 diferentes tempos de experimento para a eletrodeposição de WO_3 sobre o $\text{TiO}_2\text{-NT}$ sendo eles 5; 10; 15; 30; 45 e 60 min, denominando os eletrodos de Ew5, Ew10, Ew15, Ew30, Ew45 e Ew60.

4.1.3 Caracterização morfológica-estrutural dos eletrodos Ti/TiO₂-NT/WO₃

Na Figura 11 são mostradas as imagens de MEV para os 6 diferentes eletrodos modificados além do eletrodo E0 contendo os nanotubos de TiO₂ sem qualquer modificação com WO₃. A mudança na morfologia do eletrodo Ew5 para o Ew60 indica claramente que o aumento no tempo de eletrodeposição resultou no aumento gradual da quantidade de WO₃ depositada. Nos eletrodos Ew5, Ew10 e Ew15 é possível observar a morfologia dos nanotubos de TiO₂, onde no eletrodo Ew5 e Ew10 as deposições ocorrem de maneira pontual, no eletrodo Ew15 há a formação de um filme fino sobre os nanotubos enquanto que a partir do eletrodo Ew30 os nanotubos de TiO₂ se encontram totalmente encobertos pelo depósito de WO₃. De maneira geral, a área superficial aparente dos eletrodos aumenta para os eletrodos Ew5 e Ew10, onde não há encobrimento dos nanotubos, e diminui para os eletrodos Ew15, Ew30, Ew45 e Ew60 onde os nanotubos estão parcial ou completamente encobertos. Essa característica influencia diretamente as propriedades dos materiais uma vez que afeta o número de reações que podem ocorrer na superfície do eletrodo.

Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV para o eletrodo Ti/TiO₂-NT não modificado (E0) e eletrodepositados com WO₃ (Ew5 à Ew60); as imagens à esquerda correspondem a magnificação de 50.000x e a imagem à direita a magnificação de 10.000x.

Figura 11: continuação.

Figura 11: Continuação.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electrocatalysis, 8 (2017) 115-121.¹¹⁸

Com o intuito de avaliar a quantidade de W depositada realizou-se junto à caracterização de MEV a medida de EDS. O EDS pode ser utilizado como análise semi-quantitativa para elementos químicos, entretanto devem ser adotados alguns cuidados. A topografia local da amostra, por exemplo, exerce grande influência nos resultados, um relevo heterogêneo pode revelar diferentes quantidades do elemento dependendo da área escolhida, uma vez que absorção de raios-X leva em consideração o percurso percorrido dentro da amostra ao longo do eixo do detector. Além disso, a distribuição desigual do elemento sob a superfície também pode causar discrepância nos resultados. Portanto, recomenda-se que a análise seja feita em diferentes regiões da amostra e áreas distintas, dessa maneira o resultado passa a ser representativo para o conjunto.¹¹⁹

Na Tabela 3 encontram-se as porcentagens do elemento W estimado pelas análises de EDS, para cada eletrodo realizou-se medidas em diferentes regiões e áreas. Cada eletrodo apresentou porcentagem de W similares em relação às duas áreas analisadas, sendo assim utilizou-se a média dos valores para a quantificação de cada caso.

Tabela 3: Valores em % do elemento W para os eletrodos de Ew5 a Ew60; onde a área de $6,4 \times 6,4 \mu\text{m}$ corresponde à imagem com magnificação de 50.000 vezes no MEV e a área de $3,2 \times 3,2 \text{ mm}$ corresponde a magnificação de 10.000 vezes.

Amostra com WO_3	tempo de deposição	% do elemento W estimada por EDS		Média da % de W
		Área de $6,4 \times 6,4 \mu\text{m}$	Área de $3,2 \times 3,2 \text{ mm}$	
Ew5	5min	0,72	0,75	0,74
Ew10	10min	1,28	1,25	1,27
Ew15	15 min	1,65	1,50	1,60
Ew30	30 min	4,70	4,96	4,85
Ew45	45 min	9,31	10,93	10,1
Ew60	60 min	13,45	13,15	13,3

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electrocatalysis, 8 (2017) 115-121.¹¹⁸

Além da análise por EDS, os eletrodos foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX). O DRX pode revelar se houve de fato a formação de estruturas monocristalinas de WO_3 . Com o objetivo de observar diferenças no difratograma quanto aos óxidos TiO_2 e WO_3 presentes no substrato de Ti metálico, realizaram-se medidas para os eletrodos com diferentes configurações para os semicondutores, conforme apresentado na Figura 12.

Os picos de difração em $2\theta \approx 35; 38; 40; 53; 62; 70$ e 76 revelaram a presença de Ti metálico, o qual é referente ao substrato em todos os eletrodos. Os picos em $2\theta \approx 25$ e outro menos intenso em $2\theta \approx 48$ revelaram a fase cristalina anatase, proveniente dos nanotubos de TiO_2 , identificada para os eletrodos modificados $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT/WO}_3$ e para o $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT}$. Quanto a fase referente ao WO_3 eletrodepositado, os picos $2\theta \approx 23; 24; 47; 50; 74$ para o eletrodo Ti/WO_3 e em $2\theta \approx 23; 24$ e 34 para o eletrodo $\text{Ti/TiO}_2\text{/WO}_3$ confirmaram a presença da fase cristalina do WO_3 monoclinica.

Figura 12: Difratomogramas de raios-X para o eletrodo contendo apenas o substrato de Ti metálico (**Ti**); substrato de Ti contendo nanotubos de TiO_2 (**Ti/TiO₂**); eletrodo com depósito de WO_3 sobre Ti/TiO_2 (**Ti/TiO₂/WO₃**) e o depósito de WO_3 sobre o Ti metálico (**Ti/WO₃**); onde ■ corresponde à fase anatase de TiO_2 ; ◆ ao titânio metálico e ● à fase cristalina do trióxido de tungstênio monoclinico- WO_3 .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 13 são mostrados os difratogramas de raios-X para o eletrodo não modificado E0 e os eletrodos Ew5 a Ew60. Observa-se que os picos correspondentes à fase cristalina do WO_3 aparecem somente para os eletrodos Ew30, Ew45 e Ew60; aumentando a intensidade do Ew30 para o Ew60 na região $2\theta \approx 23$. Tais eletrodos apresentaram as maiores quantidades de W estimadas por EDS, o que tornou possível sua detecção também via DRX. Já os eletrodos Ew5, Ew10 e Ew15 foram os que apresentaram baixas quantidades de W (EDS) e, portanto, não apresentaram quantidades suficientes para detecção por DRX. Uma possibilidade para se observar os picos referentes à fase cristalina WO_3 nos eletrodos Ew5, Ew10 e Ew15 é a utilização dos raios-X por incidência em ângulo rasante, o que diminui a contribuição do substrato, obtendo mais informações sobre o filme de WO_3 . Entretanto, os difratogramas em ângulo rasante não indicaram a presença da fase WO_3 (dados não apresentados); os possíveis picos ficaram próximos ao ruído da medida de DRX impossibilitando tal confirmação.

Figura 13: Difrátogramas de raios-X para os eletrodos Ew5 a Ew60, onde ■ corresponde à fase anatase de TiO_2 ; ♦ ao titânio metálico e ● a fase cristalina do trióxido de tungstênio monoclinico- WO_3 .

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electrocatalysis, 8 (2017) 115-121.

Em resumo, os resultados de MEV, EDS e DRX permitiram compreender e comprovar a formação do depósito de WO_3 sobre os nanotubos de TiO_2 . Nos eletrodos Ew5 e Ew10, em que há quantidades de W em torno de 1 %, observou-se que a formação do WO_3 ocorreu de forma pontual, não sendo formado, portanto, um filme sobre os nanotubos. Possivelmente o pequeno tamanho do cristalito inviabilizou a detecção de WO_3 por DRX nesses eletrodos.

No eletrodo Ew15 uma quantidade maior de WO_3 foi depositada, a análise de MEV revelou a formação de um filme fino sobre os nanotubos de TiO_2 , entretanto, como a camada formada foi pouco espessa o WO_3 também não foi detectado por DRX, apenas por EDS. Já para os eletrodos com quantidades consideravelmente maiores de W, eletrodos Ew30, Ew45 e Ew60, foi possível caracterizá-los por EDS e também DRX. Com isso, pode-se confirmar a formação da fase cristalina do WO_3 sob os nanotubos de TiO_2 , no entanto as imagens de MEV revelaram que houve o completo encobrimento dos nanotubos de TiO_2 o qual não é desejável, pois pode diminuir a interação da irradiação com ambos os materiais.

4.1.4 Caracterização por Espectroscopia de Reflectância Difusa

A medida por espectroscopia de reflectância difusa tem como finalidade dois objetivos, estimar a energia de bandgap do material e avaliar as características ópticas e eletrônicas de absorbância e reflectância dos eletrodos. Para medir a reflectância considera-se que as amostras não apresentem a propriedade de transmitância, ou seja, que a radiação incidida seja apenas absorvida (medindo a absorbância) ou refletida (medindo a reflectância). Sendo assim, a medida de reflectância difusa mede inicialmente a radiação refletida. Porém, existe uma parcela de radiação incidente que não é absorvida e acaba sendo refletida em um ângulo diferente do incidente e desta forma não é medida (refratada). Para corrigir esse desvio, utiliza-se a Função Remissão de Kubelka Munk, neste caso obtém-se o gráfico corrigido de $F(R)$ pelo comprimento de onda.

Na Figura 14 são mostrados os espectros de absorbância para os eletrodos modificados com WO_3 e contendo apenas os nanotubos de TiO_2 (E0). Todos revelaram intensa absorção na região entre 200 e 350 nm, a qual é característica para semicondutores de TiO_2 .³⁸ Os eletrodos Ew5 e Ew10 apresentaram valores de absorbância superior em relação ao eletrodo E0, o eletrodo Ew15 apresentou praticamente o mesmo perfil, enquanto que os eletrodos Ew30, Ew45 e Ew60 apresentaram valores de absorbância abaixo do TiO_2 .

Figura 14: Espectros de absorção para os eletrodos contendo nanotubos de TiO_2 puro e modificados com WO_3 .

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electrocatalysis, 8 (2017) 115-121.

Segundo a literatura,^{62,120,121} eletrodos contendo WO_3 apresentam bandas de absorção na região visível do espectro, entre 300 e 600 nm; tal característica não foi observada para os eletrodos modificados $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ devido ao aparecimento de franjas de interferência nesta região. No entanto, pode-se observar uma considerável diferenciação nas bandas de absorção na região UV-A, onde pequenas quantidades de WO_3 eletrodepositadas sobre o $\text{TiO}_2\text{-NT}$ (eletrodos Ew5 e Ew10) apresentaram um aumento da absorção comparada ao eletrodo E0.

Na Figura 15 observa-se o gráfico da reflectância versus comprimento de onda e o gráfico corrigido $F(R)$ versus comprimento de onda. Na Figura 15 (A) é observado que os eletrodos apresentam baixos valores de reflectância na região entre 200 e 400 nm, os quais estão em concordância com os espectros de absorbância. Nos eletrodos com porcentagens maiores de WO_3 (Ew30, Ew45 e Ew60) há uma diminuição na intensidade da reflectância na região entre 200 e 400 nm. Sun H. *et al.* observaram o mesmo comportamento para os materiais modificados com WO_3 .⁵⁷

Figura 15: Espectros de reflectância difusa (A); e função remissão de Kubelka-Munk (B) para os eletrodos de TiO_2 modificados com WO_3 .

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electrocatalysis, 8 (2017) 115-121.

Segundo os autores, a região entre 200 e 400 nm é atribuída ao TiO_2 , proveniente da transferência de cargas do orbital 2p do O para o 3d do Ti. O WO_3 apresentaria uma banda na região de 500 nm, a qual é atribuída ao fato da modificação com WO_3 criar um intra-bandgap

entre a BV e a BC do TiO_2 , diminuindo o valor do *bandgap*. A análise de DRX poderia auxiliar nessa perspectiva em relação ao intra-*bandgap*, onde o deslocamento do pico da fase anatase em $2\theta = 25^\circ$ indicaria um possível acoplamento entre TiO_2 e WO_3 . Entretanto, o mesmo não foi observado nos espectros de DRX, portanto, não se pode aferir a afirmação em relação à dopagem dos eletrodos.

Adicionalmente, na região entre 400 e 800 nm, tanto os espectros de reflectância quanto de absorbância apresentaram as chamadas “franças” de interferência. A presença de espaços no interior dos nanotubos induz a dispersão de luz o que contribui para o padrão das franças, sendo observado também no eletrodo E0 sem modificação. Essa interferência pode ser decorrente também de depósitos de filmes finos e sua amplitude é relacionada com a espessura desses filmes.¹²² Na Figura 14 pode-se observar que os eletrodos com maior teor de WO_3 (eletrodos Ew45 e Ew60) apresentam franças com maiores amplitudes e número de ondas.

A partir das curvas de reflectância pode-se estimar o valor da energia de *bandgap*. São preferíveis baixos valores de *bandgap*, pois a excitação eletrônica das cargas da BV para a BC é facilitada. Para calcular o potencial de *bandgap* construiu-se o gráfico de Tauc, sendo a ordenada $y = [\alpha(h\nu)]^{1/2}$ a qual apresenta uma região linear crescente, conforme explicado na seção 3.1.4. A extrapolação da ordenada y à origem possibilita estimar o valor calculado da energia de *bandgap*, E_{bg} , Figura 16.

Figura 16: Curvas de Tauc para o eletrodo de TiO_2 e modificados com WO_3 obtidos a partir das medidas de reflectância difusa para o cálculo da energia de *band-gap*.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electrocatalysis, 8 (2017) 115-121.

Na Tabela 4 são mostrados os valores estimados de energia de *bandgap*, sendo que todos os eletrodos modificados apresentaram energia de *bandgap* abaixo do valor encontrado para o eletrodo de TiO_2 puro (E0) (3,05 eV). Segundo alguns trabalhos da literatura,^{123,124} semicondutores a base de WO_3 apresentam E_{bg} entre 2,70 e 2,80 eV, os quais são comparáveis aos valores obtidos para os eletrodos com maior depósito de WO_3 (eletrodos Ew30, Ew45 e Ew60). Os eletrodos Ew5, Ew10 e Ew15 apresentaram valores de E_{bg} próximos de 2,90 eV os quais são comparáveis ao valor reportado na literatura para eletrodos TiO_2/WO_3 (2,84 eV).¹²⁴

Tabela 4: Valores estimados da energia de *bandgap* para os eletrodos de TiO_2 -NT e modificados com WO_3

	E0 (TiO_2 -NT)	Ew5	Ew10	Ew15	Ew30	Ew45	Ew60
a (coef. linear)	-35,6	-26,6	-19,1	-21,5	-13,9	-12,82	-15,01
b (coef. angular)	11,6	8,94	6,67	7,46	5,09	4,69	5,44
Energia de <i>Band-gap</i> (eV)	3,05	2,97	2,85	2,88	2,73	2,73	2,76

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.5 Fotoatividade dos eletrodos de TiO₂-NT modificados com WO₃

A fotoatividade foi avaliada para os eletrodos Ew5 à Ew60 além do eletrodo não modificado E0. Considerando que a intensidade das fotocorrentes apresenta uma relação direta com as reações de oxidação na superfície do eletrodo; tal medida pode estimar a capacidade dos eletrodos em gerar radicais $\cdot\text{OH}$. Na Figura 17 tem-se as curvas de corrente obtidas no intervalo de potencial de -1,0 a 2,0 V vs. ECS. Pode-se observar que a corrente para todos os eletrodos foi negligenciável na ausência de radiação (linha pontilhada), havendo a sobreposição dos valores de corrente de cada um.

Figura 17: Curvas de fotocorrente para os Eletrodos E0, Ew5, Ew10, Ew15, Ew30, Ew45 e Ew60 utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de Hg de 125 W e na ausência de irradiação (linha tracejada), eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electrocatalysis, 8 (2017) 115-121.

Na presença de irradiação de comprimento de onda adequado, pode-se observar que há uma grande diferenciação com relação a corrente fotogerada para cada eletrodo. Os eletrodos Ew30, Ew45 e Ew60 apresentaram uma diminuição nas fotocorrentes quando comparados ao eletrodo de TiO₂-NT sem modificação (E0). Já o eletrodo Ew15 apresentou uma corrente muito próxima ao eletrodo E0.

Os eletrodos Ew5 e Ew10 produziram fotocorrentes maiores do que o eletrodo de TiO_2 sem modificação (E0). Para o eletrodo Ew5 houve um aumento em torno de 13 % no valor da fotocorrente ao final da voltametria no potencial de 2,0 V. Para o eletrodo Ew10 o acréscimo foi ainda maior, aumentando em torno de 25 % a fotocorrente, além disso, o perfil revelou um comportamento diferente em relação aos demais eletrodos. Tais resultados estão em concordância com os valores de absorbância, onde as maiores fotocorrentes são provenientes dos eletrodos com maior absorbância (E0, Ew5 e Ew10).

Devido à grande variação nos valores das fotocorrentes em relação aos diferentes eletrodos sintetizados foi possível correlacioná-la com o percentual de W depositado para cada eletrodo. Na Figura 18 pode-se observar que há uma tendência no aumento na corrente (obtida no potencial de 2,0 V) em relação às porcentagens de WO_3 depositado. Concentrações de W próximas a 1 % geraram um aumento significativo na fotocorrente. Entretanto, concentrações superiores de W, acima de 2 %, acabaram provocando uma diminuição da fotocorrente comparada ao eletrodo de TiO_2 -NT não modificado (E0).

Figura 18: Correlação entre % de W estimada por EDS e fotocorrente gerada no potencial de 2,0 V vs. ECS para o eletrodo sem modificação (E0) e os eletrodos modificados com WO_3 .

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electrocatalysis, 8 (2017) 115-121

Como a deposição do WO_3 foi realizada empregando o mesmo procedimento para todos os eletrodos, pode-se observar que a quantidade de depósito do óxido exerceu grande influência na fotoatividade dos mesmos. Possivelmente o teor ótimo de WO_3 incorporado aos nanotubos de TiO_2 ocasionou a máxima eficiência em relação à separação e o transporte de cargas. A deposição de WO_3 sobre as paredes dos nanotubos de TiO_2 , como observado para os eletrodos Ew5 e Ew10, pode ter favorecido a transferência eletrônica entre as bandas BV e BC do WO_3 e TiO_2 .

No acoplamento, os elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução do TiO_2 e posteriormente transportados para a BC do WO_3 , a qual apresenta menor energia. Essa transferência eletrônica pode facilitar a separação elétron/buraco, aumentando o tempo de meia vida dos buracos gerados, as quais são direcionadas para a superfície. Por conseguinte, os buracos geram uma maior quantidade de radicais hidroxila na superfície. Dessa forma, quando um potencial é aplicado, as cargas são orientadas de maneira direcionada, minimizando a recombinação e ocasionando uma maior eficiência na corrente fotogerada.⁶⁸

Na Figura 19 é apresentada uma representação esquemática para a modificação dos nanotubos de TiO_2 com WO_3 . A Figura 19 (a) mostra a morfologia dos nanotubos de TiO_2 com o WO_3 modificado na superfície. Neste caso, o WO_3 é depositado somente nas paredes de modo a não cobrir completamente os nanotubos de TiO_2 . A Figura 19 (b) mostra a transferência eletrônica na superfície quando o material é irradiado; os buracos seguem em direção à superfície do eletrodo enquanto que os elétrons seguem para o substrato de Ti metálico e são, posteriormente, redirecionados para o contra eletrodo. A Figura 19 (c) mostra a ideal heterojunção TiO_2/WO_3 , onde os elétrons são fotoexcitados da BV para a BC do TiO_2 e redirecionados para a BC de menor energia do WO_3 . Quando um potencial externo é aplicado os elétrons tanto do TiO_2 como do WO_3 são reorientados e seguem para o circuito externo. A transferência eletrônica facilita a separação dos buracos e prolonga o tempo de vida dos mesmos que podem reagir na superfície do eletrodo, gerando radicais $\cdot\text{OH}$.

Figura 19: Representação esquemática dos nanotubos de TiO₂ modificados com WO₃; a) morfologia dos nanotubos de TiO₂ depositados com WO₃; b) transferência eletrônica elétron/buraco na superfície do material quando irradiado; c) heterojunção das bandas de condução e de valência do TiO₂-WO₃.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electrocatalysis, 8 (2017) 115-121.¹¹⁸

No entanto, como observado para os eletrodos com maior quantidade de WO₃, uma quantidade excessiva do mesmo pode causar um efeito negativo à fotoatividade, atuando como um centro de recombinação de cargas. Segundo Zhang H. *et al.*, o sistema bicomponente de TiO₂ com WO₃ pode ocasionar em alguns casos a diminuição na atividade fotocatalítica.¹²⁵ O excesso de cargas provenientes do WO₃ pode gerar efeitos negativos, visto que em determinadas regiões do semicondutor o W pode atuar como centro de recombinação de carga, como mostrado nas equações 13 e 14.

Para Delgado *et al.*,¹²⁶ a presença de modificadores pode impedir o processo de recombinação, o que consequentemente prolonga o tempo de vida das cargas geradas. Entretanto, um efeito secundário pode se dar pela diminuição na taxa de transferência das cargas entre as interfaces quando o modificante está em excesso. Sendo assim, é de extrema importância determinar a quantidade ideal do modificador para evitar perdas na eficiência como centros de recombinação.

4.1.6 Potencial de banda plana - E_{bp}

A partir das curvas de fotocorrente foi possível estimar o potencial de banda plana – (E_{bp}) para cada eletrodo. Em potenciais mais positivos que o potencial de banda plana E_{bp} ocorre o aparecimento da fotocorrente anódica. Para estimar o E_{bp} , foi construído o gráfico do quadrado da fotocorrente ($j^2/(\text{mA cm}^{-2})^2$) versus o potencial e, a partir da faixa linear da curva foi possível traçar a reta mais provável, onde no intercepto com o eixo x obteve-se o E_{bp} (potencial de banda plana).

O potencial de banda plana é o valor no qual se estabelece um estado onde não há desdobramento das bandas. O desdobramento ocorre com aplicação de potencial acima do valor de E_{bp} e é devido à diferença de energia entre a superfície e o centro do semicondutor, gerando um campo elétrico interno que causa o entortamento das bandas de energia. No geral, é preferível que os E_{bp} apresentem menores valores possíveis, pois isso implica em um menor consumo energético. Na Tabela 5 é observado que todos os eletrodos apresentam potenciais de banda plana - E_{bp} positivos. O eletrodo Ew10, o qual apresenta o perfil de fotocorrente mais ascendente, revelou o maior valor E_{bp} ; os eletrodos E0, Ew5 e Ew15 apresentaram valores próximos a 0,10 V, enquanto que os eletrodos Ew30, Ew45 e Ew60 apresentam valores próximos a 0,0 V.

Tabela 5: Potenciais de banda plana E_{bp} calculados utilizando os dados gerados pelo tratamento aplicado às curvas de fotocorrentes.

	TiO ₂ (E0)	Ew5	Ew10	Ew15	Ew30	Ew45	Ew60
a (coef. linear)	-2,46E-05	-4,35E-05	-1,23E-04	-3,29E-05	-1,01E-05	-6,23E-06	-5,61E-06
b (coef. angular)	2,26E-04	2,97E-04	2,97E-04	2,66E-04	1,77E-04	1,10E-04	1,67E-04
Pontencial de BP (V)	0,11	0,15	0,41	0,12	0,06	0,06	0,03

Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante das caracterizações realizadas foi possível estabelecer uma preferência em relação à escolha dos eletrodos para a próxima etapa do trabalho. Considerando que os mesmos serão aplicados para a degradação fotoeletrocatalítica dos compostos propilparabeno (PPB) e bisfenol-A (BPA), a corrente fotogerada foi o principal parâmetro a ser avaliado. A fotoatividade é um indicativo direto da quantidade de cargas (elétron/buraco) fotogeradas, o que ocasiona o correto direcionamento das cargas, gerando reações de

oxidação no eletrodo de trabalho e redução no contra-eletrodo. Nesse sentido, os eletrodos E0, Ew5 e Ew10, os quais apresentaram os melhores perfis de fotoatividade (Figura 17), foram escolhidos para aplicação na degradação fotoeletrocatalítica dos compostos PPB e BPA.

4.1.7 Avaliação do tempo de resposta dos eletrodos E0, Ew5 e Ew10 submetidos à irradiação

Previamente à aplicação dos eletrodos para a degradação fotoeletrocatalítica estimou-se o tempo de resposta dos mesmos quando submetidos à irradiação e à alternância de potencial, avaliando-se a estabilidade dos mesmos. Para isso, estudaram-se dois potenciais onde os mesmos apresentam diferentes comportamentos. O potencial de -0,50 V o qual encontra-se abaixo do potencial E_{bp} e, portanto, não possui fotoatividade, e o potencial de +1,50 V onde os eletrodos apresentam uma fotoatividade elevada. Idealmente, espera-se que os eletrodos exibam valores de corrente estáveis par ambos os potenciais, o que indica uma boa estabilidade para os eletrodos devido à geração estável das cargas fotogeradas.

Na Figura 20 observa-se o curto período de tempo de fotoativação para todos os eletrodos frente à inversão do potencial, indicando que a ativação do eletrodo é extremamente rápida. Inicialmente, a mudança de potencial de -0,50 V para +1,50 V causa uma mudança abrupta de corrente para valores próximos a 15, 19 e 16 mA cm⁻² para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10, respectivamente. O tempo de resposta para essa mudança é menor que 1 segundo, indicando que o eletrodo é prontamente ativado.

Figura 20: Cronoamperometria pulsada para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 em Na_2SO_4 0,1 mol L⁻¹, 5 pulsos alternando o potencial aplicado entre -0,5 e 1,5 V por 10 segundos, utilizando uma lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 802 (2017) 33-39.¹²⁷

Nos cinco pulsos realizados a corrente gerada no potencial de +1,50 V manteve-se praticamente constante o que mostra a estabilidade do eletrodo, mantendo a fotoatividade elevada. A partir do segundo pulso observa-se que as correntes referentes ao potencial de -0,5 V apresentam tempo maior para estabilização. Provavelmente, a mudança abrupta de corrente permite que o eletrodo mantenha a transferência eletrônica ainda ativa por um curto período.

4.2 DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BISFENOL-A (BPA) E PROPILPARABENO (PPB) UTILIZANDO OS ELETRODOS E0, EW5 E EW10

No intuito de avaliar a contribuição da fotólise nos experimentos de degradação, comparou-se o espectro de emissão da lâmpada UV-Vis, obtido em um equipamento de espectralímetro, com o espectro dos compostos BPA e PPB, apresentado na Figura 21. Pode-se observar que o espectro da lâmpada encontra-se na região entre 300 e 450 nm, ou seja, há emissões tanto na região visível quanto na região do UV-A do espectro. Já os compostos BPA e PPB apresentam absorção na região abaixo de 300 nm, portanto, os espectros da lâmpada e dos compostos não coincidem, indicando que não haveria reações via fotólise. Entretanto, o espectro obtido para lâmpada está limitado ao comprimento de onda mínimo de 250 nm, dessa maneira é possível que existam emissões abaixo deste valor, o que acarreta degradações via fotólise direta.

Figura 21: Comparação entre o espectro de emissão da lâmpada de UV-Vis utilizada nos experimentos fotoquímicos e os espectros de absorção dos compostos BPA e PPB (25 mg L⁻¹).

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.1 Avaliação das degradações via fotólise e fotocatalise para os compostos bisfenol-A (BPA) e propilparabeno (PPB)

Com o objetivo de estimar a contribuição da fotólise (FT) e fotocatalise (FC) nos processos fotoeletrocatalíticos (FE) realizou-se inicialmente uma fotodegradação utilizando a lâmpada UV-Vis para os compostos BPA e PPB dos mesmos. As condições experimentais

adotadas foram: concentração do PPB e BPA de 50 mg L^{-1} , tempo de experimento de 60 minutos e temperatura do reator de 25°C ; como base de comparação avaliou-se a fotocatalise utilizando o eletrodo E0. Os experimentos foram realizados separadamente para cada composto, entretanto, os resultados foram discutidos juntos com o objetivo de avaliar diferenças quanto à eficiência de degradação de cada molécula.

Na Figura 22 (A) e (B) pode-se observar que os compostos BPA e PPB apresentaram elevada taxa de remoção via fotólise. Ambos compostos não foram mais detectados ao final dos experimentos, seguindo cinética de reação de pseudo primeira-ordem, como observado na Figura 22 (C). As constantes de velocidade foram $0,20$ e $0,07 \text{ min}^{-1}$ para os compostos BPA e PPB, respectivamente. Dessa maneira, a fotólise para o BPA revelou uma taxa de remoção quase três vezes maior do que o PPB nos primeiros 20 minutos de reação.

Figura 22: Remoção dos compostos BPA (A) e PPB (B) na degradação via fotólise e fotocatalise para o eletrodo E0 e (C) cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo para a fotólise dos compostos BPA e PPB; concentração do BPA e PPB 50 mg L^{-1} em pH 3, eletrólito Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e lâmpada de Hg de 125 W .

Fonte: Elaborado pelo autor.

A remoção de COT via fotólise também revelou ser bastante elevada para os dois compostos. Na Figura 23 pode-se observar que as porcentagens de mineralização foram de 41 e 38 % para BPA e PPB, respectivamente. Desta maneira, os experimentos revelam que as reações via fotólise apresentam um elevado desempenho para a degradação dos compostos BPA e PPB e que, portanto, os experimentos via fotoeletrocatalise terão uma contribuição considerável de reações via fotólise, os quais serão discutidos na próxima seção.

Figura 23: Porcentagem de mineralização em 60 min, na degradação do BPA e PPB (50 mg L⁻¹) via fotólise e fotocatalise para o eletrodo E0 em pH 3; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 22 e 23 observou-se também que a fotólise revelou resultados melhores quando comparada à fotocatalise tanto para remoção dos compostos BPA e PPB quanto para remoção de carbono orgânico. Tais resultados mostraram-se incoerentes, visto que a fotocatalise deveria apresentar um desempenho maior devido a contribuição do semicondutor nas reações de oxidação. Entretanto, verificou-se visualmente que as degradações via fotólise, tanto para o BPA quanto PPB, levaram à formação de intermediários insolúveis, os quais foram observados devido a elevada turbidez da solução. Tais intermediários não são considerados em medidas de COT e HPLC, ou seja, os resultados encontrados na degradação via fotólise não representaram necessariamente uma maior eficiência.

Na Figura 24 pode-se observar as imagens dos discos utilizados para filtração dos compostos BPA e PPB ao final das degradações via fotólise. Para as duas degradações há uma retenção considerável de material suspenso, proveniente da oxidação incompleta dos compostos BPA e PPB, os quais são os subprodutos insolúveis que ficaram retidos nos filtros.

Figura 24: Comparação entre os discos utilizados para filtração (20 mL de solução filtrada) ao final da degradação via fotólise: disco precedente às filtrações (a); disco com a amostra de PPB filtrada (b); disco com a amostra de BPA filtrada (c).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Vários trabalhos mostram que a oxidação de compostos fenólicos pode levar a formação de polímeros em solução, os quais são gerados quando um radical fenoxila ($C_6H_5O^*$) reage com outra molécula ainda não reativa.^{128–130} Neste caso, tanto o BPA quanto o PPB apresentam em sua estrutura molecular o grupo fenol, o que indica a possibilidade de formação de tais polímeros nas degradações via fotólise. Wu W. *et al.*¹³¹ também observaram a formação de precipitados de coloração amarela originados da polimerização de subprodutos para a degradação do BPA; tais polímeros apresentam massa molecular elevada, com m/z (massa/carga) entre 400 e 1200, e podem exibir uma toxicidade mais elevada do que a amostra inicial.

A identificação desses polímeros ainda é pouco estudada, Uchida H. *et al.*¹³² conseguiram identificar a estrutura de um composto insolúvel proveniente da degradação do BPA, o qual também apresentou toxicidade elevada. Diante desse panorama, é imperativo a otimização da degradação dos compostos BPA e PPB para remover não apenas os compostos iniciais mas garantir a redução significativa dos subprodutos gerados durante o processo, minimizando o impacto que estes podem gerar se não forem removidos.

Nas degradações via fotocatalise também foi observada a formação de compostos insolúveis. Entretanto, devido a maior cinética de degradação os mesmos foram mais facilmente oxidados ao longo dos experimentos. Portanto, devido à geração de tais polímeros

insolúveis mencionados anteriormente, os resultados de COT e HPLC referentes à fotólise do BPA e PPB não foram comparadas com as degradações via fotocatalise e fotoeletrocatalise.

4.2.2 Estudo da degradação fotoeletrocatalítica do composto Bisfenol-A (BPA) utilizando os Eletrodos E0, Ew5 e Ew10

No estudo da oxidação fotoeletrocatalítica dos compostos BPA e PPB, algumas condições foram mantidas constantes, dentre elas o eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a temperatura do reator de 25°C , tempo de experimento de 60 minutos, concentração do BPA e PPB de 50 mg L^{-1} e a irradiação UV-Vis. O potencial aplicado também foi mantido constante em $1,50 \text{ V vs. ECS}$, entretanto o mesmo também foi variado posteriormente.

Além da fotoeletrocatalise, a eletrocatalise também foi avaliada na degradação dos compostos BPA e PPB, ou seja, foram realizados experimentos aplicando-se potencial ($1,50 \text{ V}$) na ausência de irradiação UV-Vis. No entanto, para os dois compostos não se observou qualquer alteração significativa para a remoção dos compostos ou para o carbono orgânico total. Esse resultado era esperado uma vez que na ausência de irradiação a corrente do sistema é negligenciável o que reflete numa taxa de degradação extremamente baixa.

4.2.2.1 Avaliação do pH na degradação fotoeletrocatalítica do BPA

O pH influencia diretamente a eficiência na degradação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica. Dentre as influências pode-se destacar (i) a mudança no valor do potencial de banda plana do eletrodo; (ii) a adsorção de espécies eletroativas e (iii) a oxidação da água e OH^- para formação de radicais $\text{OH}^\bullet$ ou a formação de outras espécies de menor poder oxidante.¹³³ As reações para formação dos radicais $\text{OH}^\bullet$ a partir das moléculas de H_2O e OH^- adsorvidas no semicondutor utilizando eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT/WO}_3$ encontram-se exemplificadas nas equações 15, 16 e 17. Inicialmente, ocorre a fotogeração das cargas elétron (na BC) e buraco (na BV), onde os buracos (h^+) reagem posteriormente na superfície do eletrodo com H_2O e OH^- formando os radicais $\text{OH}^\bullet$ adsorvidos.

No estudo, avaliou-se o pH da solução de BPA nos meios básico (pH 10), ácido (pH 3) e neutro (pH 7), os quais foram monitorados e corrigidos durante os experimentos utilizando soluções diluídas de NaOH e H₂SO₄. Como parâmetros para avaliação monitorou-se a remoção dos compostos por cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC-UV e qualitativamente por medidas de espectrofotometria na região UV-Vis, a eficiência de mineralização foi avaliada via carbono orgânico total – COT.

Na Figura 25 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de remoção do BPA em função do tempo de experimento. O monitoramento do composto BPA foi realizado via análises por HPLC/UV e a concentração encontra-se normalizada ([C]/[C₀]).

Figura 25: Influência do pH na remoção de BPA na degradação fotoeletrocatalítica para os eletrodo de E0, Ew5 e Ew10 com potencial de 1,5 V vs. ECS, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração do BPA 50 mg L⁻¹, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, lâmpada de Hg de 125 W e pHs 3, 7 e 10.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar na Figura 25 que o meio ácido favoreceu degradação do BPA, onde a ordem crescente da eficiência foi pH 10, 7 e 3 para os três eletrodos avaliados. Em pH 3 o BPA não foi detectado após 20 minutos de reação para os eletrodos E0 e Ew5, e após 30 minutos para o eletrodo Ew10. Nos pHs 7 e 10 o composto BPA não foi mais detectado após 45 minutos de experimento, ou seja, a velocidade de reação também foi alta para os valores de pH com menor eficiência.

Apesar de complexa a avaliação do pH, pode-se considerar alguns pontos importantes para compreender a diferença de degradação em relação aos diferentes valores de pH. O TiO_2 apresenta ponto isoelétrico (valor de pH onde o semicondutor apresenta carga elétrica líquida igual a zero) em torno de pH 6,5¹³⁴ e a molécula de BPA possui $\text{pK}_a \sim 9,9$;¹³⁵ consequentemente, a condição de pH 3 resulta na superfície do eletrodo e na molécula de BPA carregadas, ambas positivamente. Em relação ao WO_3 , como a mesmo é proporcionalmente menor se comparado ao $\text{TiO}_2\text{-NT}$ (eletrodos Ew5 e Ew10), este apresenta menor influência em relação ao pH. Além disso, o WO_3 possui ponto isoelétrico extremamente baixo (pH 0,5),¹³⁶ o que resulta em uma superfície negativamente carregada para os 3 valores de pH estudados. Desse modo, a atração eletrostática em meio ácido não é favorecida o que reduz a adsorção do BPA na superfície do eletrodo.

Considerando que a atração eletrostática propiciaria uma melhora significativa na degradação devido a oxidação direta das moléculas pelos buracos gerados na superfície, os resultados indicam que a maior eficiência em meio ácido não depende da adsorção das moléculas de BPA. Deste modo, o estudo sugere que a degradação do BPA estaria sendo governada preferencialmente por reações com os radicais hidroxila gerados após a oxidação da água adsorvida na superfície do eletrodo.

Adicionalmente, em meio ácido ocorre a protonação da molécula de BPA que torna-a mais susceptível ao ataque nucleofílico do radical $\text{OH}^\bullet$. Já para o meio básico, a molécula de BPA é desprotonada e apresenta pares de elétrons livres que podem estabilizar a molécula devido a ressonância com o anel aromático, conforme representado na Figura 26. Logo, o pH do meio pode alterar a estabilidade da molécula o que influencia diretamente a eficiência de degradação.

Figura 26: Protonação/desprotonação do composto BPA em meio ácido e básico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Wu W. *et al.*,¹³¹ o pH da solução afeta diretamente o poder oxidante dos radicais $\text{OH}^\bullet$ gerados na superfície do eletrodo. Considerando que o potencial padrão de redução do $\text{OH}^\bullet$ em pH 0 é $E^\circ = 2,59 \text{ V}$ (de acordo com a equação de Nernst $E^\circ(\text{OH}^\bullet_{\text{aq}}/\text{H}_2\text{O}) = 2,59 - 0,059 \times \text{pH}$) em condições ácidas os radicais $\text{OH}^\bullet$ exibem maior poder oxidante o que justifica a maior oxidação do composto BPA, ao contrário do que ocorre em meio básico. Além disso, em meio básico o CO_2 gerado durante a oxidação eletroquímica do BPA pode ser convertido a HCO_3^- e CO_3^{2-} os quais são sequestradores de radicais $\text{OH}^\bullet$ e inibem, portanto, a oxidação do BPA, justificando também a menor eficiência em meio básico.¹³¹

O composto BPA apresenta bandas características no espectro UV-Vis; neste caso, é possível monitorá-lo a partir da redução da intensidade das bandas presentes nos espectros. Os espectros UV-Vis foram apresentados somente na melhor condição de degradação para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10, uma vez os mesmos apresentaram resultados muito semelhantes e foram reportados apenas qualitativamente.

Na Figura 27 observam-se os espectros resultantes da degradação fotoeletrocatalítica do BPA para os três eletrodos em pH 3. As bandas de absorção na região de 275 e 227 nm, as quais são atribuídos ao grupo hidroxila e ao anel benzênico na molécula de BPA¹³⁷, respectivamente, diminuiram gradativamente com o tempo de experimento. Nos primeiros 30 minutos de reação as respectivas bandas não foram mais detectadas. Devido à rápida remoção, não foi possível observar diferenças quanto à cinética de degradação entre os eletrodos.

Figura 27: Espectros UV-Vis para remoção fotoeletrocatalítica de 50 mg L⁻¹ composto BPA no potencial 1,50 V vs. ECS para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 no pH 3; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os cromatogramas obtidos para as degradações em pH 3,0 podem, além de fornecer o decaimento da concentração do composto BPA (discutidos na Figura 25), mostrar qualitativamente o aparecimento ou decaimento de subprodutos gerados durante as degradações. Neste caso, tais intermediários devem apresentar absorção no mesmo comprimento de onda de detecção do BPA (210 nm).

Na Figura 28 é possível observar que o BPA não é mais detectado após 30 minutos de reação. Dois intermediários, com picos em 5,6 e 6,4 minutos e uma banda larga, entre 3 e 4 minutos, foram observados após o início do experimento. Entretanto, os mesmos diminuíram gradativamente não sendo mais detectados ao final da degradação indicando a remoção destes intermediários de reação. Como os três eletrodos apresentaram os mesmos perfis cromatográficos, possivelmente os mecanismos e rotas de degradação foram similares, levando a formação dos mesmos intermediários que ao longo dos experimentos também foram degradados.

Figura 28: Cromatogramas obtidos através das análises de HPLC/UV para a degradação fotoeletrocatalítica do BPA 50 mg L⁻¹ no potencial 1,5 V para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 no pH 3; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para efeito de comparação entre as velocidades de remoção do composto BPA em função dos diferentes eletrodos e valores de pH, avaliou-se qual modelo cinético poderia melhor se ajustar aos dados de degradação obtidos via HPLC/UV (Figura 29). Neste caso, o logaritmo neperiano do decaimento de concentração do composto BPA apresentou uma relação linear com o tempo de degradação. Portanto, a remoção da molécula de BPA seguiu o modelo de pseudo primeira ordem, sendo regido pelo transporte de massa na qual a velocidade de reação depende da concentração inicial do BPA. Tal modelo é representado pela equação 3 a seguir.

$$\ln C = -K_{ap} \cdot t$$

Equação 3

Onde C é a concentração normalizada do composto BPA, $K_{aparente}$ (min^{-1}) é a constante de velocidade aparente e t (min) é o tempo de experimento.

Na Figura 29 (A) pode-se observar que a remoção do BPA para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 em pH 3,0 seguiu uma reação de cinética de pseudo primeira ordem, onde os gráficos $\ln[C]/[C_0]$ versus tempo de reação apresentaram relação linear entre as variáveis. O eletrodo E0 apresentou remoção do BPA ligeiramente maior se comparado aos eletrodos Ew5 e Ew10. As constantes de velocidade foram 0,21; 0,17 e 0,17 min^{-1} para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10, respectivamente.

Figura 29: (A) Cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo para o composto BPA no pH 3 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10; (B) Gráfico da constante de velocidade aparente (k_{ap}) em função do pH da solução para a degradação fotoeletrocatalítica para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10 no potencial de 1,5 V vs. ECS.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 29 (B) são mostrados os valores das constantes de velocidade para a remoção do BPA através da relação linear $\ln[C]/[C_0]$ nos três valores de pH estudados para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10. É possível observar que há uma tendência para as constantes de velocidade, havendo uma diminuição da velocidade de degradação com o aumento do pH da solução, ou seja, uma maior eficiência é obtida em pH 3,0, sendo maior para o eletrodo E0, seguido do Ew10 e Ew5.

A remoção do carbono orgânico, Figura 30, corrobora os resultados encontrados para a remoção do BPA e a redução da intensidade das bandas presentes nos espectros UV-Vis,

onde o pH 3 também apresentou a maior eficiência para mineralização seguida do pH 7 e 10. Neste caso, o controle do pH teve maior influência sobre o COT, aumentando em mais de 46 % a eficiência de mineralização ao diminuir o pH de 7 para o 3 no eletrodo E0. A porcentagem de mineralização chegou a 85; 84,8 e 81,7 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 em pH 3, respectivamente. Neste caso, a eficiência na mineralização em pH 7 e 10 foi consideravelmente menor para os três eletrodos. Comparativamente, os eletrodos E0 e Ew5 apresentaram as maiores eficiências de degradação em pH 3, tanto para a mineralização quanto para a remoção do BPA.

Figura 30: Porcentagem de mineralização na degradação fotoeletrocatalítica de BPA 50 mg L⁻¹ para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10 nos pHs 3, 7 e 10; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, E= 1,5V vs. ECS e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2.2 Avaliação do potencial aplicado nas degradações fotoeletrocatalíticas do BPA

Com o intuito de avaliar a influência do potencial na degradação fotoeletrocatalítica do BPA escolheram-se três potenciais para o estudo. Além do potencial de 1,50 V estudado anteriormente foram avaliados os potenciais de 0,50 V e 1,0 V. As escolhas tiveram como base as medidas de fotoatividade discutidas na Seção 4.1.5. Devido as maiores eficiências em meio ácido, as soluções de BPA foram ajustadas para pH 3,0 em todas as degradações. Como monitoramento avaliou-se a redução do carbono orgânico total – COT e a remoção do BPA via cromatografia líquida HPLC-UV.

Os potenciais 1,50; 1,00 e 0,50 V encontram-se todos acima do potencial de banda plana dos eletrodos E0, Ew5 e Ew10, os quais foram calculados na seção 4.1.5. Nesse caso, para qualquer um dos potenciais aplicados tem-se a geração de um gradiente de potencial e um campo elétrico, ocasionando a separação das cargas elétron/buraco fotogeradas. Espera-se que com o aumento do potencial aplicado haja maior redirecionamento dos elétrons do eletrodo de trabalho para o contra eletrodo, o que leva consequentemente a uma diminuição da taxa de recombinação de cargas elétron/buraco e com isso mais radicais hidroxila são gerados no eletrodo de trabalho.¹³⁸

Na Figura 31 é observada a remoção do BPA ao aplicar o mesmo potencial para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10. Pode-se notar que a diferença quanto à remoção de BPA considerando um potencial fixo foi pequena para todos os eletrodos. Observa-se também que mesmo nos potenciais menores de 1,00 e 0,50 V a remoção de BPA foi elevada; após 45 minutos de experimento o BPA não foi mais detectado para todos os potenciais aplicados mostrando, portanto, elevado desempenho mesmo em condições menos eficientes. A diferença mais significativa foi para no potencial de 1,50 V, onde os eletrodos E0 e Ew5 apresentaram uma remoção maior se comparados ao eletrodo Ew10.

Figura 31: Comparação entre os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 para diferentes potenciais aplicados na degradação fotoeletrocatalítica de BPA, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração de BPA 50 mg L⁻¹, pH 3, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, comparando o mesmo eletrodo para diferentes potenciais aplicados, Figura 32, observa-se que há uma variação maior quanto à remoção do BPA. Neste caso, o potencial de 1,50 V apresentou maior eficiência nos eletrodos E0, Ew5 e Ew10. Os potenciais 1,0 e 0,50 V apresentaram cinéticas de reação menores, porém próximas entre si para os três eletrodos. A partir das Figura 31 e Figura 32 observa-se que o potencial de 1,50 V aplicado aos eletrodos E0 e Ew5 revelou as maiores remoções do composto BPA.

Figura 32: Influência do potencial aplicado sobre a remoção fotoeletrocatalítica do BPA para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração do BPA 50 mg L⁻¹, pH 3, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 33 encontram-se os valores das constantes de velocidade para a remoção do BPA nos potenciais aplicados aos eletrodos E0, Ew5 e Ew10 nos primeiros 10 minutos de experimento. Em todos os casos a relação linear $\ln([C]/[C_0])$ vs. tempo revelou uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem. Para os três eletrodos é possível observar que há uma tendência para as constantes de velocidade aparente, havendo um aumento da velocidade de degradação do BPA com o aumento no valor do potencial aplicado. Para os eletrodos E0 e Ew5 a diferença entre os potenciais foi mais significativa, enquanto que para o eletrodo Ew10 observou-se uma tendência mais linear. Comparativamente, o eletrodo modificado Ew5 apresentou as maiores velocidades de reação para os três potenciais aplicados, seguido do eletrodo E0 e Ew10.

Figura 33: Comparação entre as constantes de velocidade aparente (k_{ap}) em função do potencial aplicado para a degradação fotoeletrocatalítica do BPA para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10 em pH 3. Concentração do BPA 50 mg L^{-1} , eletrólito Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação a mineralização, os potenciais aplicados apresentaram diferenças mais significativas, como observado na Figura 34. A ordem crescente de eficiência foi 0,50; 1,00 e 1,50 V para os três eletrodos, indicando que o aumento do potencial gerou um maior redirecionamento das cargas elétron/buraco. Além disso, os dados de fotoatividade, discutidos na Seção 4.1.5., revelaram correlação direta com os resultados de mineralização, onde os potenciais com maiores fotocorrentes apresentaram as maiores mineralizações. Esses dados indicam que é possível pré-estabelecer um potencial para degradação a partir de medidas de fotocorrentes.

Figura 34: Influência do potencial aplicado sobre mineralização para os eletrodo de E0, Ew5 e Ew10 na degradação fotoeletrocatalítica de BPA 50 mg L⁻¹ em pH 3, 1 h de experimento; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentre os eletrodos, o Ew5 apresentou as maiores remoções de COT para os ensaios realizados nos três potenciais estudados. A diferença de mineralização entre o potencial 1,50 e 0,50 V ficou acima de 20 %. No potencial de 1,50 V a mineralização foi praticamente igual para os eletrodos E0 e Ew5. Os eletrodos modificados Ew5 e Ew10 apresentaram maior taxa de mineralização para o potencial 1,00 V se comparado ao eletrodo não modificado E0.

Portanto, o estudo revela que há desempenhos diferentes com relação ao potencial aplicado aos eletrodos. Nos primeiros 10 minutos de experimento observa-se que o aumento do potencial implica em um aumento da velocidade de degradação do BPA. Contudo, devido à elevada cinética de reação, o BPA não é mais detectado ao final dos experimentos nos três potenciais aplicados aos eletrodos E0, Ew5 e Ew10. Já para os valores de COT as diferenças ao final da degradação são mais significativas; os resultados indicam que o maior potencial aplicado, 1,50 V, é necessário para que a mineralização seja efetiva também para os compostos intermediários gerados.

4.2.2.3 Consumo energético para a degradação fotoeletrocatalítica do composto BPA

O consumo energético (CE) é um dos parâmetros mais importantes para se avaliar a potencial aplicação de um processo eletroquímico. O CE é a energia requerida ou consumida para se realizar a oxidação dos compostos orgânicos de partida ou subprodutos durante um tempo específico de experimento. Em nossos estudos, os valores de CE foram calculados utilizando a Equação 4, que tem como unidade kWh Kg⁻¹.¹³⁹

$$CE = \frac{i.E_{cel}.t}{\Delta COT.1000} \quad \text{Equação 4}$$

O E_{cel} (V) é o potencial de célula médio, i (A) é a corrente aplicada ou registrada pelo sistema, ΔCOT (kg) é a massa de COT removida durante a degradação.

A Equação 4 não leva em consideração o consumo despendido pela fonte de irradiação. No entanto, como tal variável é mantida constante para as degradações fotoeletrocatalíticas o CE é capaz de fornecer uma boa compreensão sobre consumo do sistema. Em nosso caso, sabe-se que a lâmpada utilizada (125 W, emissão no UV-Vis) apresenta grande contribuição na degradação, como foi verificado para os experimentos via fotólise e fotocatalise.

Na Figura 35 é mostrado o CE para cada eletrodo nos diferentes potenciais aplicados para a degradação do BPA. Comparado com trabalhos similares da literatura,^{140–142} as degradações revelaram valores de CE relativamente baixos, porém deve-se notar que a fonte de irradiação pode apresentar características diferentes, como potência e faixa de emissão. No potencial de 1,0 e 1,50 V não se observaram diferenças significativas em relação aos três eletrodos, no entanto no potencial de 0,50 V o eletrodo modificado Ew5 apresentou um CE de 7,6 kWh kg⁻¹, o qual é menor se comparado ao E0 e Ew10, com 10,4 e 12 kWh kg⁻¹, respectivamente.

Figura 35: Consumo energético em função do potencial aplicado para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 durante 1 hora de degradação para o composto BPA. Concentração de BPA 50 mg L⁻¹, pH 3, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

De maneira geral, é observado um aumento do CE com o aumento do potencial aplicado para os três eletrodos. Esses dados poderiam indicar que o potencial de 0,50 V seria o mais adequado para a aplicação na degradação do composto BPA, porém deve-se considerar que o potencial de 0,50 V apresenta uma taxa de mineralização baixa se comparada aos potenciais de 1,0 e 1,50 V. A taxa de remoção de COT é de 59,3; 62,1 e 55,7 % para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10, respectivamente, para os experimentos realizados em E=0,50 V. Para o eletrodo Ew10, por exemplo, o aumento de potencial de 0,50 para 1,50 V apresenta um aumento de taxa de mineralização de ≈ 30 %. Logo, os resultados de CE mostram que para garantir efetivamente que os subprodutos sejam removidos do sistema é necessário que um potencial maior seja aplicado, portanto, o custo benefício deve ser avaliado.

4.2.2.4 Eficiência dos processos fotoeletrocatalíticos e fotocatalíticos para degradação do BPA

Com o objetivo de avaliar a contribuição do processo fotocatalítico na degradação fotoeletrocatalítica do BPA comparou-se a fotoeletrocatalise (FE), no melhor pH e potencial,

à fotocatálise (FC) no mesmo pH. As degradações via fotólise não foram comparadas com as degradações via fotocatálise e fotoeletrocatalálise devido a elevada formação de subprodutos insolúveis. Tais subprodutos interferiram nas análises de HPLC/UV e remoção de COT e comprometeram, portanto, a comparação com as outras técnicas de degradação.

Na Figura 36 pode-se observar que a remoção do BPA nos primeiros 30 minutos de reação foi maior na FE do que na FC. Os gráficos da cinética de reação ((B), (D) e (F)) comprovam que a velocidade de reação para a FE é maior que a FC para os três eletrodos estudados. Entretanto, as constantes de velocidade revelam diferenças pouco significativas entre cada técnica, indicando que há uma grande contribuição da fotocatálise no processo fotoeletrocatalítico. Devido à elevada cinética de reação para ambas as técnicas, o BPA não é mais detectado ao final dos experimentos tanto para a FE como para a FC. Comparando-se a FC pode-se observar que a cinética de reação é muito próxima, apresentando constantes de velocidade de 0,16; 0,14 e 0,14 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10, respectivamente.

Figura 36: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 1,5 V vs. ECS (FE) para a remoção do BPA em pH 3 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 (gráficos (A), (C) e (E)) e a respectiva cinética de reação (gráficos (B), (D) e (F)). Os dados foram obtidos via análise de HPLC/UV.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A diferença com relação à eficiência da FC e FE é mais pronunciável no tocante à mineralização dos compostos. Na Figura 37 observa-se que as degradações via FE praticamente dobraram a eficiência de remoção de COT em relação à FC. Estes resultados comprovam que, embora o potencial aplicado não tenha levado ao aumento significativo da remoção do BPA, este apresenta grande influência sobre remoção de COT. Neste caso, os eletrodos apresentaram o melhor desempenho devido à minimização da recombinação do par elétron/buraco o que mostra que a técnica de fotoeletrocatalise é capaz de promover melhoras quanto aos índices de mineralização.

Apesar da FC apresentar um excelente desempenho para remoção do BPA, comparável à FE, deve-se ressaltar que a FE é fundamental para reduzir a quantidade de subprodutos gerados através do aumento na taxa mineralização. Segundo alguns autores,^{143–145} intermediários provenientes da oxidação do BPA podem apresentar atividade estrogênica mais alta se comparada ao BPA, devido particularmente ao número e posição de grupos hidroxila no anel aromático; tais compostos representam um risco potencial se descartados sem o tratamento adequado.

Figura 37: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 1,5 V vs. ECS (FE) na mineralização do BPA para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10. Concentração do BPA 50 mg L⁻¹, pH 3, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de COT da FC revelam que os eletrodos Ew5 e Ew10, modificados com WO_3 , apresentaram uma eficiência de mineralização maior do que o eletrodo E0, aumentando em torno de 16 % a remoção de COT. Possivelmente a transferência eletrônica entre as bandas TiO_2 - WO_3 pode ter ocasionado a diminuição da taxa de recombinação elétron/buraco. Com isso, há um aumento da quantidade de buracos que chegam à superfície do eletrodo que, por conseguinte geram maior quantidade de radicais hidroxila disponíveis para degradação.

Diante desses aspectos, pode-se concluir que a modificação dos eletrodos de TiO_2 com WO_3 desempenhou uma melhora significativa na atividade, tanto na fotocatálise quanto na fotoeletrocatalise, como ficou demonstrado nos resultados discutidos anteriormente. Além disso, o pH e o potencial aplicado apresentam grande influência no processo de degradação do composto BPA.

4.2.3 Estudo da degradação fotoeletrocatalítica do composto propilparabeno (PPB) utilizando os Eletrodos E0, Ew5 e Ew10

Como o propil-parabeno (PPB) apresenta estrutura química similar ao BPA, os parâmetros avaliados para degradação fotoeletrocatalítica do BPA também foram analisadas para o PPB; dentre eles, a variação no pH, potencial aplicado, eletrólito suporte, concentração do PPB e tempo de experimento.

4.2.3.1 Avaliação do pH na degradação fotoeletrocatalítica do PPB

Na Figura 38 encontram-se os gráficos da concentração normalizada do PPB em função do tempo de experimento no valores de pH estudados, obtidos através de análises via HPLC/UV. Os experimentos foram realizados a partir da concentração inicial de PPB de 50 mg L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e sob irradiação pela lâmpada de Hg de 125 W. Como observado para a degradação com o BPA, a eficiência na remoção do PPB foi maior em pH 3 seguido do pH 7 e 10 para os três eletrodos.

Em pH 3 e 7 o PPB não foi detectado após 30 minutos de reação, enquanto que em pH 10 ainda foi possível detectá-lo após 60 minutos em concentrações próximas a 1 mg L⁻¹. Para os três eletrodos a remoção do PPB foi maior nos primeiros 10 minutos de reação; possivelmente houve uma competição entre o PPB e os subprodutos formados na degradação, o que acabou diminuindo a eficiência na remoção do PPB após os primeiros 10 minutos.

Figura 38: Influência do pH na remoção de PPB na degradação fotoeletrocatalítica para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 com potencial de 1,5 V vs. ECS, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração do PPB 50 mg L⁻¹, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, lâmpada de Hg de 125 W em pH 3, 7 e 10.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 802 (2017) 33-39.¹²⁷

Na Figura 39 são observados os espectros para a degradação do PPB utilizando os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 em pH 3. Os espectros UV-Vis foram apresentados somente no pH de melhor eficiência de degradação para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10, sendo discutidos qualitativamente.

O composto apresenta duas bandas características, uma na região de 200 e outra na região de 260 nm, atribuídas ao anel aromático da molécula. As mesmas são reduzidas gradativamente ao longo dos experimentos, não sendo mais detectadas após 30 minutos de experimento. Os três eletrodos apresentaram perfis semelhantes na redução da intensidade das bandas dos espectros o que indica que a eficiência na degradação também foi semelhante. Entretanto, o eletrodo Ew10 ainda apresenta um pico de baixa intensidade na região de 200 nm ao final da degradação.

Figura 39: Espectros UV-Vis para remoção fotoeletrocatalítica de 50 mg L⁻¹ do composto PPB no potencial 1,50 V vs. ECS para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 em pH 3; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Qualitativamente, os cromatogramas também podem revelar informações importantes quanto a degradação do composto PPB e, principalmente, quanto ao aparecimento de subprodutos durante as degradações. Neste caso, os subprodutos devem apresentar absorção no mesmo comprimento de onda de detecção do PPB via HPLC/UV (210 nm).

Os cromatogramas da Figura 40 também revelam uma excelente remoção do PPB para os três eletrodos em pH 3. Há uma diminuição na intensidade do pico do PPB, não sendo mais detectado após 20 minutos de degradação para os três eletrodos. Concomitantemente há o aparecimento de um intermediário após o início da degradação no tempo de retenção de 6,5 minutos. No entanto, pode-se observar que o mesmo diminui gradativamente não sendo detectado após 30 minutos de reação. Após 30 minutos de degradação não são mais detectados picos provenientes do PPB ou de subprodutos para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10.

Figura 40: Cromatogramas obtidos através das análises de HPLC/UV para a degradação fotoeletrocatalítica do PPB 50 mg L⁻¹ no potencial 1,5 V para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 no pH 3; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A comparação na eficiência de degradação entre os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 no pH 3,0, que apresentou maior eficiência, pode ser observada na Figura 41 (A). O eletrodo modificado Ew5 apresentou um melhor desempenho em comparação aos eletrodos E0 e Ew10, os quais apresentaram cinética de degradação semelhantes. Os três eletrodos seguiram cinética de reação de pseudo primeira-ordem, tendo como constantes de velocidade aparente 0,12; 0,17 e 0,12 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10, respectivamente. Na Figura 41 (B) observa-se novamente uma tendência linear para as constantes de velocidade na relação $\ln[C]/[C_0]$ para os valores de pH estudados. Os três eletrodos revelaram diminuição da velocidade de reação com o aumento do pH da solução. O eletrodo Ew5 apresentou a maior velocidade de

reação para o pH 3, enquanto que em pH 7 e 10 os eletrodos E0 e Ew5 apresentaram cinética de reação semelhantes.

Figura 41: (A) Cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo para o composto PPB no pH 3 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10; (B) Gráfico da constante de velocidade (k) em função do pH da solução para a degradação fotoeletrocatalítica do PPB para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10 no potencial de 1,5 V vs. ECS.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 802 (2017) 33-39.¹²⁷

Considerando que em pH 3, tanto a molécula de PPB (pK_a 8,3)¹⁴⁶ quanto a superfície do eletrodo estão carregadas positivamente, a degradação do PPB pelos buracos da superfície não é favorecida devido à repulsão eletrostática entre os mesmos. Com isso, a degradação ocorre por meio dos radicais hidroxila gerados pela oxidação da água na superfície. Como já discutido para o BPA, em condições ácidas os radicais $OH^\bullet$ exibem maior poder oxidante o que justifica a elevada taxa de oxidação para o PPB. Adicionalmente, em pH ácido a protonação da molécula de PPB forma regiões com densidade de carga positiva (Figura 42), tornando-a susceptível ao ataque nucleofílico do $OH^\bullet$, ou seja, o pH ácido favorece a oxidação da mesma o que pode contribuir para o aumento na eficiência de degradação. Em pH 10 tanto a molécula de PPB quanto a superfície do TiO_2 estão carregadas negativamente, portanto, a repulsão eletrostática também ocorre em pHs básicos.

No meio alcalino a desprotonação da molécula de PPB desloca no sentido da formação da base conjugada (Figura 42), a qual é estável devido a ressonância com o anel aromático. Como consequência, o ataque nucleofílico na molécula de PPB é menos favorecido em condições básicas, contribuindo também para a redução na eficiência de degradação. Para Fang H. *et al.*⁸⁵ a menor eficiência de degradação do PPB em condições alcalinas ocorre devido

à maior a formação do radical fenoxila o qual pode reagir com os elétrons no contra eletrodo regenerando o composto original; esse efeito reduziria drasticamente a degradação do PPB.

Figura 42: Protonação/desprotonação do composto PPB em pH ácido e básico.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 802 (2017) 33-39.¹²⁷

Analisando a remoção de COT, pode-se observar na Figura 43 que os eletrodos apresentaram considerável variação para a degradação do PPB nos valores de pH estudados. A eficiência na remoção acompanhou a mesma tendência observada para a remoção de BPA, sendo maior para o pH 3 seguido do pH 7 e 10 para os três eletrodos. Em pH 3, todos os eletrodos revelaram excelentes desempenhos, apresentando porcentagens acima de 80 % na remoção de COT. Entretanto, o eletrodo modificado Ew5 apresentou desempenho ligeiramente melhor em comparação aos demais. Esse resultado corrobora os resultados quanto à remoção do PPB onde o eletrodo Ew5 também apresentou melhor desempenho. Portanto, o estudo de pH revela que apesar de o meio ácido, básico e neutro serem efetivos para a remoção do PPB, há grandes diferenças quanto ao processo de mineralização. Deste modo, o pH 3,0 é requerido para que a remoção de compostos intermediários gerados durante o processo também seja efetiva.

Figura 43: Influência do pH sobre a mineralização na degradação fotoeletrocatalítica de PPB 50 mg L⁻¹ para os eletrodo de E0, Ew5 e Ew10 nos pHs 3, 7 e 10; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, E= 1,50 V vs. ECS e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 802 (2017) 33-39.¹²⁷

4.2.3.2 Avaliação do potencial aplicado nas degradações fotoeletrocatalíticas do PPB

Os potenciais aplicados também foram avaliados no estudo da degradação fotoeletrocatalítica do PPB, sendo os mesmos estudados para a degradação do BPA (1,50; 1,00 e 0,50 V). Na Figura 44 pode-se observar a diferença quanto à eficiência dos eletrodos E0, Ew5 e Ew10 ao aplicar-se um mesmo potencial. Para os três potenciais estudados o eletrodo Ew5 apresentou as maiores remoções do PPB; os eletrodos E0 e Ew10 apresentaram desempenhos semelhantes para os potenciais de 1,00 e 1,50 V. O potencial de 0,50 V apresentou uma diferenciação maior entre os eletrodos, sendo maior para o eletrodo Ew5, seguido do eletrodo E0 e Ew10. Em todos os casos pode-se observar que a eficiência de remoção do PPB seguiu-se a mesma tendência observada para as fotoatividades dos eletrodos, as quais foram discutidas na seção 4.1.5.

Figura 44: Comparação da degradação fotoeletrocatalítica de PPB para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 sob diferentes potenciais aplicados, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração de PPB 50 mg L⁻¹, pH 3, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 802 (2017) 33-39.¹²⁷

Na Figura 45 pode-se observar a influência do potencial sobre cada eletrodo estudado. Neste caso é possível comprovar que o potencial 1,50 V apresentou a maior eficiência para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10. Apesar dos potenciais 1,00 e 0,50 V revelarem desempenhos menores, todos os potenciais apresentaram excelentes taxas de remoção, onde o PPB não foi detectado após 30 minutos para o eletrodo Ew5 e após 45 minutos para os eletrodos E0 e Ew10.

Figura 45: Influência do potencial aplicado sobre a remoção fotoeletrocatalítica do PPB para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10, obtidos via análise de HPLC/UV. Concentração do PPB 50 mg L⁻¹, pH 3, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 46 pode-se observar os valores das constantes de velocidade para a degradação do PPB nos diferentes potenciais e eletrodos aplicados; os valores compreendem os primeiros 20 minutos de experimento. Os três eletrodos mostraram uma tendência para o aumento da velocidade de reação com o aumento no valor do potencial aplicado, ou seja, os resultados comprovam que tanto o potencial como a modificação do eletrodo apresentam influência sobre a degradação do PPB. O eletrodo Ew5 apresentou a maior velocidade para os três potenciais, enquanto que os eletrodos E0 e Ew10 revelaram desempenhos diferentes apenas para o potencial de 0,50 V. Em todos os casos a relação linear $\ln([C]/[C_0])$ vs. tempo revelou uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem.

Figura 46: Comparação entre as constante de velocidade (k) em função do potencial aplicado para a degradação fotoeletrocatalítica do PPB para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10 em pH 3. Concentração do PPB 50 mg L^{-1} , eletrólito Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 802 (2017) 33-39.¹²⁷

Quanto à remoção de COT observa-se novamente que a degradação foi fortemente dependente do potencial aplicado. Os três eletrodos revelaram as maiores porcentagens de mineralização para o potencial de 1,50 V, seguido do potencial 1,00 e 0,50 V, como observado na Figura 47. Comparando-se os eletrodos, observa-se que o eletrodo modificado Ew5 sobressaiu-se para os três potenciais estudados. O eletrodo Ew5, como observado também para a remoção do PPB, acabou apresentando melhor desempenho para mineralização comparado ao eletrodo E0. O eletrodo Ew10 apresentou a maior influência em relação aos potenciais, com uma diferença entre o potencial de 1,50 e 0,50 de quase 40 % para remoção de COT. A maior eficiência para o eletrodo Ew5 indica possivelmente uma melhor junção das bandas dos semicondutores $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ o que possibilitou em um maior redirecionamento das cargas, gerando por conseguinte maior quantidade de radicais, o que aumenta também a taxa de mineralização.

Figura 47: Influência do potencial aplicado sobre a mineralização para degradação fotoeletrocatalítica de PPB 50 mg L⁻¹ para os eletrodos de E0, Ew5 e Ew10 em pH 3; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 802 (2017) 33-39.¹²⁷

De maneira geral, o tratamento fotoeletrocatalítico revelou diferenças relevantes quanto à degradação do PPB e BPA. Os experimentos com BPA apresentaram uma velocidade de reação maior para a remoção do composto se comparado à remoção do PPB nas mesmas condições, ou seja, esses dados indicam que o BPA apresentou maior eficiência de degradação com relação ao PPB. Entretanto, a taxa de mineralização do BPA foi menor que a taxa do PPB, dessa maneira, possivelmente os intermediários formados na degradação do BPA apresentaram menor propensão à oxidação em relação aos intermediários gerados na degradação do PPB, o que se traduziu em uma menor remoção de COT para o BPA.

4.2.3.3 Consumo energético para a degradação fotoeletrocatalítica do composto PPB

Na Figura 48 observam-se os valores de consumo energético despendido para as degradações nos diferentes valores de potencial aplicados para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10.

Os valores de CE para mineralização do PPB encontraram-se muito próximos aos valores para a mineralização do BPA, isso pode estar relacionado com a estrutura química similar das duas moléculas. É observado que o valor do consumo energético requerido para mineralizar o composto PPB aumentou com o aumento do potencial aplicado, como verificado para o BPA, entretanto, deve-se ressaltar novamente que a mineralização em potenciais menores como 1,0 e 0,50 V apresenta uma menor eficiência comparada ao potencial de 1,50 V.

Figura 48: Consumo energético em função do potencial aplicado para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 durante 1 hora de degradação para o composto PPB. Concentração de PPB 50 mg L⁻¹, pH 3, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com relação aos eletrodos E0, Ew5 e Ew10, houve uma maior diferenciação quanto ao CE; o eletrodo E0 apresentou um maior consumo energético nos três potenciais aplicados para mineralização do PPB comparado aos eletrodos Ew5 e Ew10. Logo, esses dados mostram que tanto o eletrodo Ew5 como o Ew10 são economicamente mais indicados para a aplicação nas degradações com PPB, além disso, tais eletrodos também apresentaram as maiores taxas mineralização do composto PPB, o que reforça a escolha de tais eletrodos.

4.2.3.4 Eficiência dos processos fotoeletrocatalíticos e fotocatalíticos para degradação do PPB

A contribuição da fotocátalise (FC) também foi avaliada no processo fotoeletrocatalítico (FE) para a degradação do PPB, ambos em pH 3 e em potencial de 1,50 V para a FE, variáveis estas que apresentaram a maior eficiência de degradação. Como para o BPA, a degradação via fotólise para o PPB revelou uma elevada formação de subprodutos insolúveis, os quais interferiram nas análises de HPLC/UV e remoção de COT. Portanto, tal técnica não foi comparada com os resultados das degradações via fotocátalise e fotoeletrocátalise.

A remoção do PPB, Figura 49, revela que a FE apresenta uma maior velocidade de reação comparada a FC para os três eletrodos estudados. Há uma diminuição considerável no tempo de experimento para remoção do PPB, na FE o composto não é mais detectado após 20 minutos enquanto que na FC após 45 minutos o PPB é ainda observado. Para ambas as técnicas o PPB não é mais detectado ao final dos experimentos revelando que mesmo a fotocátalise apresenta boa eficiência de degradação.

Figura 49: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 1,5 V vs. ECS (FE) na remoção do PPB em pH 3 para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10 (gráficos (A), (C) e (E)). Cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo para o composto PPB (gráficos (B), (D) e (F)). Os dados foram obtidos via análise de HPLC/UV.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparativamente ao BPA, o PPB revelou uma cinética de reação mais lenta para FC, indicando que o composto apresenta menor degradabilidade. Os valores para as constantes de velocidade foram menores e muito próximos entre si na FC indicando uma cinética de reação de pseudo primeira ordem. Os valores da constante foram 0,07; 0,07 e 0,065 min^{-1} para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10, respectivamente.

Os resultados para remoção de PPB estão em concordância com os valores de COT, Figura 50, onde FE apresentou maior remoção de COT em relação à FC para os três eletrodos. Os eletrodos E0 e Ew5 revelaram remoções de COT muito próximos para a FC, enquanto que o eletrodo modificado Ew10 apresentou um desempenho menor. Já para as remoções de COT via FE, os três eletrodos apresentaram desempenhos elevados, com mineralização acima de 90 % para praticamente os três eletrodos.

Figura 50: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 1,5 V vs. ECS (FE) na mineralização do PPB para os eletrodos E0, Ew5 e Ew10. Concentração do PPB 50 mg L⁻¹, pH 3, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa maneira, a diferença entre as técnicas mostrou-se significativa, a FE para os três eletrodos aumentou em mais de duas vezes a porcentagem de remoção de COT em relação à FC. Fang H. *et al.* mostraram a formação de diversos subprodutos com toxicidade superior ao PPB a partir da degradação fotocatalítica do PPB utilizando TiO₂,⁸⁵ esses dados reforçam a necessidade de se garantir a máxima eficiência não apenas na remoção do PPB mas também de seu subprodutos via fotoeletrocatalise. Portanto, os resultados indicam que mesmo havendo boa remoção do PPB para ambas as técnicas, o FE sobressaiu devido ao alto desempenho para a mineralização tanto do PPB como para os intermediários gerados.

Apesar da FC e FE apresentarem os mesmos princípios para oxidação de compostos orgânicos, a FE sobressai devido à minimização da recombinação do par elétron/buraco, o que aumenta o desempenho na degradação. Esses resultados demonstram a importância da técnica de FE para obter-se um melhor desempenho no processo de degradação, alcançando excelentes resultados tanto na remoção do PPB quanto a mineralização.

4.2.4 Avaliação da estabilidade dos eletrodos E0, Ew5 e Ew10

Dentre as características do TiO_2 destaca-se a estabilidade química e fotoquímica em uma ampla faixa de potencial e pH. Nesse sentido, com o intuito de avaliar a estabilidade dos eletrodos, comparou-se a fotoatividade antes e após as sucessivas degradações realizadas. No total, cada eletrodo foi utilizado em mais de 20 horas de experimentos fotoeletrocatalíticos.

Figura 51: Comparação da fotoatividade dos eletrodos E0, Ew5, Ew10 precedente e após as sucessivas degradações fotoeletrocatalíticas. Fonte de radiação: lâmpada de Hg de 125 W, eletrólito Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 802 (2017) 33-39.¹²⁷

Na Figura 51, pode-se observar que as fotocorrentes dos eletrodos E0, Ew5 e Ew10 mantiveram-se estáveis mesmo após as consecutivas degradações. Os eletrodos E0 e Ew5 apresentaram perfis de fotoatividade similares, onde o valor de corrente deslocou para potenciais mais negativos após as degradações. Tal comportamento revela-se interessante, visto a diminuição de energia despendida para as degradações. Em potenciais acima de 1,50 V houve uma diminuição da corrente, entretanto esta diminuição foi pequena, abaixo de 1 mA cm^{-2} . O eletrodo Ew10, no entanto, apresentou uma diminuição maior da fotoatividade, o que pode ser consequência da modificação da superfície do material ou da adsorção de compostos durante a degradação.

4.3 ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE WO₃ SOBRE SUBSTRATO DE TITÂNIO METÁLICO

Posterior ao estudo envolvendo eletrodeposição do WO₃ sobre os nanotubos de TiO₂ realizou-se a deposição do mesmo diretamente sobre placas de titânio metálico. O objetivo deste estudo foi avaliar diferenças quanto as propriedades do semiconductor WO₃ depositado sobre outro tipo de substrato. A metodologia foi a mesma otimizada para a eletrodeposição de WO₃ sobre os nanotubos de TiO₂. O tratamento térmico (450 ° C/ 2 horas) também foi realizado posterior à deposição. Neste caso, avaliou-se um maior número de tempos quanto à eletrodeposição para o WO₃, os quais foram 2,5; 5; 10; 20; 30; 45 e 60 minutos denominando os eletrodos de E2,5; E5; E10; E20; E30; E45 e E60, respectivamente.

4.3.1 Caracterização morfológica-estrutural dos eletrodos

Na Figura 52 encontram-se as imagens de MEV dos eletrodos E2,5 a E60 contendo WO₃ eletrodepositado. É possível observar claramente que o tempo de deposição influencia diretamente na quantidade de WO₃ depositada. Esses resultados estão em concordância com as modificações realizadas para os eletrodos Ti/TiO₂-NT/WO₃. Nos eletrodos E2,5; E5 e E10 as ranhuras das placas de Ti metálico, provenientes do polimento abrasivo, ainda são visíveis. Posteriormente, com o aumento no tempo de deposição (eletrodos E20; E30; E45 e E60), tais ranhuras são completamente encobertas pelo depósito de WO₃ o que torna os eletrodos menos rugosos e possivelmente com menor área superficial.

Figura 52: Imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV para os eletrodos contendo WO₃ eletrodepositado (E2,5 à E60); as imagens à esquerda correspondem a magnificação de 10.000X e a imagem à direita a magnificação de 50.000X.

Figura 52: Continuação.

Figura 52: Continuação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da caracterização por MEV foi possível estimar a quantidade de W via EDS para cada eletrodo eletrodepositado. As medidas foram realizadas na área referente às imagens com magnificação de 50.000X (6,4 x 6,4 μm), na Tabela 6 encontram-se as porcentagens de W para todos os eletrodos modificados. Observa-se um aumento proporcional no teor de W depositado com o aumento no tempo de experimento.

Tabela 6: Valores em % elementar de Ti, O e W para os eletrodos de E2,5 à E60 correspondente às imagens com magnificação de 50.000 vezes no MEV equivalentes a área de 6,4x6,4 μm .

Eletrodo	Tempo de deposição	% elementar estimada por EDS		
		Ti	O	W
E2,5	2,5 minutos	63,27	36,31	0,41
E5,0	5 minutos	56,83	42,29	0,88
E10	10 minutos	55,69	43,11	1,20
E20	20 minutos	48,36	49,13	2,52
E30	30 minutos	44,67	51,60	3,73
E45	45 minutos	38,81	55,60	5,59
E60	60 minutos	35,18	54,64	10,18

Fonte: Elaborado pelo autor.

A correlação entre as variáveis *tempo de eletrodeposição* e *porcentagem elementar de W*, Figura 53, para os sete tempos de deposição apresenta ligeira linearidade com valores de coeficiente de correlação igual a 0,94483 (Equação 1). Considerando apenas os seis primeiros tempos de deposição, Equação 2, observa-se uma excelente linearidade com bons valores de coeficiente de correlação (0,99731). Diferentemente do que acontece para a deposição sobre os nanotubos de TiO_2 , a deposição de WO_3 sobre o Ti metálico revelou uma excelente correlação entre tempo e a quantidade de W depositada. Neste caso, tanto a morfologia quanto a constituição do substrato são diferentes. O Ti metálico apresenta maior condutividade comparado ao semicondutor TiO_2 . Além disso, a diferença de topografia nos nanotubos de TiO_2 influencia a deposição e também a absorção de raios-X uma vez que este considera o percurso percorrido dentro da amostra ao longo do eixo do detector. Tais diferenças podem interferir na deposição do WO_3 bem como na estimativa do W sobre o TiO_2 .

Figura 53: Análise da linearidade entre a % elemental de W estimada via EDS em função do tempo de deposição.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o intuito de observar a formação de estruturas monocristalinas de WO_3 , os eletrodos foram caracterizados por difratometria de raios-X - DRX. Na Figura 54 observa-se que todos os eletrodos apresentam excelente cristalinidade com picos característicos da fase do Ti metálico, o qual é o substrato dos mesmos. A fase cristalina do WO_3 monoclinico é confirmada pela presença dos picos 2θ em 23 e 24 para os eletrodos E10; E20; E30; E45 e E60 e adicionalmente os picos 47 e 50 para os eletrodos E30; E45 e E60. O eletrodo E2,5 aparentemente não apresenta picos referentes ao WO_3 . Entretanto, a ampliação da região 2θ entre 20 e 40 (Figura 55) é possível confirmar a fase monoclinica do WO_3 com a presença dos picos em 23 e 24. De maneira geral, a intensidade dos picos é aumentada com o aumento no tempo de deposição, ou seja, com o aumento na camada eletrodepositada de WO_3 .

Figura 54: Difratomogramas de raios-X para os eletrodos E2,5; E5; E10; E20; E30; E45 e E60 contendo WO_3 eletrodepositado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55: Difratomogramas de raios-X para o eletrodo E2,5 contendo WO_3 eletrodepositado. A região em 2θ entre 20 e 40 foi ampliada e destacada no canto superior direito.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Alguns trabalhos têm avaliado a deposição do WO_3 sobre substratos de Ti metálico. Segundo Lee W. *et al.*, o titânio metálico pode apresentar influência sobre as propriedades do WO_3 caso seja feito um tratamento térmico em temperaturas próximas à 500°C , o que levaria a passivação do titânio metálico na superfície, formando uma camada de TiO_2 -anatase sobre o substrato.¹⁴⁷ Para avaliar esse efeito, uma placa de titânio metálico foi tratada termicamente (450°C) sem o WO_3 eletrodepositado e comparada a uma placa de Ti não tratada. Na Figura 56, as análises de DRX revelam somente a presença da fase Ti metálico para ambas as placas, não detectando a presença da fase anatase do TiO_2 .

Nas imagens de MEV da Figura 57 (a) e (c) não se observa qualquer mudança quanto a morfologia após o tratamento térmico. Entretanto, as medidas de EDS mostraram um aumento considerável de oxigênio comparando o eletrodo tratado termicamente (17,53 % de O) com o eletrodo não tratado (2,65 % de O). Esses resultados indicam a formação de uma camada relativamente fina de TiO_2 anatase ou ainda amorfa sobre a superfície do substrato de Ti metálico, a qual não é detectada por DRX. Com isso, o tratamento térmico gerado após a eletrodeposição do WO_3 ocasiona na realidade a formação de um compósito constituído de Ti, TiO_2 e WO_3 o qual pode influenciar diretamente na atividade dos eletrodos.

Figura 56: Difratogramas de raios-X para o substrato de Titânio submetido ao tratamento térmico – TT (450°C por 2 horas) e sem o tratamento térmico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 57: Imagens de microscopia - MEV para o substrato de Ti não tratado (a) e tratado termicamente a 450 ° C por 2 horas (c) e análises de EDS para o substrato de Ti não tratado (b) e tratado termicamente (d).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 58 é mostrada uma representação esquemática para formação do compósito Ti/TiO₂/WO₃ nos fotoanodos. Após o polimento abrasivo (Figura 58-a) ocorre a eletrodeposição de WO₃ (Figura 58-b) que com o tratamento térmico resulta em uma camada fina de TiO₂ entre o WO₃ e o Ti (Figura 58-c). Além desta configuração, outra possibilidade seria a realização da eletrodeposição do WO₃ posterior ao tratamento térmico. Entretanto, a oxidação prévia do substrato pode promover uma fraca adesão das partículas de WO₃, ou seja, o polimento abrasivo do Ti metálico contribui para a maior aderência de nanopartículas de WO₃, o que torna a interação entre os dois materiais mais eficiente, podendo facilitar a transferência de cargas entre os semicondutores.¹⁴⁷

Figura 58: Representação da formação dos fotoanodos Ti/TiO₂/WO₃: (a) substrato de Ti metálico previamente polido; (b) eletrodeposição de WO₃ sobre o substrato de Ti e (c) formação da camada de TiO₂ após o tratamento térmico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Reflectância Difusa

Segundo relatado pela literatura,^{62,120,121} filmes contendo WO_3 são caracterizados por bandas de absorção na região visível do espectro, entre 300 e 600 nm. Nos eletrodos E2,5 e E5, com menor teor de WO_3 , são observadas absorções intensas na região próxima à 600 nm, Figura 59. Essa característica é de extrema importância visto que tais eletrodos podem ser fotoativados com irradiação visível. É interessante observar que na região entre 200 e 300 nm todos os eletrodos apresentaram perfis de absorbância muito similares e com intensidades relativamente próximas, esses dados podem estar associados à presença da fase anatase do TiO_2 (gerado no tratamento térmico), o qual apresenta intensa absorção nesta região UV do espectro. Nos eletrodos E10 à E60 são observadas franjas de interferências em diferentes regiões do espectro, dificultando a interpretação dos mesmos. Para Perathoner *et al.*, tais franjas apresentam relação direta com a estrutura dos eletrodos e podem ser decorrentes de depósitos de filmes finos.¹²²

Figura 59: Espectros de absorção para os eletrodos modificados com WO_3 sobre o Ti metálico: E2,5; E5; E10; E20; E30; E45 e E60.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para Chiarello G. L. *et al.*,¹⁴⁸ depósitos de filmes com espessuras menores que 2 μm podem exibir um padrão de franjas proveniente da interferência das ondas que refletem da superfície do filme com aquelas que propagam através do filme e são refletidas do substrato. A frequência dessas franjas aumenta com o aumento da espessura do filme diminuindo a sua amplitude. Apesar de não ser possível avaliar a espessura do filme de WO_3 depositado, na Figura 59 é possível confirmar esse padrão para tais franjas onde o número de ondas (cristas e vales) aumenta com a quantidade de WO_3 eletrodepositado.

Figura 60: Espectros de reflectância difusa para os eletrodos modificados com WO_3 sobre Ti metálico: E2,5; E5; E10; E20; E30; E45 e E60.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Posterior às análises de absorvância, foram realizadas as caracterizações via reflectância difusa, Figura 60. Para os eletrodos E2,5 e E5 há uma redução nos valores de reflectância na região próxima a 600 nm o que está em concordância com os espectros de absorvâncias. Em outro trabalho, Chiarello G. L. *et al.*¹⁴⁹ mostram que a determinação do

valor de *bandgap*, usualmente feito pelo valor da intersecção entre a linha de interpolação que intercepta o eixo das abscissas a partir dos dados de reflectância, não é possível em espectros contendo franjas de interferência. Nestes casos, o valor da reflectância diminui progressivamente em direção a comprimentos de ondas mais baixos, o que acaba deslocando os dados de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para valores maiores. Como alternativa, os autores propõem estimar a energia de *bandgap* a partir da intersecção entre a linha que interpola a franja de menor energia e a linha que interpola os valores médios das demais franjas. Para tal estimativa seria necessário a aquisição de dados adicionais na região do infravermelho próximo, o que não foi possível para os nossos dados de reflectância. Assim, apesar de não ser possível estimar os valores de *bandgap*, os dados confirmaram que os eletrodos com menor teor de WO₃ (E2,5 e E5) apresentam absorção na região visível do espectro e que certamente tal absorção aumenta com o teor de WO₃ eletrodepositado.

4.3.3 Fotoatividade dos eletrodos modificados com WO₃ sobre Ti metálico

A avaliação fotoeletrocatalítica dos eletrodos pode revelar de fato o efeito da quantidade de WO₃ eletrodepositada sobre o substrato de Ti. Devido ao uso prolongado, a lâmpada anteriormente aplicada como fonte de radiação nos estudos com os nanotubos de TiO₂ foi substituída para o presente estudo, sendo do mesmo lote de fabricação que a primeira lâmpada. Na Figura 61 encontram-se os gráficos de fotocorrente para os 7 eletrodos; a partir de +0,75 V é observado uma diferenciação nos perfis de fotocorrentes com relação à quantidade de WO₃ eletrodepositado.

Os eletrodos E2,5; E5 e E10 revelam um perfil ascendente para as fotoatividades em que não se observa qualquer patamar ou estabilização da corrente. Para os eletrodos E20; E30; E45 as fotoatividades são significativamente menores se comparadas aos eletrodos E2,5; E5 e E10 e apresentam uma estabilização da corrente. Para o eletrodo E60, com maior teor de W, há uma redução significativa na fotocorrente a partir de 1,0 V. Tais resultados mostram que a quantidade de WO₃ exerce grande influência no desempenho fotoeletrocatalítico dos eletrodos. Na ausência de radiação (linha tracejada) os eletrodos não apresentaram qualquer valor apreciável de corrente, havendo uma sobreposição das curvas de cada um.

Figura 61: Curvas de fotocorrente para os eletrodos E2,5; E5; E10; E20; E30; E45 e E60 na faixa de potencial de -0,5 à 2,0 V vs. ESC. Fonte de radiação lâmpada de Hg de 125 W, eletrólito Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

As fotoatividades dos eletrodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ apresentaram tendências semelhantes comparadas aos eletrodos $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NT}/\text{WO}_3$. No estudo com os nanotubos de TiO_2 constatou-se que há um teor ideal de WO_3 para a melhora da fotoatividade; quantidades em excesso podem atuar como centro de recombinação de cargas reduzindo a fotocorrente, conforme anteriormente discutido nas equações 13 e 14. Quando o WO_3 é depositado sobre Ti esse comportamento também é observado, uma vez que há a formação do compósito com TiO_2 passivado sobre a superfície com WO_3 depositado. Os eletrodos E2,5; E5 e E10, com baixos teores de W entre 0,41 e 1,20 %, apresentaram os melhores desempenhos fotoeletrocatalíticos. Na Tabela 7 são mostrados os valores de potencial de plana estimados para os sete eletrodos. Em todos os casos o E_{bp} apresentou valores positivos, onde os eletrodos E2,5; E5 e E10, que apresentaram as maiores fotoatividades, revelaram valores elevados de E_{bp} . Deve-se observar também que todos os eletrodos apresentaram um E_{bp} maior para ativação se comparado aos eletrodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NT}/\text{WO}_3$.

Tabela 7: Potenciais de banda plana E_{bp} calculados utilizando os dados gerados pelo tratamento aplicado às curvas de fotocorrentes dos eletrodos E2,5 a E60.

	E2,5	E5	E10	E20	E30	E45	E60
a (coef. linear)	-7,43E-05	-1,57E-05	-1,65E-05	-9,59E-06	-1,65E-05	-2,01E-5	-2,14E-5
b (coef. ang.)	1,89E-04	7,52E-05	6,66E-05	3,61E-05	5,29E-05	6,22E-05	8,05E-05
Pontencial de BP (V)	0,39	0,21	0,25	0,27	0,31	0,32	0,27

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o intuito de avaliar a contribuição do TiO_2 gerado durante o tratamento térmico comparou-se a curvas de fotocorrente do eletrodo modificado E2,5, com o eletrodo de Ti sem WO_3 , denominado Ti/TiO_2 , ambos tratados a 450 °C por 2 horas. Na Figura 62 observa-se que o eletrodo E2,5 chega a valores de fotocorrente próximos a 19 $mA\ cm^{-2}$ ao final de 2,0 V, valor este 25 % maior se comparado ao eletrodo Ti/TiO_2 (14 $mA\ cm^{-2}$). Considerando que os valores de fotocorrente para o eletrodo Ti/TiO_2 foram expressivos, é possível concluir que a camada de TiO_2 contribui significativamente no desempenho dos eletrodos modificados com WO_3 .

Figura 62: Curvas de voltametria linear (LN) obtido para fotocorrente registradas para os eletrodos Ti/TiO_2 (a) e E2,5 - $Ti/TiO_2/WO_3$ (b). Eletrólito suporte $Na_2SO_4\ 0,1\ mol\ L^{-1}$, velocidade de varredura de $10\ mV\ s^{-1}$ e fonte de irradiação lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Deste modo, a melhora no desempenho dos eletrodos $Ti/TiO_2/WO_3$ se deve à boa interação dos dois óxidos, possivelmente devido ao acoplamento das BV e BC, e não de uma soma de fotoatividades individuais do TiO_2 e WO_3 . Quando as voltametrias conseguintes são

consideradas, o eletrodo Ti/TiO₂ apresenta uma redução significativa nos valores de fotoatividade, diminuindo em 50 % a fotocorrente ao final das cinco primeiras voltametrias. Para o eletrodo E2,5 essa redução é menos pronunciada, reduzindo em torno de 10 % o valor das fotocorrentes. No entanto, deve-se observar que para o eletrodo Ti/TiO₂ há uma redução da fotoatividade em toda a faixa de potencial acima do E_{bp}, ou seja, mesmo em potenciais baixos o eletrodo não apresenta estabilidade. Possivelmente, o polimento abrasivo realizado no substrato de Ti contribuiu para a baixa aderência do TiO₂ gerado no tratamento térmico, sendo removido durante os estudos voltamétricos.

No eletrodo E2,5 os valores de fotocorrente se mantêm estáveis mesmo para potenciais mais positivos e próximos a 1,0 V, o que indica melhor estabilidade com a modificação com WO₃. Segundo alguns autores,¹⁴⁷ a melhora na estabilidade e na fotoatividade de eletrodos de WO₃ depositados sobre Ti é devido a formação de uma camada fina de compósito WO_x-TO_y através da inter-difusão de W⁶⁺ e Ti⁴⁺ na interface WO₃/TiO₂. Tal compósito pode melhorar as propriedades aderentes sobre o substrato além de melhorar a separação de cargas dentro da nanoestrutura do WO₃ bem como os processos de transferência entre as interfaces.

Todos os eletrodos modificados com WO₃ foram avaliados quanto a estabilidade a partir das voltametrias de varredura linear sob irradiação UV-Vis. Na Figura 63 observa-se que os eletrodos com menores porcentagens de W (E2,5; E5; E10 e E20) mantêm os valores de fotocorrentes praticamente constantes mostrando excelente estabilidade. Para os eletrodos com maiores teores de W (E30; E45 e E60) há uma significativa redução na fotoatividade frente às contínuas voltametrias. Possivelmente, a espessa camada de WO₃ eletrodepositada nesses eletrodos é perdida durante as voltametrias diminuindo a fotocorrente. Apesar dos eletrodos com maiores teores de W não revelarem bons perfis de fotocorrente, os demais apresentaram excelente desempenho fotoeletrocatalítico e também estabilidade. Essas características são fundamentais para aplicação dos mesmos na degradação dos compostos orgânicos.

Figura 63: Voltametrias lineares (VL) realizadas entre -0,5 e 2,0 V vs. ECS para os eletrodos E2,5 à E60. Fonte de radiação: lâmpada de Hg de 125 W, eletrólito Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em resumo, os eletrodos E2,5 e E5 apresentaram as melhores fotocorrentes (valores médios entre 20,0 e 17,0 mA cm^{-2}), e maior estabilidade frente as consecutivas voltametrias.

Diante desses resultados, tais eletrodos foram escolhidos para mais estudos visando a aplicação na degradação dos interferentes endócrinos BPA e PPB. Apesar da fotoatividade desses eletrodos ser menor se comparados aos melhores eletrodos de $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT/WO}_3$ ($\approx 22,0 \text{ mA cm}^{-2}$), cabe ressaltar que esse desempenho não deve ser comparado uma vez que os mesmos apresentam morfologias diferentes. A espessura dos nanotubos de TiO_2 ($\approx 800 \text{ nm}$), por exemplo, é consideravelmente maior que a camada de TiO_2 formada nos eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{/WO}_3$, isso reflete num desempenho não comparável para os materiais; a estrutura precisa e periódica dos nanotubos é traduzido em um melhor direcionamento das cargas entre as interfaces.

4.3.4 Estabilidade dos eletrodos E2,5 e E,5 quanto ao potencial aplicado e valores de pH

As voltametrias lineares anteriormente realizadas (Figura 63) revelaram que os eletrodos E2,5 e E,5 apresentam uma pequena redução da fotoatividade em potenciais mais positivos. Nesse sentido, decidiu-se avaliar a estabilidade de tais eletrodos em diferentes potenciais visando a aplicação nas degradações fotoeletrocatalíticas.

Na Figura 64 tem-se as cronoamperometrias para os mesmos nos potenciais 0,50; 0,75; 1,00 e 1,50 V. Todos os potenciais aplicados encontram-se acima do potencial de banda plana e, portanto, causam o redirecionamento dos elétrons para o contra eletrodo e os buracos para a superfície. Neste caso, é possível observar que os dois eletrodos apresentaram um aumento nos valores de fotocorrente com o aumento do potencial aplicado. Tal comportamento é esperado uma vez que o aumento do potencial gera um maior redirecionamento das cargas elétron/buraco.

Figura 64: Cronoamperogramas obtidos para os eletrodos E2,5 (a) e E5 (b) nos potenciais 0,50; 0,75; 1,00 e 1,50 V vs. ECS. Fonte de radiação lâmpada de Hg de 125 W e eletrólito Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} .

Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, nos potenciais 1,50 e 1,00 V os valores de corrente reduzem consideravelmente com o tempo de experimento. Para o potencial de 0,75 V a corrente é praticamente constante, porém também diminui com o decorrer do experimento. Já para o potencial de 0,50 V as fotocorrentes mantem-se estáveis durante todo o experimento. Esses dados indicam que o eletrodo apresenta uma faixa estreita de potencial no qual é estável e pode ser aplicado para as degradações dos interferentes endócrinos; potenciais acima de 0,75 V possivelmente causam a remoção do filme de WO_3 . Desse modo, decidiu adotar o potencial de 0,50 V para aplicação nas degradações dos interferentes endócrinos BPA e PPB. Considerando que as densidades de correntes são relativamente baixas em tal potencial, é esperado que a cinética de degradação para os compostos orgânicos seja mais lenta se comparado aos eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT/WO}_3$.

Como já discutido para o estudo com os eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT/WO}_3$, o pH inicial do eletrólito influencia diretamente na estabilidade dos eletrodos bem como a eficiência de degradação dos compostos BPA e PPB. Para nosso conhecimento, existem poucos trabalhos que avaliam a influência do pH sobre os valores de fotocorrente; de maneira geral o pH é avaliado somente na aplicação dos materiais em estudos de degradação. Logo, decidiu-se avaliar a fotoatividade dos dois eletrodos em uma ampla faixa de pH abrangendo os valores 2; 4; 6; 8; 10 e 12 no potencial de 0,50 V em eletrólito suporte 0,1 mol L^{-1} Na_2SO_4 . Para aplicações eletroquímicas diversos trabalhos têm mostrado que eletrodos com WO_3

eletrodepositado apresentam estabilidade em uma ampla faixa de pH, variando do meio ácido ao básico.^{150–154}

Na Figura 65 (a) e (b) são mostradas as cronoamperometrias realizadas para os eletrodos E2,5 e E5; observa-se que há uma grande diferença nos valores de fotoatividade em relação ao pH da solução. Em meio alcalino (pH 10 e 12) os valores de corrente são consideravelmente altos e maiores que em meio neutro (pH 6 e 8), que apresenta valores intermediários, e meio ácido (pH 2 e 4) o qual tem os menores valores de corrente.

Figura 65: Cronoamperometrias realizadas para os eletrodos E2,5 (a) e E5 (b) no potencial 0,50 V vs. ECS no pH 2; 4; 6; 8; 10 e 12. Fonte de radiação lâmpada de Hg de 125 W e eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando a grande variação de fotoatividade em função do pH, é possível afirmar que a fotocorrente dos eletrodos é dependente diretamente das reações que ocorrem na interface semicondutor/eletrólito e que este depende do pH do meio. Considerando que o ponto isoelétrico do TiO₂ (6,5) e do WO₃ (0,5) é em meio ácido, é esperado que os grupos hidroxila da superfície de ambos os óxidos estejam protonados em meio ácido e desprotonados em meio básico, como representando para as reações a seguir:¹⁵⁵

Fonte: elaborado pelo autor.

Para Pu *et al.*,¹⁵⁶ a maior atividade em meio alcalino ao aplicar um dado potencial ou corrente é correlacionada com a presença de grupos hidroxila na superfície dos óxidos metálicos. Os íons OH⁻ adsorvidos nos átomos de W⁶⁺ ou Ti⁴⁺ podem estabilizar para o estado de W⁵⁺ ou Ti³⁺ de acordo com as seguintes equações:

Em meio alcalino a tanto a concentração de hidroxilas como a taxa de hidroxilação na superfície dos semicondutores é alta. Isto gera, por conseguinte, estados na superfície com uma ampla distribuição de buracos. Desse modo, a transferência de carga entre o semicondutor e o eletrólito pode ocorrer através de tais estados gerados na superfície devido a carga/descarga. Para o meio ácido a taxa de hidroxilação é baixa, o que diminui a transferência de cargas e consequentemente a corrente. Para o meio neutro há um comportamento intermediário entre o ácido e o básico¹⁵⁶.

Com relação a estabilidade, observa-se que os valores de fotocorrente mantiveram-se estáveis para os eletrodos E2,5 e E5 em todos os valores de pH estudados. Esses resultados indicam que ambos os eletrodos poderiam ser aplicados na degradação fotoeletrocatalítica do BPA e PPB em uma ampla faixa de pH. No entanto, considerando que o eletrodo E2,5 apresentou fotoatividade ligeiramente maior e que os mesmos apresentaram estabilidade muito similares, decidiu-se estudar somente o eletrodo E2,5 nas degradações fotoeletrocatalíticas.

4.4 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BISFENOL-A (BPA) E PROPILPARABENO (PPB) UTILIZANDO ELETRODOS Ti/TiO₂/WO₃

Para o estudo da degradação dos compostos BPA e PPB algumas condições foram mantidas constantes comparadas aos estudos com os eletrodos Ti/TiO₂-NT/WO₃, dentre elas: concentração dos compostos (50 mg L⁻¹), eletrólito suporte Na₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) e a temperatura na célula eletroquímica (25 °C). Em relação ao pH, considerando a ampla faixa de estabilidade dos eletrodos, decidiu-se realizar as degradações fotoeletrocatalíticas nos valores de pH que revelaram as melhores fotocorrentes em meio ácido (pH 4), básico (pH 12) e próximo ao neutro (pH 8). Com relação ao potencial aplicado, o estudo da degradação fotoeletrocatalítica foi realizado somente em 0,50 V vs. ECS, uma vez que este potencial mostrou-se estável para o eletrodo E2,5.

Previamente aos estudos envolvendo a fotoeletrocatalálise, avaliou-se a eletrocatalise para o BPA e PPB utilizando o eletrodo E2,5 (E = 0,50 V na ausência de irradiação), porém, como observado também para os eletrodos de Ti/TiO₂-NT/WO₃, não obteve-se qualquer remoção apreciável dos compostos bem como redução de COT.

4.4.1 Avaliação das degradações via fotólise e fotocatalise para os compostos bisfenol-A (BPA) e propilparabeno (PPB)

Na Figura 66 (A) e (C) são mostradas as taxas de remoção dos compostos via fotólise - FT e fotocatalise - FC para o eletrodo E2,5. O monitoramento dos compostos foi realizado via análises por HPLC/UV. Como a lâmpada utilizada como fonte de irradiação foi trocada, a remoção do BPA e PPB via fotólise foi ligeiramente diferente se comparado ao estudo com nanotubos de TiO₂.

Figura 66: Remoção dos compostos BPA (A) e PPB (C) na degradação via fotólise e fotocatalise para o eletrodo E2,5 e cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo para a fotólise dos compostos BPA (B) e PPB (D). Concentração do BPA e PPB 50 mg L^{-1} em pH 4, eletrólito Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e lâmpada de Hg de 125 W. Os dados foram obtidos via análise de HPLC/UV.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando-se a FT e FC, observa-se que ambas as técnicas apresentaram desempenhos muito semelhantes para a remoção dos compostos; porém a FC apresentou uma cinética maior, como observado nas Figuras 66 (B) e (D), devido a contribuição dos semicondutores TiO_2 e WO_3 na degradação. Os buracos gerados na superfície do material $\text{Ti/TiO}_2/\text{WO}_3$ aumentam a oxidação dos compostos BPA e PPB, no entanto a recombinação elétron/buraco torna essa contribuição menos significativa. Com relação a taxa de remoção, observa-se que o BPA apresentou maior eficiência de degradação não sendo detectado após 30 minutos enquanto que o PPB não é detectado após 60 minutos de experimento. Essa diferença também foi observada para o estudo com os nanotubos de TiO_2 e pode estar relacionada a diferença de estabilidade e degradabilidade das moléculas.

Durante as degradações observou-se visualmente a formação de intermediários insolúveis tanto para o BPA como para o PPB. Esse mesmo comportamento foi observado no estudo com os eletrodos de $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT}/\text{WO}_3$, onde intermediários insolúveis foram estáveis

nas degradações via fotólise. No presente estudo, além da fotólise, tais intermediários também foram estáveis para as degradações via fotocatalise. Possivelmente o eletrodo E2,5 apresentou uma cinética de degradação mais lenta via FC para os subprodutos, o que reduziu a taxa de degradação dos mesmos. No entanto, com o aumento no tempo de experimento para três horas foi possível alcançar a degradação desses intermediários, formando possivelmente subprodutos solúveis. Dessa maneira, considerando a estabilidade de tais intermediários e a menor eficiência de degradação para os eletrodos Ti/TiO₂/WO₃ decidiu-se mudar o tempo dos experimentos para 3 horas o que possibilitou também uma melhor comparação entre as técnicas de FC e FE.

Esse panorama fica evidente para a remoção de carbono orgânico total – COT, Figura 67, onde observa-se um comportamento anômalo para as degradações via FC e FT para o BPA e PPB. A porcentagem de mineralização aumenta de 1 para 2 horas e posteriormente diminui de 2 para 3 horas de experimento para o BPA. Neste caso, a concentração de intermediários insolúveis aumenta nas primeiras 2 horas de experimento os quais não são medidos via COT. Com 3 horas de experimento há uma maior taxa de degradação de tais compostos, o que aumenta a concentração de compostos solúveis e reduz a taxa de mineralização aparente.

Figura 67: Porcentagem de mineralização na degradação do BPA e PPB via fotólise (FT) e fotocatalise (FC) para o eletrodo E2,5 em pH 4; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Cui Y. e pesquisadores observaram comportamento semelhante para a degradação com BPA, onde os compostos poliméricos insolúveis formados durante a degradação eletroquímica foram posteriormente oxidados, aumentando novamente a taxa de remoção de COT.¹⁵⁷ Para a fotólise, a cinética é consideravelmente menor e, portanto, os intermediários insolúveis mantêm-se estáveis mesmo após as 3 horas de experimento, como resultado, a remoção de COT é aparentemente elevada. Desse modo, os resultados de COT para a FC nas primeiras 2 horas e FT para as 3 horas de experimento não foram comparadas com as degradações fotoeletrocatalíticas, as quais são focos do presente estudo.

A significativa diferenciação em termos de eficiência para a FT e FC pode ser correlacionada com as rotas de degradação dos compostos. Segundo Kondrakov A. *et al.*,¹⁴³ a fotólise e fotocátalise apresentam mecanismos de reação diferentes para oxidação o que leva a formação de diferentes intermediários com estabilidades distintas. A baixa taxa de mineralização para o BPA via fotólise, por exemplo, se deve a formação de subprodutos que não absorvem na região UV a qual é característica da lâmpada. Como resultado, muitos intermediários permanecem em solução apesar de o BPA apresentar uma taxa de remoção elevada.¹⁴³

4.4.2 Estudo da degradação fotoeletrocatalítica do composto bisfenol – A (BPA) utilizando o eletrodo E2,5

Na Figura 68 (a) encontram-se os resultados para os ensaios de remoção do BPA em função do tempo de experimento, realizado via análises por HPLC/UV. É possível observar que o meio ácido (pH 4) apresentou maior eficiência, sendo que o BPA não é mais detectado após 30 minutos de experimento, seguido do pH 8 e 12 onde BPA não é detectado após 60 minutos. A eficiência de degradação é melhor observada a partir das cinéticas de reação, Figura 68 (b), onde os gráficos $\ln[C]/[C_0]$ versus tempo apresentam relação linear com constantes de velocidade iguais a 0,19; 0,16 e 0,13 para o pH 4, 8 e 12, respectivamente. Neste caso, pode-se notar que o comportamento da molécula de BPA é muito semelhante com relação à degradação com os nanotubos de TiO_2 , onde não há grandes diferenciações no tocante ao pH para a oxidação da molécula.

Figura 68: (A) Influência do pH na remoção de BPA na degradação fotoeletrocatalítica para o eletrodo de E2,5 sob potencial de 0,5 V vs. ECS, obtidos via análise de HPLC/UV. (B) Cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo. Concentração do BPA 50 mg L⁻¹, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, lâmpada de Hg de 125 W e pH 4, 8 e 12.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em pH 12 o BPA apresenta uma mudança na taxa de remoção com relação ao tempo de experimento. Nos primeiros 15 minutos a remoção do BPA é maior comparada aos outros valores de pH, porém a partir de 15 minutos essa eficiência diminui e a taxa de remoção passa a ser menor do que em pH 4 e 8. Esse comportamento também foi observado para Yoshihara S. *et al.*,¹⁵⁸ segundo os autores o BPA gera intermediários diferentes em meio básico os quais competem com o BPA para serem oxidados. No início da degradação a concentração de tais intermediários é baixa e, portanto, não há competição; no entanto, com o aumento da concentração, esses intermediários são mais facilmente degradados e a cinética de degradação do BPA diminui.

Curiosamente, as fotoatividades avaliadas na secção anterior (Figura 65) não refletiram diretamente na eficiência de remoção do BPA. A ordem crescente para os valores das fotocorrentes foram pH 4; 8 e 12 enquanto que para a remoção do BPA foi 12, 8 e 4. No entanto, a relação entre os valores de pH e a oxidação do BPA seguiu a mesma tendência verificada para as degradações com os nanotubos de TiO₂. Para o eletrodo E2,5 deve-se considerar que o óxido WO₃ apresenta-se em uma quantidade mais expressiva em relação ao TiO₂. Como o ponto isoelétrico do WO₃ é 0,5 e os valores de pKa para o BPA são 9,6 e 10,3, em meio ácido o BPA estará carregado positivamente e o eletrodo negativamente, o que proporciona uma atração eletrostática entre os mesmos. Desse modo, os resultados indicam que a degradação em meio ácido apresenta contribuição da oxidação direta das moléculas

adsorvidas pelos buracos gerados na superfície do eletrodo. Além disso, como já discutido para a degradação com os eletrodos Ti/TiO₂-NT/WO₃, a molécula de BPA sofre protonação em meio ácido tornando-a susceptível ao ataque nucleofílico. Esses resultados indicam que a eficiência de degradação em meio ácido para o eletrodo E2,5 segue mecanismos diferentes comparados aos eletrodos Ti/TiO₂-NT/WO₃ e que possivelmente apresentam rotas de degradação diferentes para cada pH.

Para os resultados de COT, Figura 69, a diferença com relação aos valores de pH foi mais pronunciada. A porcentagem de mineralização em pH 4 chegou a 81,1 % após 3 horas de experimento mesmo com um potencial aplicado de 0,50 V, indicando uma boa eficiência mesmo em potenciais baixos. Para os valores de pH 8 e 12 a mineralização foi menos significativa com 63,6 e 54,8 % de remoção de COT, respectivamente. Esses resultados demonstram uma maior influência do pH sobre os subprodutos gerados na degradação. Possivelmente a mudança no pH acarreta na formação de diferentes intermediários os quais podem apresentar propriedades distintas que influenciam a interação eletrostática com o eletrodo e afetam consequentemente a taxa de mineralização. Dessa maneira, o meio ácido mostra-se necessário não apenas para a degradação do BPA, mas para uma remoção mais efetiva dos subprodutos formados.

Figura 69: Porcentagem de mineralização na degradação fotoeletrocatalítica de BPA 50 mg L⁻¹ para o eletrodo E2,5 no pH 4, 8 e 12; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, E= 0,50 V vs. ECS, irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W) e tempo de experimento de 3 horas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de fotocorrente em relação a cada pH estudado foram monitorados durante a degradação do BPA. Analisando as fotocorrentes registradas durante as degradações, Figura 70, pode-se notar que há uma mudança na tendência dos valores de corrente com relação ao pH. Além disso, deve-se observar que os valores de corrente apresentam uma menor diferenciação em relação ao pH quando comparados ao estudo em eletrólito suporte. O pH 4 apresentou as maiores fotocorrentes, o que está em contraste com o observado somente em eletrólito suporte; para as condições de pH 8 e 12 os valores ficaram menores e próximos entre si. No entanto, essa tendência observada foi diretamente proporcional à remoção de COT e BPA, onde o pH 4 revelou maior eficiência, seguido do pH 8 e 12.

Figura 70: Acompanhamento das fotocorrentes durante a degradação fotoeletrocatalítica do BPA 50 mg L⁻¹ para o eletrodo E2,5 no pH 4, 8 e 12; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, E = 0,50 V vs. ECS e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste caso, a rota de degradação do BPA pode apresentar grande influência sobre as fotocorrentes obtidas. Em meio básico é observado visualmente a formação de subprodutos insolúveis nos primeiros 30 minutos, tais subprodutos reduzem a incidência de radiação na superfície do eletrodo o que reduz a fotocorrente e a eficiência de degradação. Com o decorrer do experimento, tais subprodutos são degradados, aumentando os valores de fotocorrente pelo maior aproveitamento da irradiação. Além disso, alguns subprodutos podem ser adsorvidos na superfície dos eletrodos o que contribuiria para a redução nas fotocorrentes. Alguns trabalhos mostram que os polímeros gerados provenientes da oxidação

do BPA podem ser adsorvidos sobre a superfície do ânodo o que reduziria os valores de fotocorrente no início da degradação, sendo posteriormente degradados aumentando novamente as fotocorrentes.^{130,137} Portanto, mesmo avaliando-se as fotoatividades previamente à degradação é preciso observar o comportamento dos compostos orgânicos frente a diferentes valores de pH. Deve-se observar também que após uma redução nos valores de fotocorrente nos primeiros 90 min, há um aumento progressivo até o final das 3 horas de experimento nos três valores de pH estudados. Esses dados indicam que o eletrodo apresentou uma boa estabilidade durante todo o tempo de experimento para os meios básico, ácido e neutro.

4.4.3 Estudo da degradação fotoeletrocatalítica do composto propilparabeno (PPB) utilizando o eletrodo E2,5

Na Figura 71 (A) tem-se o gráfico para a remoção do propilparabeno (PPB) em função do tempo de experimento nos diferentes valores de pH, realizado via análises por HPLC/UV. Observa-se a mesma tendência de remoção comparado ao BPA, onde o pH 4 apresentou uma maior eficiência, seguido do pH 8 e pH 12. No entanto, pode-se observar que para o PPB apresenta uma maior diferenciação entre os valores de pH no tocante à eficiência. Em pH 4, o PPB não é mais detectado após 60 min de degradação, em pH 8 após 90 minutos e em pH 12 após 120 min. Neste caso, a degradação da molécula PPB tem uma maior influência em função do pH; essa diferenciação é confirmada também pelas cinéticas de reação, Figura 71 (B), que apresentam constantes de velocidade iguais a 0,11; 0,05 e 0,02 para os valores de pH 4, 8 e 12, respectivamente.

Figura 71: (A) Influência do pH na remoção de PPB na degradação fotoeletrocatalítica para o eletrodo de E2,5 sob potencial de 0,5 V vs. ECS, obtidos via análise de HPLC/UV. (B) Cinética de reação $\ln [C]/[C_0]$ vs. tempo no pH 4, 8 e 12. Concentração do PPB 50 mg L⁻¹, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, lâmpada de Hg de 125 W e pH 4, 8 e 12.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como para a degradação com BPA, o meio ácido gera uma atração eletrostática entre o PPB (carregado positivamente) e a superfície do eletrodo E2,5 (carregado negativamente) o que contribui para degradação do PPB na superfície do eletrodo. No entanto, deve-se considerar que a interpretação do pH para o aumento na eficiência para degradação fotoeletrocatalítica é mais complexa devido às suas múltiplas influências. A geração de intermediários, por exemplo, pode afetar tanto a taxa de degradação do PPB como a adsorção na superfície do eletrodo.

A mesma tendência para oxidação do PPB é traduzida na a remoção de COT, Figura 72, em pH 4 há a completa mineralização da matéria orgânica com 100 % de remoção de COT, seguido do pH 8 com 87,3 % e pH 12 com 70 %. Neste caso, mesmo com a aplicação do potencial de 0,50 V obteve-se uma excelente remoção de COT, acima de 70 % para todos os 3 valores de pH estudados. Ao comparar as degradações com PPB e BPA pode-se observar que a taxa de mineralização é mais efetiva para o PPB enquanto que a taxa de remoção do composto é maior para o BPA. Esses dados apresentam forte correlação com a taxa de degradação das moléculas bem como com as rotas de degradação.

Figura 72: Porcentagem de mineralização na degradação fotoeletrocatalítica de PPB 50 mg L⁻¹ para o eletrodo E2,5 no pH 4, 8 e 12; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, E= 0,50 V vs. ECS, irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W) e tempo de experimento de 3 horas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 73 observa-se o gráfico das fotocorrentes registradas durante as degradações fotoeletrocatalíticas para o PPB. Diferentemente do que acontece para o BPA, os valores de fotocorrente apresentam uma redução menos pronunciada, a qual é observada somente nos primeiros 30 minutos de experimento. Visualmente, durante as degradações com PPB observou-se a formação de subprodutos insolúveis somente no início das degradações, o que poderia contribuir para uma redução menos significativa das fotocorrentes. Além disso, pode-se observar que os valores de fotocorrentes foram maiores se comparados à degradação com o BPA. Essa característica pode estar correlacionada com uma maior taxa de mineralização dos subprodutos, ou seja, com a maior eficiência de degradação das moléculas e possivelmente com a menor adsorção dos subprodutos formados na superfície do eletrodo. Deve-se observar também que em pH 4 os valores de fotocorrente são praticamente constantes entre 60 e 180 minutos enquanto que para o pH 8 e 12 essa tendência para estabilização ocorre somente a partir de 120 e 150 min, respectivamente; esse comportamento pode estar relacionado a maior cinética de reação em pH 4, degradando mais facilmente os subprodutos insolúveis nos primeiros 60 minutos de reação o que aumentaria posteriormente a fotocorrente.

Figura 73: Acompanhamento das fotocorrentes durante a degradação fotoeletrocatalítica do PPB 50 mg L⁻¹ para o eletrodo E2,5 no pH 4, 8 e 12; eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, E = 0,50 V vs. ECS e irradiação UV (lâmpada de Hg 125 W).

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.4 Consumo Energético para a degradação fotoeletrocatalítica dos compostos BPA e PPB

Na Figura 74 encontram-se os valores de consumo energético para o eletrodo E2,5 aplicado nas degradações para o BPA e PPB nos pH estudados. É observado que a redução nos valores de pH resultou num menor CE tanto para o BPA como para o PPB. Esse desempenho é relacionado com a taxa de mineralização, onde os compostos BPA e PPB apresentaram maior remoção de COT em pH4 seguido de 8 e 12 em um mesmo potencial aplicado, isso refletiu em um menor CE para o pH 4 seguido do 8 e 12. Além disso, deve-se observar que apesar da variação de CE ser muito pequena em relação aos valores de pH, houve uma diferença expressiva na taxa de mineralização dos compostos; esses dados justificam a utilização do pH 4 para obter uma maior eficiência de degradação.

Em todas as condições pode-se observar que o consumo energético para o eletrodo E2,5 foi muito menor comparado com os eletrodos Ti/TiO₂NT/WO₃. Esse comportamento é esperado uma vez que o potencial aplicado foi somente de 0,50 V o que refletiu também em um menor potencial de célula e reduziu, portanto, o consumo energético. No entanto, deve-se observar que os eletrodos Ti/TiO₂/WO₃ demandaram um tempo maior para a degradação

das moléculas, bem como os produtos gerados durante a degradação. Logo, apesar de haver um menor consumo energético o aumento no tempo de experimento deve ser considerado quanto a eficiência.

Figura 74: Consumo energético em função do pH da solução de BPA e PPB para o eletrodo E2,5 durante 3 horas de degradação. Concentração de e BPA PPB 50 mg L⁻¹, potencial aplicado de 0,50 V vs. ECS, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.5 Eficiência dos processos fotoeletrocatalíticos e fotocatalíticos utilizando os eletrodos de Ti/TiO₂/WO₃ para degradação das moléculas BPA e PPB

Na Figura 75 compara-se o desempenho fotocatalítico (FC) e fotoeletrocatalítico (FE) para os compostos BPA e PPB em pH 4. Ambos apresentam taxas de degradação diferentes: o BPA não é detectado após 30 minutos e o PPB após 60 minutos de experimento via FE. Com relação as técnicas, a FC e a FE apresentaram eficiências muito próximas: para o BPA ambas as técnicas têm praticamente o mesmo desempenho; para o PPB há uma maior diferenciação, mas a FE sobressai mostrando uma cinética de reação maior, com constantes de velocidade iguais a 0,10 e 0,07 para o FE e FC, respectivamente (Figura 75 (C) e (D)). Neste caso, a aplicação de um potencial relativamente baixo (0,50 V) justifica um desempenho menos pronunciado para a FE. Um menor potencial aplicado diminui o redirecionamento das cargas

elétron/buraco e consequentemente aumenta a taxa de recombinação que por sua vez reduz a número de buracos na superfície do eletrodo.

Figura 75: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 0,5 V vs. ECS (FE) para a remoção de BPA (A) e PPB (C) em pH 3 para o eletrodo E2,5 e a respectiva cinética de reação (gráficos (B) e (D)). Os dados foram obtidos via análise de HPLC/UV.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, a remoção de COT (Figura 76) revela uma maior influência com relação ao potencial aplicado. Para o BPA há um aumento de 20 % para a FE e para o PPB esse aumento é de mais de 25 %. Apesar da FE apresentar um desempenho muito próximo à FC para a remoção dos compostos, a aplicação do potencial de 0,50 V é justificada devido à mineralização ser substancialmente maior para a FE comparada à FC, principalmente para a estudo da degradação do PPB.

Figura 76: Influência do processo fotocatalítico (FC) sobre a atividade fotoeletrocatalítica no potencial de 0,5 V vs. ECS (FE) na mineralização do BPA e PPB para o eletrodo E2,5. Concentração do BPA 50 mg L⁻¹, pH 3, eletrólito Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e lâmpada de Hg de 125 W.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar de haver uma diferença de eficiência menos pronunciada de mineralização para a FC e FE se comparada aos eletrodos Ti/TiO₂-NT/WO₃, é importante ressaltar que a FE sobressaiu uma vez que possibilitou a remoção de intermediários insolúveis mesmo para tempos de 1 e 2 horas de experimento. Para a FC, devido à menor cinética de degradação, tais compostos só foram completamente removidos após 3 horas de degradação. Portanto, a aplicação do potencial de 0,50 V é justificada também para remoção de tais compostos durante as degradações.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS PARA OS PROCESSOS ENVOLVENDO OS ELETRODOS DE Ti/TiO₂-NT/WO₃ E Ti/TiO₂/WO₃ NA DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS BPA E PPB.

A comparação entre os estudos envolvendo os eletrodos de Ti/TiO₂-NT/WO₃ e Ti/TiO₂/WO₃ é complexa uma vez cada tipo de material apresentou propriedades particulares. No entanto, é interessante considerar alguns pontos relevantes. Os diferentes métodos para síntese dos eletrodos de Ti/TiO₂-NT/WO₃ e Ti/TiO₂/WO₃ refletiram em diferenças quanto a estabilidade dos materiais. O TiO₂ gerado durante o tratamento térmico (eletrodos Ti/TiO₂) apresentou fraca aderência, sendo removido quando exposto a potenciais positivos acima do potencial de banda plana. O mesmo apresentou melhorias na estabilidade somente quando modificado com WO₃, formando um filme fino TiO₂/WO₃ com maior aderência. Os nanotubos

de TiO_2 (eletrodos $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NT}$) revelaram melhor estabilidade, mantendo fotoatividade elevada mesmo após consecutivas aplicações o que refletiu em uma maior eficiência de degradação.

Apesar dos eletrodos $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ serem aplicados somente no potencial de 0,50 V deve-se considerar que uma diferença importante é o óxido de TiO_2 sintetizado. Os nanotubos de TiO_2 , gerados por anodização eletroquímica, sobressaem devido a sua melhor organização morfológica e estrutural, essa característica facilita a percolação dos elétrons no material quando este é excitado passando da banda de valência para a banda de condução. A auto-organização e alinhamento dos nanotubos permitem um caminho direto pelas paredes dos tubos de forma vetorial, minimizando efeitos indesejáveis de recombinação o que proporciona maior eficiência no processo. Para os eletrodos $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ o TiO_2 é gerado devido a passivação da placa de Ti, neste caso o transporte de elétrons ocorre em um material com menor cristalinidade o que pode causar perdas consideráveis de eficiência devido ao maior efeito de recombinação das cargas geradas durante o transporte.

Uma característica importante investigada neste trabalho e que poucos estudos têm realizado é a avaliação dos valores fotocorrente durante ou posterior às degradações; tal propriedade é importante pois pode ser relacionada a eficiência e estabilidade dos eletrodos, indicando que a separação e o transporte das cargas fotogeradas é estável. Em nosso estudo, tanto os eletrodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NT}/\text{WO}_3$ quanto $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ revelaram excelente estabilidade eletroquímica, mantendo estáveis os valores de fotocorrente. Os eletrodos $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NT}/\text{WO}_3$ foram utilizados durante mais de 20 horas de experimentos, o E0 e Ew10 revelaram uma redução da fotoatividade abaixo de 7 % em 2,0 V enquanto que o eletrodo Ew5 manteve os valores de fotocorrente constantes em toda a faixa de potencial estudada. As fotocorrentes dos eletrodos $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ foram avaliadas durante as degradações e também revelaram boa estabilidade. Utilizou-se um mesmo eletrodo E2,5 para todas as degradações com BPA e outro para o PPB, totalizando mais de 20 horas de uso para cada eletrodo, para ambos os casos as fotocorrentes mantiveram-se estáveis ao final das degradações.

Em relação a proporção dos semicondutores WO_3/TiO_2 , apesar de existirem trabalhos avaliando a relação destes na eficiência fotoeletrocatalítica, para nosso conhecimento, pela primeira vez investigou-se a influência da quantidade de WO_3 depositada sobre nanotubos de TiO_2 . Tal investigação possibilitou otimizar as condições de síntese dos eletrodos

conferindo uma melhora no desempenho. Quantidades baixas de WO_3 depositadas sobre o TiO_2 causaram uma melhor interação entre TiO_2 - WO_3 o que resultou numa melhor transferência eletrônica e por conseguinte melhor fotoatividade do material, o que traduziu-se numa elevada eficiência na degradação. Portanto, os resultados gerados a partir da síntese dos eletrodos e da degradação dos compostos BPA e PPB sugerem o uso de tais materiais como uma alternativa a ser explorada no tratamento de resíduos aquosos contaminados com poluentes orgânicos e que necessitam de tratamento adequado para o descarte.

Posterior ao estudo de degradação fotoeletrocatalítica utilizando os eletrodos Ti/TiO_2 -NT/ WO_3 e Ti/TiO_2 / WO_3 , realizou-se ainda o desenvolvimento de uma nova metodologia para a modificação da matrizes de nanotubos de TiO_2 com titanatos, a qual será abordada na próxima seção.

4.6 DESENVOLVIMENTO DE NOVA METODOLOGIA PARA INSERÇÃO DE TITANATOS ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) NO INTERIOR DE NANOTUBOS DE TiO_2 (TiO_2NT)

O estudo da modificação de eletrodos constituídos de nanotubos de TiO_2 com titanatos ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) foi conduzido durante o estágio de 10 meses realizado no exterior, de novembro de 2015 a agosto de 2016. O trabalho foi realizado no *Energy Technology Group* na *Faculty of Engineering and the Environment*, na *University of Southampton* na cidade de Southampton na Inglaterra, sob orientação do professor Dr. Dmitry Bavykin com bolsa BEPE da FAPESP (processo nº 2015/08815-9).

4.6.1 Caracterização morfológica estrutural dos materiais sintetizados

A morfologia dos materiais precursores (titanatos e nanotubos de TiO_2), os quais foram utilizados para as modificações via eletroforese, foram caracterizados inicialmente por microscopia eletrônica de varredura - MEV. Os primeiros materiais caracterizados foram os titanatos com morfologia de nanofolhas (TiNS) e nanotubos (TiNT) sintetizados via técnica de sol-gel e hidrotérmica, respectivamente. Na Figura 77 (a) pode-se observar que as nanofolhas de titanatos (TiNS) apresentaram uma estrutura ordenada e bem definida, com uma morfologia retangular com regularidade elevada e comprimento de aproximadamente 20 nm. Tal morfologia torna os TiNS candidatos ideais para a deposição no interior dos nanotubos de TiO_2 ; o tamanho diminuto aliado a boa periodicidade podem facilitar a modificação na estrutura complexa da matriz de TiO_2 .

Para a síntese dos nanotubos de titanato (TiNT), Figura 77 (b), pode-se observar que houve a formação de um aglomerado de nanotubos com comprimento médio em torno de 300 nm o qual é maior se comparado ao diâmetro médio dos nanotubos de TiO_2 – TiO_2NT (100 nm). Segundo Bavykin *et al.*, nanotubos de titanato com tamanhos longos podem gerar o bloqueio da matriz de nanotubos de TiO_2 devido a formação de uma camada compacta sobre os poros do TiO_2NT durante a modificação via EPD.⁹⁸ Nesse sentido, para minimizar esse efeito decidiu-se realizar a redução do comprimento dos nanotubos de TiNT através do tratamento em banho de ultrassom durante um período de tempo de 3 horas. No *inset* da Figura 77 (b) pode-se observar que os TiNT tratados em solução coloidal em ultrassom apresentaram uma

redução significativa no comprimento, gerando nanotubos em torno de 70 a 100 nm, os quais podem ser equiparáveis ao diâmetro dos nanotubos de TiO_2 possibilitando, portanto, a inserção dos mesmos no interior dos poros.

Figura 77: Imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV para os nanofolhas de titanato – TiNS (a), nanotubos de titanato – TiNT (b) e a visão frontal (c) e transversal (d) dos nanotubos de TiO_2 – TiO_2NT . O *inset* em (b) mostra os TiNT após tratamento em banho de ultrassom por 3 horas.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

A síntese dos nanotubos de TiO_2 (TiO_2NT) foi a mesma realizada para os estudos de eletrodeposição de WO_3 . Nas imagens de MEV, Figura 77 (c) pode-se observar a excelente periodicidade e regularidade para os nanotubos com diâmetro médio de 90-110 nm e paredes dos tubos com espessura de aproximadamente 10 nm. Na imagem pode-se notar ainda que

não há qualquer impureza ou incrustações visíveis na superfície, as quais poderiam comprometer a modificação com as nanoestruturas de titanato. Na secção transversal, Figura 77 (d), pode-se observar que os nanotubos tem um alto ordenamento o qual encontram-se perpendiculares ao substrato de Ti com comprimento médio em torno de 800 a 900 nm. A uniformidade de tais materiais torna-os bons candidatos para serem utilizados como substrato para a modificação via EPD. Além disso, as nanoestruturas de TiNT tratados no ultrassom e de TiNS mostraram-se suficientemente pequenas para a inserção no interior dos poros dos nanotubos de TiO_2 .

Além da caracterização por MEV os titanatos também foram caracterizados por espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman é uma técnica simples e que pode fornecer informações importantes a respeito da identidade química e estrutura da amostra em questão. Para o presente estudo ela é de interesse uma vez que pode diferenciar diversos polimorfos do mesmo composto, como no caso dos titanatos que apresentam estrutura nanotubular e de nanofolhas.

Na Figura 78 (a) pode-se observar que os TiNT apresentaram picos característicos na região próxima a 140; 190; 290; 450; 680 e 835 cm^{-1} as quais caracterizam a fase titanato com morfologia nanotubular.¹⁵⁹ Para os titanatos sintetizados com morfologia de nanofolhas - TiNS, Figura 78 (b), pode-se observar que o espectro Raman apresentou picos característicos em torno de 280, 375 e 450 cm^{-1} os quais são característicos da fase titanato com morfologia de nanofolhas, como observado em outros estudos,¹¹⁷ os asteriscos indicados nos picos de 761 e 956 cm^{-1} são provenientes do solvente hidróxido de tetrametil amônio (TMAOH) utilizado para a síntese. Dessa maneira, as análises de MEV e Raman confirmam a formação das nanoestruturas de titanato e possibilitam a continuidade dos estudos para a modificação utilizando a matriz de nanotubos de TiO_2 .

Figura 78: Espectroscopia Raman para os nanotubos (TiNT) e nanofolhas (TiNS) de titanato. Os picos indicados em asterisco são provenientes do solvente TMAOH¹¹⁷.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

A partir da síntese e caracterização dos materiais precursores foi possível realizar o estudo da modificação. Para a modificação dos nanotubos de TiO₂ com titanatos foram realizadas duas metodologias de síntese. Primeiramente, a suspensão contendo TiNS foi depositada diretamente sobre a superfície do eletrodo de TiO₂-NT sem a aplicação de qualquer potencial elétrico, denominando o eletrodo modificado de TiNS/TiO₂NT-drop.

Nas imagens de MEV na Figura 79 (a) tem-se uma visão do topo do eletrodo modificado TiNS/TiO₂NT-drop; é possível observar que as nanofolhas estão depositadas uniformemente sobre a superfície do TiO₂NT. Neste caso, os poros dos nanotubos do TiO₂NT não se encontram visíveis uma vez que as nanofolhas cobrem completamente a superfície dos mesmos. Como consequência, as nanofolhas de titanato, na sua grande maioria, não estão propriamente incorporadas no interior dos poros do TiO₂, concentrando-se na área externa dos nanotubos. Neste caso, a deposição pode restringir o transporte dos reagentes para o interior dos poros do TiO₂NT, reduzindo potencialmente a área superficial disponível do eletrodo o que pode levar possivelmente a uma diminuição na capacidade de absorção de irradiação UV-Vis.

Figura 79: Imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV para os eletrodos modificados TiNS/TiO₂NT-drop (a); TiNS/TiO₂NT-EPD (b). Os poros indicados pelas setas nas imagens ampliadas no canto superior direito estão representadas esquematicamente na Figura 81.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

Posteriormente, realizou-se uma segunda metodologia para modificação do TiNS, os quais foram depositados sobre o substrato de TiO₂NT via deposição eletroforética, denominando o eletrodo de TiNS/TiO₂NT-EPD. Na Figura 79 (b) pode-se observar a formação de uma camada fina e translúcida de TiNS uniformemente distribuída sobre a superfície do eletrodo de TiO₂NT. Devido ao fato de a camada ser muito fina sobre a superfície, o eletrodo não foi suficientemente estável para caracterizações posteriores. No entanto, deve-se observar que a espessura da camada de TiNS é visivelmente mais fina se comparada à

deposição das nanofolhas realizada diretamente sobre os nanotubos de TiO_2 como mostrado anteriormente.

Diante dos resultados discutidos, a deposição dos titanatos no interior dos nanotubos do TiO_2NT não se mostrou efetiva. Como estratégia, uma opção para aumentar a quantidade de titanatos depositados seria modificar o tempo de deposição eletroforética ou aumentar o valor do potencial aplicado no sistema o que poderia facilitar a migração das nanoestruturas para o interior dos poros. Entretanto, a mudança em tais parâmetros poderia levar a um aumento na espessura da camada depositada sobre o substrato de TiO_2NT , restringindo ainda mais o acesso para o interior dos poros de TiO_2NT .⁹⁸

Neste sentido, visando evitar a formação de uma camada compacta de titanato que bloquearia o topo das estruturas de TiO_2NT decidiu-se realizar uma modificação no sistema de deposição eletroforética. A aplicação de um potencial sobre o sistema foi acompanhada da movimentação do contra eletrodo o qual foi modificado com uma escova não condutiva, encontrando-se acima do eletrodo de trabalho (TiO_2NT). O objetivo de tal modificação no sistema de EPD foi realizar um distúrbio mecânico capaz de reduzir a formação da camada compacta de titanatos sobre os nanotubos.

Como representado esquematicamente na Figura 9 (c) e (d), a adaptação pode potencialmente facilitar a inserção de titanatos no interior dos poros devido a movimentação da escova sobre a superfície do eletrodo o que resultaria em um acesso contínuo para os poros de TiO_2NT . Portanto, os experimentos posteriores foram todos realizados utilizando a escova modificada no contra eletrodo tanto para a deposição das nanofolhas como para os nanotubos de titanato, denominando os eletrodos modificados de $\text{TiNS}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$ e $\text{TiNT}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$, respectivamente.

As imagens de MEV para os eletrodos $\text{TiNS}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$ e $\text{TiNT}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$, Figura 80 (a) e (b), mostram que a deposição via EPDmod apresentou uma melhor incorporação dos titanatos, tanto TiNS como TiNT , no interior dos poros de TiO_2 . Neste caso, não é observado o bloqueio aparente da superfície do TiO_2NT evitando, portanto, a formação de uma camada compacta de titanato no topo. Neste caso, os titanatos encontram-se depositados no interior dos nanotubos os quais revelam poros vazios e cheios de maneira bem distribuída. A modificação dos com TiNS e TiNS via EPDmod pode aumentar a área superficial do eletrodo gerando consequentemente um melhor contato entre os titanatos e o TiO_2NT . De maneira geral, as imagens realizadas via MEV sugerem uma boa incorporação dos titanatos

propriamente dentro dos nanotubos de TiO_2 e revelam a importância da técnica de EPD para se obter uma inserção mais eficiente de nanomateriais em estruturas mais complexas.

Figura 80: Imagens de microscopia eletrônica de varredura – MEV para os eletrodos modificados; $\text{TiNS}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$ (a) e $\text{TiNT}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$ (b). Os poros indicados pelas setas nas imagens ampliadas no canto superior direito estão representadas esquematicamente na Figura 81.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

Para melhor compreender a incorporação das nanoestruturas de titanatos na matriz de TiO_2 elaborou-se uma representação esquemática, conforme mostrado na Figura 81. No esquema, é possível observar como os titanatos estão inseridos no interior nos nanotubos a partir das diferentes metodologias empregadas. A Figura 81 (a) mostra a modificação de TiNS diretamente sobre a superfície do eletrodo de $\text{TiO}_2\text{-NT}$, sem a aplicação de qualquer potencial elétrico. Neste caso, os titanatos encontram-se apenas a região externa dos poros dos nanotubos, não havendo a incorporação dentro dos tubos de TiO_2 . Com a utilização da técnica de eletroforese e a movimentação do contra eletrodo, Figura 81 (b), pode-se observar que os titanatos encontram-se melhor distribuídos, aumentando a sua inserção no interior dos nanotubos, porém os titanatos encontra-se ainda, na grande maioria, na área externa dos nanotubos. Com a adaptação de uma escova adaptada no contra eletrodo é possível melhorar a inserção dos titanatos no interior dos nanotubos de TiO_2 , conforme mostrado na Figura 81 (c) para as nanofolhas e na Figura 81 (d) para os nanotubos de titanato. A movimentação do contra eletrodo modificado com a escova garantem uma perturbação controlada no sistema o que facilita a inserção das nanoestruturas de titanato.

Figura 81: Representação esquemática dos poros de nanotubos de TiO_2 modificados com titanatos utilizando as diferentes metodologias de síntese: $\text{TiNS}/\text{TiO}_2\text{NT-drop}$ (a); $\text{TiNS}/\text{TiO}_2\text{NT-EPD}$ (b); $\text{TiNS}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$ (c) e $\text{TiNT}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$ (d).

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955–3961.¹⁰⁶

Para melhor observar a incorporação dos titanatos no interior dos nanotubos de TiO_2NT realizou-se a caracterização via microscopia eletrônica de transmissão. Para isso, foi realizado a remoção física dos nanotubos de TiO_2 do substrato de Ti metálico, como explicado na seção 3.2.3. Tal tratamento é destrutivo e acaba removendo boa parte dos titanatos do interior dos nanotubos de TiO_2NT . Na Figura 82 (a) pode-se observar que a secção transversal dos nanotubos de TiO_2 em que observa-se os titanatos inseridos no interior dos nanotubos, os quais estão indicados pela seta em branco. Devido a perturbação física dos nanotubos para a caracterização é observado que parte dos titanatos foram removidos estando expostos na parte externa dos nanotubos de TiO_2NT . No entanto, mesmo com o rompimento parcial dos nanotubos de TiO_2 é possível comprovar a incorporação das estruturas de titanatos no interior dos poros do TiO_2NT . A Figura 82 (b) mostra como comparação os nanotubos de TiO_2 sem qualquer modificação, revelando um nanotubo fragmentado e com o interior oco.

Figura 82: Imagens de transmissão eletrônica de varredura – MET do eletrodo modificado TiNS/TiO₂NT-EPDmod (a) e do nanotudo isolado de TiO₂NT (b). As setas indicam as estruturas correspondentes ao TiNS e TiO₂NT. A amostra foi obtida pela remoção dos nanotubos de TiO₂ modificados com TiNS do substrato de Ti metálico seguido pela dispersão em etanol e posterior tratamento em banho de ultrassom.

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

A partir da avaliação da incorporação das estruturas de titanato nos substratos de TiO₂NT avaliou-se outras propriedades dos eletrodos. A espectroscopia Raman foi realizada com a finalidade de discriminar diferentes estados cristalinos para os eletrodos modificados de TiO₂NT. Na Figura 83 encontram-se os espectros Raman de todos os eletrodos; previamente ao tratamento térmico o eletrodo de TiO₂NT, denominado TiO₂NT-amorfo, não se observou qualquer pico significativo, indicando que a estrutura é amorfa.

Posterior ao tratamento térmico, os padrões de difração para o eletrodo de TiO₂NT não modificado (TiO₂NT-calcinado) e modificados com titanatos não apresentaram grandes diferenciações. Todos apresentaram picos muito similares e próximos a 147; 394; 518 e 637 cm⁻¹, os quais são característicos da fase anatase do TiO₂.^{160,161} Logo, a caracterização por Raman indicou que a modificação dos nanotubos de TiO₂ com titanatos não foi capaz de causar mudanças na estrutura dos eletrodos. Especificamente, os nanotubos de TiO₂ apresentam uma espessura relativamente elevada (800 nm) comparada às nanoestruturas de titanato o que pode afetar a avaliação do modificante sobre o substrato do eletrodo.

Figura 83: Espectro Raman para os eletrodos de nanotubos de TiO_2 não modificado e modificados com TiNT e TiNS. O gráfico central representa a ampliação do espectro na região de 147 cm^{-1} .

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

Entretanto, a ampliação do espectro da região de 147 cm^{-1} , como observado na Figura 83, revela que há um pequeno deslocamento dos picos de $146,26 \text{ cm}^{-1}$ do eletrodo não modificado para $146,50$ e $146,93 \text{ cm}^{-1}$ para a modificação com TiNT e TiNS via EPD-mod, respectivamente. Além disso, tais eletrodos modificados apresentaram um pequeno aumento na intensidade de frequência no respectivo pico se comparado ao eletrodo não modificado TiO_2NT -calcinado. Esses efeitos são um indicativo de que a cristalinidade aumenta após a modificação dos eletrodos com os titanatos. Alguns estudos também indicam que o deslocamento do pico em 147 cm^{-1} poderia estar associado a introdução de átomos dopantes na matriz TiO_2NT , os quais estariam causando uma modificação na estrutura Ti-O-Ti, gerando oxigênios vacantes na estrutura.^{162,163}

A tensão superficial também foi avaliada através do ângulo de contato gerado entre uma gota (água) e a superfície do eletrodo em que a mesma se encontra, como observado na Figura 84. Essa caracterização é de relevância uma vez que pode indicar a capacidade do eletrodo em adsorver moléculas na superfície dependendo da sua polaridade. Quanto maior

for a hidrofobicidade da superfície do eletrodo, mais esférica será a cotícula d'água formada, o que indica uma elevada tensão superficial entre a gota e a superfície do eletrodo.

Previamente ao tratamento térmico, o eletrodo não modificado apresentou uma superfície altamente hidrofóbica, com um ângulo de contato de 102° , como observado no canto superior direito da Figura 84 (a). Em contraste, posterior ao tratamento térmico a superfície do eletrodo tornou-se altamente hidrofílica revelando um ângulo de contato entre a água e a superfície de 16° , observado no *inset* da Figura 84 (a).

Figura 84: Medidas de ângulo de contato realizadas utilizando água como solvente na superfície dos eletrodos de TiO_2NT calcinado e amorfo (a); $\text{TiNS}/\text{TiO}_2\text{NT-drop}$ (b); $\text{TiNS}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$ (c) e $\text{TiNT}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$ (d).

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

Portanto, pode-se observar que a hidrofiliidade do eletrodo não modificado aumentou com a temperatura de calcinação a qual possivelmente alterou o número de oxigênios vacantes na superfície. Segundo Zhang *et al.*, essa mudança drástica na hidrofiliidade é relacionada principalmente ao número de grupos hidroxila produzidos

posteriormente ao tratamento térmico na superfície do eletrodo de TiO_2NT e que aumentam as interações polares com a água.¹⁶⁴

Posterior à modificação dos eletrodos com titanatos via EPD-mod, Figura 84 (c) e (d), é observado que a superfície dos eletrodos apresenta um aumento apreciável na hidrofobicidade, apresentando um ângulo de contato de aproximadamente 33° e 39° para os eletrodos contendo TiNS e TiNT , respectivamente. A mudança no perfil de hidrofílico para hidrofóbico é de extrema importância uma vez que estes eletrodos podem apresentar mudanças quanto a capacidade de adsorção de compostos orgânicos na superfície. Eletrodos com maior hidrofobicidade podem reduzir a adsorção de moléculas de água na superfície o que pode aumentar a interação com moléculas orgânicas de maior apolaridade, melhorando consequentemente as propriedades dos eletrodos para aplicações catalíticas (aumento da capacidade oxidativa direta de moléculas orgânicas apolares).

4.6.2 Caracterização eletroquímica.

A fim de avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos foram realizadas voltametrias cíclicas em eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,5) na região de $-1,0$ a $+1,0$ V realizadas a 20 mV s^{-1} . Na Figura 85 pode-se observar que todos os eletrodos apresentaram perfis voltamétricos característicos de eletrodos contendo TiO_2 fase anatase. Na região anódica, representada pela seta em i, é observado uma baixa corrente capacitiva enquanto que a região catódica pode-se identificar um par redox bem definido atribuído à oxirredução de $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ referente aos sítios de TiO_2 .¹⁶⁵

Figura 85: Medidas de voltametria cíclica realizadas para os eletrodos de nanotubos de TiO_2NT não modificado e modificados com TiNT/TiNS em eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5 e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

Curiosamente, pode-se observar que a voltametria cíclica para o eletrodo TiO_2NT -calcinado apresentou somente o pico catódico em $E \approx -0,60 \text{ V}$, enquanto que os eletrodos modificados $\text{TiNS}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$ e $\text{TiNT}/\text{TiO}_2\text{NT-EPDmod}$ apresentaram tanto os picos anódico como catódico. Qualitativamente, esses resultados encontram-se em boa concordância com outros trabalhos envolvendo TiO_2NT e titanatos.¹⁶⁶ Eletrodos de TiO_2NT modificados com titanatos apresentam par redox e são associadas a diferentes orientações dos titanatos os quais apresentam potenciais de banda plana diferentes em relação ao TiO_2NT .¹⁶⁶

Pode-se observar também que os eletrodos modificados via EPD apresentaram picos com maior intensidade de sinal se comparados ao eletrodo não modificado TiO_2NT . Possivelmente, a incorporação de titanatos na estrutura dos nanotubos gera uma mudança na estrutura do TiO_2 com a geração de níveis adicionais na energia que consequentemente afetam a condutividade elétrica do eletrodo. Em contraste, o eletrodo $\text{TiNS}/\text{TiO}_2\text{NT-drop}$

mostrou uma diminuição no valor da corrente, como observado na região próxima a $-0,6$ V vs. ECS; além disso, não foram observados os picos atribuídos à oxirredução $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. Neste caso, de acordo com a imagem de MEV na Figura 85 (a), a superfície do eletrodo de TiO_2NT está completamente encoberta com uma camada densa de TiNS que provavelmente bloqueia a entrada dos poros de TiO_2 e consequentemente diminui a área ativa suprimindo o número de reações na interface eletrólito-eletrodo. Para potenciais mais negativos é observado a desprendimento de gás hidrogênio, aumentando consideravelmente a corrente para valores mais negativos.

Posteriormente, realizou-se o estudo voltamétrico utilizando um corante orgânico (azul de metileno) como um indicador de par redox, Figura 86. Durante as voltametrias cíclicas é observado um par redox o qual encontra-se circulado em i e ii. Comparando a mesma região com as voltametrias cíclicas realizadas somente em eletrólito suporte (Figura 85), os picos são associados a oxirredução eletroquímica direta do azul de metileno na superfície do eletrodo.

Figura 86: Medidas de voltametria cíclica realizadas para os eletrodos de nanotubos de TiO_2NT não modificado e modificados com TiNT/TiNS em eletrólito contendo Na_2SO_4 $0,10$ mol L^{-1} e azul de metileno $0,1$ mol L^{-1} , pH 6,5 e velocidade de varredura de 20mV s^{-1} .

Fonte: Adaptado de Martins A. S. *et al.* Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 3955-3961.¹⁰⁶

Os eletrodos modificados via EPD apresentaram um par redox bem definido em $-0,20$ e $-0,40$ V e um alargamento dos picos, como observado na Figura 86 (c) e (d), enquanto que o

eletrodo TiNS/TiO₂NT-drop (Figura 86 (b)) não apresenta qualquer par redox significativo que seja associado à oxirredução do corante. Para o eletrodo de TiO₂NT não modificado (Figura 86 (a)) observa-se também um par redox associado à oxirredução do azul de metileno, porém com uma intensidade de corrente ligeiramente menor se comparado aos eletrodos modificados com titanato. Essa diferença pode estar associada a maior capacidade de oxidação direta dos eletrodos modificados. A incorporação de titanatos pode alterar os estados da superfície dos nanotubos de TiO₂ (anatase) o qual pode desempenhar um importante papel nos processos de transferência eletrônica e como um estado intermediário para transferência de elétrons para espécies no eletrólito.

O estudo da modificação dos eletrodos de nanotubos de TiO₂ modificados com titanatos revelou propriedades interessantes que mostram a potencialidade para que os mesmos sejam empregados no tratamento fotoeletrocatalítico de poluentes orgânicos aquosos. No entanto, apesar de a síntese ter sido bem estabelecida ainda é necessário realizar algumas caracterizações importantes para a aplicação dos eletrodos tais como avaliação da fotoatividade, estabilidade eletroquímica e propriedades ópticas dos materiais.

5. CONCLUSÕES

A modificação dos eletrodos de Ti/TiO₂-NT com WO₃ revelou uma influência direta da quantidade de WO₃ eletrodepositada sobre a morfologia e consequentemente na área superficial dos materiais. Para os eletrodos com teores de W em torno de 1 % (Ew5 e Ew10) a deposição do WO₃ ocorreu de forma pontual. Em eletrodos com teores maiores, como o Ew15, foi observado a formação de um filme fino de WO₃ sobre os nanotubos de TiO₂ e, eletrodos com teores elevados de W (Ew30, Ew45 e Ew60), foi observado o completo encobrimento dos nanotubos de TiO₂.

A variação na quantidade de WO₃ depositada mostrou uma correlação direta com os valores de fotocorrentes dos eletrodos. Concentrações superiores de W, acima de 2 % (eletrodos Ew30, Ew45 e Ew60), provocaram uma diminuição dos valores de fotocorrente comparada ao eletrodo não modificado (E0). Entretanto, concentrações de W próximas a 1 % (Ew5 e Ew10), geraram um aumento significativo na fotocorrente, além de baixos valores de energia de *bandgap* e um aumento na absorção UV-Vis. O teor ótimo de WO₃ incorporado ocasionou a máxima eficiência em relação à separação e o transporte de cargas, favorecendo a transferência eletrônica entre as bandas de valência e condução do WO₃ e TiO₂.

A aplicação dos melhores eletrodos (E0, Ew5 e Ew10) revelou uma considerável contribuição da fotocatálise na oxidação fotoeletrocatalítica (FE). No entanto, a FE exibiu uma eficiência de mineralização 2 vezes superior, sendo mais eficiente no potencial de +1,50 V e pH 3,0. Os compostos BPA e PPB apresentaram taxas de degradação semelhantes, o que foi correlacionado às estruturas moleculares análogas. Dentre os eletrodos aplicados, o Ew5 teve a maior eficiência de degradação, com baixo consumo energético e boa estabilidade. O eletrodo apresentou uma elevada cinética para a remoção de ambos os compostos, com taxas de mineralização próximas a 94 e 85 % para o PPB e BPA, respectivamente. Desse modo, a modificação dos eletrodos Ti/TiO₂-NT com WO₃ mostrou-se eficaz, apresentando melhoras no desempenho fotoeletrocatalítico para as degradações.

O estudo da eletrodeposição de WO₃ sobre o Ti metálico revelou a influência do substrato para a formação de um compósito de Ti/TiO₂/WO₃, posterior ao tratamento térmico. Essa configuração dos eletrodos foi fundamental para comprovar as propriedades previamente atribuídas aos eletrodos de Ti/TiO₂-NT/WO₃. Neste caso, os valores de fotocorrente foram diretamente dependentes do teor de WO₃ eletrodepositado, mostrando

que de fato há um teor ideal de WO_3 para uma boa interação entre os óxidos TiO_2 e WO_3 . O eletrodo E2,5, com teores de W próximos a 0,40 %, apresentou os melhores valores de fotocorrente em comparação aos outros eletrodos modificados, o que possibilitou a sua aplicação.

A obtenção de uma camada fina de TiO_2 sobre o Ti refletiu numa baixa estabilidade, o que restringiu a aplicação dos eletrodos ao potencial de 0,50 V. Como consequência, houve uma menor eficiência de degradação comparada aos eletrodos $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT/WO}_3$. No entanto, os eletrodos foram capazes de remover os compostos BPA e PPB em menos de 1 hora de experimento e mineralizar acima de 80 % a matéria orgânica em 3 horas. As degradações revelaram um consumo energético menor comparado aos eletrodos de $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT/WO}_3$, porém demandaram um tempo maior para mineralização dos compostos.

Portanto, os eletrodos de $\text{Ti/TiO}_2\text{-NT}$ e Ti/TiO_2 , ambos modificados com WO_3 , foram capazes de promover a completa oxidação dos compostos BPA e PPB nos estudos fotoeletrocatalíticos, além de gerar uma elevada remoção de COT em condições otimizadas. Logo, a utilização de tais eletrodos como fotoanodos representa uma alternativa atraente para aplicação na degradação dos interferentes endócrinos BPA e PPB em amostras contaminadas.

O estudo da inserção de titanatos no interior dos nanotubos de TiO_2 possibilitou o desenvolvimento de um método simples e eficiente para a modificação de nanoestruturas complexas. A incorporação de TiNS na ausência de potencial revelou a formação de uma camada espessa de titanatos sobre a superfície dos eletrodos TiO_2NT . A aplicação de um potencial possibilitou a melhor deposição dos titanatos no nanotubos de TiO_2 . Claramente, o movimento do contra eletrodo sobre a superfície reduziu a espessura da camada de TiNS/TiNT na superfície, distribuindo-os mais homogeneamente. Além disso, foi possível constatar o efeito da escova modificada no contra eletrodo o qual evitou a formação de uma camada compacta de depósito no topo dos nanotubos de TiO_2 . Logo, os titanatos foram inseridos propriamente dentro dos poros dos nanotubos de TiO_2 . A modificação via EPD-mod propiciou o aumento da área superficial aparente dos eletrodos e subsequentemente aumento das suas propriedades eletrocatalíticas. Os resultados confirmaram que os titanatos podem ser prontamente depositados no interior dos poros dos nanotubos de TiO_2 via deposição

eletroforética com o aumento da área superficial, evitando a formação de uma camada compacta sobre a superfície.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Na continuidade do estudo será realizada a determinação das rotas de degradação fotoeletrocatalítica para os compostos BPA e PPB em meio ácido e básico utilizando cromatografia líquida com espectrometria de massas (LC-MS). Além disso, será realizado a identificação dos compostos insolúveis formados durante a fotólise e fotocátalise para os dois compostos de partida. Tais etapas de estudo encontram-se em estágio avançado de desenvolvimento, com as condições de extração dos compostos orgânicos estabelecidas bem como as rotas teóricas de degradação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAIRD, C. **Química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2008. 622p.
2. SNYDER, S. A.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SEDLAK, D. L. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry. **Environmental Engineering Science**, v. 20, n. 5, p. 449–69, 2003.
3. SNYDER, S.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SEDLAK, D. Disruptors in Water: Implications for the Water Industry. **Environmental Engineering Science**, v. 20, n. 5, p. 449–69, 2003.
4. HAMAN, C.; DAUCHY, X.; ROSIN, C.; MUNOZ, J. F. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. **Water Research**, v. 68, p. 1–11, 2015.
5. MAIA-BILA, D.; DEZOTTI, M. Endocrine disrupters in the environment: Part 1 - Effects and consequences. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 651–66, 2007.
6. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - UNITED STATES (EPA-US). **Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis**. 1997. Disponível em: <http://www.acpo.org.br/biblioteca/03_interferentes_hormonais/epa.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2017.
7. LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A. Endocrine disruptors in the environment - (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 631–81, 2003.
8. RUBIN, B. S. Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. **Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v. 127, n. 1–2, p. 27–34, 2011.
9. BRAUN, J. M.; JUST, A. C.; WILLIAMS, P. L.; SMITH, K. W.; CALAFAT, A. M.; HAUSER, R. Personal care product use and urinary phthalate metabolite and paraben concentrations during pregnancy among women from a fertility clinic. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v. 24, n. 5, p. 459–66, 2014.
10. POOLE, A.; VAN HERWIJNEN, P.; WEIDELI, H.; THOMAS, M. C.; RANSBOTYN, G.; VANCE, C. Review of the toxicology, human exposure and safety assessment for bisphenol A diglycidylether (BADGE). **Food Additives and Contaminants**, v. 21, n. 9, p. 905–19, 2004.
11. VANDENBERG, L. N.; MAFFINI, M. V.; SONNENSCHNIG, C.; RUBIN, B. S.; SOTO, A. M. Bisphenol-a and the great divide: A review of controversies in the field of endocrine disruption. **Endocrine Reviews**, v. 30, n. 1, p. 75–95, 2009.
12. ZÜHLKE, M. K.; SCHLÜTER, R.; HENNING, A. K.; LIPKA, M.; MIKOLASCH, A.; SCHUMANN, P.; GIERBERG, M.; KUNZE, G.; SCHAUER, F. A novel mechanism of conjugate formation of bisphenol A and its analogues by *Bacillus amyloliquefaciens*: Detoxification and reduction of estrogenicity of bisphenols. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 109, p. 165–73, 2016.
13. WELSHONS, W. V.; NAGEL, S. C.; SAAL, F. S. V. Large effects from small exposures. III. Endocrine mechanisms mediating effects of bisphenol A at levels of human exposure. **Endocrinology**, v. 147, n. 6, p. S56–69, 2006.

14. TSAI, W-T. Human health risk on environmental exposure to bisphenol A: a review. **Journal of Environmental Science and Health Part C: Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews**, v. 24, n. 2, p. 225–55, 2006.
15. MUSTIELES, V.; PEREZ-LOBATO, R.; OLEA, N.; FERNANDEZ, M. F. Bisphenol A: human exposure and neurobehavior. **Neurotoxicology**, v. 49, p. 174–84, 2015.
16. TIWARI, D.; VANAGE, G. Mutagenic effect of Bisphenol A on adult rat male germ cells and their fertility. **Reproductive Toxicology**, v. 40, p. 60–8, 2013.
17. ACEVEDO, N.; DAVIS, B.; SCHAEBERLE, C. M.; SONNENSCHN, C.; SOTO, A. M. Perinatally administered bisphenol A as a potential mammary gland carcinogen in rats. **Environmental Health Perspectives**, v. 121, n. 9, p. 1040–6, 2013.
18. NG, H. W.; SHU, M.; LUO, H.; YE, H.; GE, W.; PERKINS, R.; TONG, W.; HONG, H. Estrogenic activity data extraction and in silico prediction show the endocrine disruption potential of bisphenol A replacement compounds. **Chemical Research in Toxicology**, v. 28, n. 9, p. 1784–95, 2015.
19. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA. Resolução - RDC nº 41, de 16 de setembro de 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041_16_09_2011.html>. Acesso em: 15 jun. 2017.
20. VANDENBERG, L. N.; HAUSER, R.; MICHELE, M.; OLEA, N.; WELSHONS, W. V. Human exposure to bisphenol A (BPA). **Reproductive Toxicology**, v. 24, n. 12, p. 139–77, 2007.
21. JIN, H.; ZHU, L. Occurrence and partitioning of bisphenol analogues in water and sediment from Liaoh River Basin and Taihu Lake, China. **Water Research**, v. 103, p. 343–51, 2016.
22. COLIN, A.; BACH, C.; ROSIN, C.; MUNOZ, J-F.; DAUCHY, X. Is drinking water a major route of human exposure to alkylphenol and bisphenol contaminants in France? **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 66, n. 1, p. 86–99, 2014.
23. YU, X.; XUE, J.; YAO, H.; WU, Q.; VENKATESAN, A. K.; HALDEN, R. U.; KANNAN, K. Occurrence and estrogenic potency of eight bisphenol analogs in sewage sludge from the US EPA targeted national sewage sludge survey. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 733–9, 2015.
24. SODRÉ, F. F.; PESCARA, C. I.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, F. W. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 92–8, 2010.
25. ELDER, R. L. Final report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, and butylparaben. **Journal of the American College of Toxicology**, v. 3, n. 5, p. 147–209, 1984.
26. RASTOGI, S. C.; SCHOUTEN, A.; DEKRUIJF, N.; WEIJLAND, J. W. Contents of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, butylparaben and benzylparaben in cosmetic products. **Contact Dermatitis**, v. 32, n. 1, p. 28–30, 1995.

27. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS (ABIHPC). **Anuário ABIHPEC 2010**. 2017 Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/2011/08/anuario-abihpec-2010/>>. Acesso em: 6 jun. 2017.
28. OISHI, S. Effects of propyl paraben on the male reproductive system. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, n. 12, p. 1807–13, 2002.
29. SCIENTIFIC COMMITTEE ON CONSUMER PRODUCTS – EUROPEAN COMMISSION (SCCP). **Opinion on parabens, updated request on propyl and butylparaben. COLIPA No. P82. SCCP/1017/06**. 2013. Disponível em: <http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_132.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2017.
30. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ANVISA. Resolução nº 8, de 20 de fevereiro de 2008. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/res0008_20_02_2008.pdf/fef646e2-47be-445c-a7d8-337fc3115fff?version=1.0>. Acesso em: 6 jul. 2017.
31. LEE, H. B.; PEART, T. E.; SVOBODA, M. L. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1094, n. 1–2, p. 122–9, 2005.
32. CANOSA, P.; RODRIGUEZ, I.; RUBI, E.; BOLLAIN, M. H.; CELA, R. Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level. **Journal of Chromatography A**, v. 1124, n. 1–2, p. 3–10, 2006.
33. ALBERO, B.; PEREZ, R. A.; SANCHEZ-BRUNETE, C.; TADEO, J. L. Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 239, p. 48–55, 2012.
34. LIAO, C.; LEE, S.; MOON, H-B.; YAMASHITA, N.; KANNAN, K. Parabens in sediment and sewage sludge from the United States, Japan, and Korea: spatial distribution and temporal trends. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 19, p. 10895–902, 2013.
35. COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, L.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, n. 6, p. 769–76, 2008.
36. MALATO, S.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.
37. MANTZAVINOS, D.; PSILLAKIS, E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, n. 5, p. 431–54, 2004.
38. BESSEGATO, G. G.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes. **Catalysis Today**, v. 240, p. 100–6, 2015.

39. PARAMASIVAM, I.; JHA, H.; LIU, N.; SCHMUKI, P. A review of photocatalysis using self-organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures. **Small**, v. 8, n. 20, p. 3073–103, 2012.
40. POYATOS, J. M.; MUÑO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1–4, p. 187–204, 2010.
41. IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 5, n. 2, p. 81–135, 2006.
42. SHANKAR, K.; BASHAM, J. I.; ALLAM, N. K.; VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; FENG, X.; PAULOSE, M.; SEABOLD, J. A.; CHOI, K.; GRIMES, C. A. Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6327–59, 2009.
43. BARD, A. **Electrochemical methods: fundamentals and application**. New York: John Wiley, 2001. 833 p.
44. FINKLEA, H. O. **Semiconductor electrodes**. Amsterdam: Elsevier Science, 1988. 519 p.
45. SATO, N. **Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes**. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. 545 p.
46. MOR, G. K.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; GRIMES, C. A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 14, p. 2011–75, 2006.
47. GRIMES, C. A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 15, p. 1451–7, 2007.
48. LI, L. J.; ZHOU, Z. Q.; LEI, J. L.; HE, J. X.; ZHANG, S. T.; PAN, F. S. Highly ordered anodic TiO₂ nanotube arrays and their stabilities as photo(electro)catalysts. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3647–51, 2012.
49. KANG, S. H.; KIM, J. Y.; KIM, H. S.; SUNG, Y. E. Formation and mechanistic study of self-ordered TiO₂ nanotubes on Ti substrate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 52–9, 2008.
50. YU, X.; LI, Y.; WLODARSKI, W.; KANDASAMY, S.; KALANTAR-ZADEH, K. Fabrication of nanostructured TiO₂ by anodization: A comparison between electrolytes and substrates. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 130, n. 1, p. 25–31, 2008.
51. GONG, D.; GRIMES, C. A.; VARGHESE, O. K.; HU, W.; SINGH, R. S.; CHEN, Z.; DICKEY, E. C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 12, p. 3331–4, 2001.
52. CHOI, J.; WEHRSPHON, R. B.; LEE, J.; GÖSELE, U. Anodization of nanoimprinted titanium: A comparison with formation of porous alumina. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 16, p. 2645–52, 2004.

53. SHEN, Y.; FOONG, T. R. B.; HU, X. Towards atomic level vanadium doping of TiO₂ via liquid-phase atomic layer deposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 409–410, p. 87–90, 2011.
54. ROSÁRIO, A. V. The role of Pt-modification on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: the limit between doping and metallization. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 144, p. 840–5, 2014.
55. SONG, S.; HONG, F.; HE, Z.; WANG, H.; XU, X.; CHEN, J. Influence of zirconium doping on the activities of zirconium and iodine co-doped titanium dioxide in the decolorization of methyl orange under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 23, p. 10101–8, 2011.
56. MENG, F.; HONG, Z.; ARNDT, J.; LI, M.; ZHI, M.; YANG, F.; WU, N. Visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped La₂Ti₂O₇ nanosheets originating from band gap narrowing. **Nano Research**, v. 5, n. 3, p. 213–21, 2012.
57. SUN, H.; DONG, B.; SU, G.; GAO, R.; LIU, W.; SONG, L.; CAO, L. Modification of TiO₂ nanotubes by WO₃ species for improving their photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 343, p. 181–7, 2015.
58. SOUZA, J. S.; CARVALHO, W. M.; SOUZA, F. L.; PONCE-DE-LEON, C.; BAVYKIN, D. V.; ALVES, W. A. Multihierarchical electrodes based on titanate nanotubes and zinc oxide nanorods for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 3, p. 944–52, 2016.
59. WEI, S.; MA, Y.; CHEN, Y.; LIU, L.; LIU, Y.; SHAO, Z. Fabrication of WO₃/Cu₂O composite films and their photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 243–9, 2011.
60. XU, Z.; YU, J. Visible-light-induced photoelectrochemical behaviors of Fe-modified TiO₂ nanotube arrays. **Nanoscale**, v. 3, n. 8, p. 3138–44, 2011.
61. GEORGIEVA, J.; VALOVA, E.; ARMYANOV, S.; PHILIPPIDIS, N.; POULIOS, I.; SOTIROPOULOS, S. Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: A short review with emphasis to TiO₂-WO₃ photoanodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–12, p. 30–46, 2012.
62. SINGH, S. A.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation with combustion synthesized WO₃ and WO₃TiO₂ mixed oxides under UV and visible light. **Separation and Purification Technology**, v. 105, p. 79–89, 2013.
63. SOMASUNDARAM, S.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; DE TACCONI, N. R.; BASIT, N. A.; RAJESHWAR, K. Composite WO₃-TiO₂ films: Pulsed electrodeposition from a mixed bath versus sequential deposition from twin baths. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 4, p. 539–43, 2006.
64. GEORGIEVA, J. TiO₂/WO₃ photoanodes with enhanced photocatalytic activity for air treatment in a polymer electrolyte cell. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 3, p. 1111–9, 2012.
65. YANG, E. L.; SHI, J. J.; LIANG, H. C.; CHEUK, W. K. Coaxial WO₃/TiO₂ nanotubes/nanorods with high visible light activity for the photodegradation of 2,3- dichlorophenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 2–3, p. 539–45, 2011.

66. YEH, Y.-M.; CHEN, H. Investigation of electrodeposited WO₃ film with heat treatment. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 17, n. 1, p. 29–32, 2014.
67. SU, L.; ZHANG, L.; FANG, J.; XU, M.; LU, Z. Electrochromic and photoelectrochemical behavior of electrodeposited tungsten trioxide films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 58, n. 2, p. 133–40, 1999.
68. XIN, Y.; GAO, M.; WANG, Y.; MA, D. Photoelectrocatalytic degradation of 4-nonylphenol in water with WO₃/TiO₂ nanotube array photoelectrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 162–9, 2014.
69. LUO, J.; HEPEL, M. Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on WO₃ film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 19, p. 2913–22, 2001.
70. DE TACCONI, N. R.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; RAJESHWAR, K.; PAUPOURÉ, T.; LINCOT, D. Pulsed electrodeposition of WO₃-TiO₂ composite films. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 3, p. 220–4, 2003.
71. GUARALDO, T. T.; ZANONI, T. B.; DE TORRESI, S. I. C.; GONÇALES, V. R.; ZOCOLO, G. J.; OLIVEIRA, D. P.; ZANONI, M. V. B. On the application of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO₂/WO₃ “template”: A case study of removing toxicity of indigo using visible irradiation. **Chemosphere**, v. 91, n. 5, p. 586–93, 2013.
72. ZHANG, M.; YANG, C.; PU, W.; TAN, Y.; YANG, K.; ZHANG, J. Liquid phase deposition of WO₃/TiO₂ heterojunction films with high photoelectrocatalytic activity under visible light irradiation. **Electrochimica Acta**, v. 148, p. 180–6, 2014.
73. MOMENI, M. M.; GHAYEB, Y. Preparation of cobalt coated TiO₂ and WO₃-TiO₂ nanotube films via photo-assisted deposition with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 7014–22, 2015.
74. ZHONG, M.; ZHANG, G.; YANG, X. Preparation of Ti mesh supported WO₃/TiO₂ nanotubes composite and its application for photocatalytic degradation under visible light. **Materials Letters**, v. 145, p. 216–8, 2015.
75. LI, T.; LUO, S.; LUO, Y.; YANG, L. Ag/AgI nanoparticles decorated WO₃/TiO₂ nanotubes with enhanced visible light photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 180, p. 130–4, 2016.
76. QU, X.; XIE, D.; GAO, L.; CAO, L.; DU, F. Synthesis and characterization of TiO₂/WO₃ composite nanotubes for photocatalytic applications. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 1, p. 21–7, 2015.
77. WANG, G.; CHEN, Q.; XIN, Y.; LIU, Y.; ZANG, Z.; HU, C.; ZHANG, B. Construction of graphene-WO₃/TiO₂ nanotube array photoelectrodes and its enhanced performance for photocatalytic degradation of dimethyl phthalate. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1903–13, 2016.
78. TANAKA, S.; NAKATA, Y.; KIMURA, T.; YUSTIAWATI, M.; KAWASAKI, M.; KURAMITZ, H. Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO₂/Ti anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 2, p. 197–201, 2002.

79. KURAMITZ, H.; NAKATA, Y.; KAWASAKI, M.; TANAKA, S. Electrochemical oxidation of bisphenol A . Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode. **Chemosphere**, v. 45, p. 37–43, 2001.
80. FRONTISTIS, Z.; DASKALAKI, V. M.; KATSAOUNIS, A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Electrochemical enhancement of solar photocatalysis: Degradation of endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/TiO₂ films. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2996–3004, 2011.
81. BRUGNERA, M. F.; RAJESHWAR, K.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 569–75, 2010.
82. DASKALAKI, V. M.; FULGIONE, I.; FRONTISTIS, Z.; RIZZO, L.; KATSAOUNIS, A. Solar-induced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol-A on TiO₂/ ITO-film anode and BDD cathode. **Catalysis Today**, v. 209, n. 15, p. 74–8, 2013.
83. LI, X. Z.; HE, C.; GRAHAM, N.; XIONG, Y. Photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution using a Au-TiO₂/ITO film. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 7–8, p. 741–50, 2005.
84. TIAN, H.; ZHAO, G.; ZHANG, Y. N.; WANG, Y.; CAO, T. Hierarchical (0 0 1) facet anatase/rutile TiO₂ heterojunction photoanode with enhanced photoelectrocatalytic performance. **Electrochimica Acta**, v. 96, p. 199–205, 2013.
85. FANG, H.; GAO, Y.; LI, G.; AN, J.; WONG, P-K.; FU, H.; YAO, S.; NIE, X.; AN, T. Advanced oxidation kinetics and mechanism of preservative propylparaben degradation in aqueous suspension of TiO₂ and risk assessment of its degradation products. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 6, p. 2704–2712, 2013.
86. SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; DOMÍNGUEZ, J. R. Advanced photochemical degradation of emerging pollutants: Methylparaben. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 224, n. 5, p. 1–12, 2013.
87. TAY, K. S.; RAHMAN, N. A.; ABAS, M. R. B. Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation. **Chemosphere**, v. 81, n. 11, p. 1446–53, 2010.
88. BUTKOVSKYI, A.; JEREMIASSE, A. W.; HERNANDEZ LEAL, L.; VAN DER ZANDE, T.; RIJNAARTS, H.; ZEEMAN, G. Electrochemical conversion of micropollutants in grey water electrochemical conversion of micropollutants in grey water. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 3, p. 1893–1901, 2014.
89. WALSH, F. C.; BAVYKIN, D. V.; TORRENTE-MURCIANO, L.; LAPKIN, A. A.; CRESSEY, B. A. Synthesis of novel composite materials via the deposition of precious metals onto protonated titanate (TiO₂) nanotubes. **Transactions of the IMF**, v. 84, n. 6, p. 293–9, 2006.
90. BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. Elongated titanate nanostructures and their applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 8, p. 977–97, 2009.
91. JEFFERY, A. A.; PRADEEP, A.; RAJAMATHI, M. Preparation of titanate nanosheets and nanoribbons by exfoliation of amine intercalated titanates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 18, p. 12604–9, 2016.
92. BAVYKIN, D. V.; KULAK, A. N.; WALSH, F. C. Metastable nature of titanate nanotubes in an alkaline environment. **Crystal Growth and Design**, v. 10, n. 10, p. 4421–7, 2010.

93. BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2807–24, 2006.
94. MORITA, T.; CHO, Y. Piezoelectric property of an epitaxial lead titanate thin film deposited by the hydrothermal method. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 11, p. 112908, 2006.
95. XING, YJ.; DING, X. UV photo-stabilization of tetrabutyl titanate for aramid fibers via sol-gel surface modification. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 5, p. 3113–9, 2007.
96. CHEN, Q.; PENG, L. M. Structure and applications of titanate and related nanostructures. **International Journal of Nanotechnology**, v. 4, n. 1–2, p. 44–65, 2007.
97. ZHANG, Y. Y.; JIANG, Z. L.; HUANG, J. Y.; LIM, L. Y.; LI, W. L.; DENG, J. Y.; GONG, D. G.; TANG, Y. X.; LAI, Y. K.; CHEN, Z. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 97, p. 79479–510, 2015.
98. BAVYKIN, D. V.; PASSONI, L.; WALSH, F. C. Hierarchical tube-in-tube structures prepared by electrophoretic deposition of nanostructured titanates into a TiO₂ nanotube array. **Chemical Communications**, v. 49, n. 62, p. 7007–9, 2013.
99. BESRA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v. 52, n. 1, p. 1–61, 2007.
100. RABANI, A. A. F.; NOORSUHANA, M. Y. Deposition behaviour of Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles during electrophoretic deposition (EPD) technique -Effects of pH. **BEIAC: Business Engineering and Industrial Applications Colloquium**, v. 1, p. 56–60, 2013.
101. SUGIMOTO, W.; TERABAYASHI, O.; MURAKAMI, Y.; TAKASU, Y. Electrophoretic deposition of negatively charged tetratitanate nanosheets and transformation into preferentially oriented TiO₂(B) film. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 3814–8, 2002.
102. RADICE, S.; KERN, P.; DIETSCH, H.; MISCHLER, S.; MICHLER, J. Methods for functionalization of micro-sized polystyrene beads with titania nanoparticles for cathodic electrophoretic deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, n. 2, p. 264–70, 2008.
103. LUAN, X.; CHEN, L.; ZHANG, J.; QU, G.; FLAKE, J. C.; WANG, Y. Electrophoretic deposition of reduced graphene oxide nanosheets on TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 111, p. 216–22, 2013.
104. JI, Y. Growth mechanism and photocatalytic performance of double-walled and bamboo-type TiO₂ nanotube arrays. **RSC Advances**, v. 4, n. 76, p. 40474–81, 2014.
105. HERRASTI, P.; KULAK, A. N.; BAVYKIN, D. V.; DE LÉON, C. P.; ZEKONYTE, J.; WALSH, F. C. Electrodeposition of polypyrrole-titanate nanotube composites coatings and their corrosion resistance. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 3, p. 1323–8, 2011.
106. MARTINS, A. S.; HARITO, C.; BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C.; LANZA, M. R. V. Insertion of nanostructured titanates into the pores of an anodised TiO₂ nanotube array by mechanically stimulated electrophoretic deposition. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 16, p. 3955–61, 2017.

107. DOONG, R. A. N.; LIAO, C. Y. Enhanced visible-light-responsive photodegradation of bisphenol A by Cu, N-codoped titanate nanotubes prepared by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 254–62, 2017.
108. SANDOVAL, A.; HERNANDEZ-VENTURA, C.; KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**, v. 198, p. 22–30, 2017.
109. LIU, Y.; ZHU, G.; GAO, J.; HOJAMBERDIEV, M.; ZHU, R.; WEI, X.; GUO, Q.; LIU, P. Enhanced photocatalytic activity of Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets by Fe³⁺-doping and the addition of Au nanoparticles: Photodegradation of Phenol and bisphenol A. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 72–82, 2017.
110. BAUER, S.; KLEBER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 8, p. 1321–5, 2006.
111. ALLAM, N. K.; GRIMES, C. A. Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 11, p. 1468–75, 2008.
112. TIAN, T.; XIAO, X. F.; LIU, R. F.; SHE, H. D. E.; HU, X. F. Study on titania nanotube arrays prepared by titanium anodization in NH₄F/H₂SO₄ solution. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 14, p. 5539–43, 2007.
113. BAUER, S.; PARK, J.; FALTENBACHER, J.; BERGER, S.; VON DER MARK, K.; SCHMUKI, P. Size selective behavior of mesenchymal stem cells on ZrO(2) and TiO(2) nanotube arrays. **Integrative Biology: Quantitative Biosciences from Nano to Macro**, v. 1, n. 8–9, p. 525–32, 2009.
114. LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.
115. BUTLER, M. A. Photoelectrolysis and physical-properties of semiconducting electrode WO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 5, p. 1914–20, 1977.
116. RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–80, 2004.
117. TAE, E. L.; LEE, K. E.; JEONG, J. S.; YOON, K. B. Synthesis of diamond-shape titanate molecular sheets with different sizes and realization of quantum confinement effect during dimensionality reduction from two to zero. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 20, p. 6534–43, 2008.
118. MARTINS, A. S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; NUNEZ, L.; LANZA, M. R. V. A simple method for the electrodeposition of WO₃ in TiO₂ nanotubes: influence of the amount of tungsten on photoelectrocatalytic activity. **Electrocatalysis**, v. 8, n. 2, p. 115–21, 2017.
119. NEWBURY, D. E.; RITCHIE, N. W. M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? **Scanning**, v. 35, n. 3, p. 141–68, 2013.
120. HIGASHIMOTO, S.; SAKIYAMA, M.; AZUMA, M. Photoelectrochemical properties of hybrid WO₃/TiO₂ electrode. Effect of structures of WO₃ on charge separation behavior. **Thin Solid Films**, v. 503, n. 1–2, p. 201–6, 2006.

121. REYES-GIL, K. R.; ROBINSON, D. B. WO₃-enhanced TiO₂ nanotube photoanodes for solar water splitting with simultaneous wastewater treatment. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 23, p. 12400–10, 2013.
122. PERATHONER, S.; PASSALACQUA, R.; CENTI, G.; SU, D. S.; WEINBERG, G. Photoactive titania nanostructured thin films: Synthesis and characteristics of ordered helical nanocoil array. **Catalysis Today**, v. 122, n. 1–2, p. 3–13, 2007.
123. GEORGIEVA, J.; ARMYANOV, S.; VALOVA, E.; POULIOS, I.; SOTIROPOULOS, S. Enhanced photocatalytic activity of electrosynthesised tungsten trioxide-titanium dioxide bi-layer coatings under ultraviolet and visible light illumination. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 3, p. 365–70, 2007.
124. LIU, K. I.; HSUEH, Y. C.; SU, C. Y.; PERNG, T. P. Photoelectrochemical application of mesoporous TiO₂/WO₃ nanohoneycomb prepared by sol–gel method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 19, p. 7750–5, 2013.
125. ZHANG, H.; CHEN, G.; BAHNEMANN, D. W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 29, p. 5089–121, 2009.
126. RAMOS-DELGADO, N. A.; GRACIA-PINILLA, M. A.; MAYA-TREVIÑO, L.; HINOJOSA-REYES, L.; GUZMAN-MAR, J. L.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. Solar photocatalytic activity of TiO₂ modified with WO₃ on the degradation of an organophosphorus pesticide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 36–44, 2013.
127. MARTINS, A. S.; NUNEZ, L.; LANZA, M. R. V. Enhanced photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube array modified with WO₃ applied to the degradation of the endocrine disruptor propyl paraben. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 208, p. 33–39, 2017.
128. RABAAOUI, N.; MOUSSAOUI, Y.; ALLAGUI, M. S.; AHMED, B.; ELALOUI, E. Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 107, p. 318–23, 2013.
129. CHEN, X.; CHEN, G. Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: Variable effects. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 1, p. 45–9, 2006.
130. SUN, J.; LU, H.; LIN, H.; DU, L.; HUANG, W.; LI, H.; CUI, T. Electrochemical oxidation of aqueous phenol at low concentration using Ti/BDD electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 116–20, 2012.
131. WU, W.; HUANG, Z.; LIM, T. A comparative study on electrochemical oxidation of bisphenol A by boron-doped diamond anode and modified SnO₂-Sb anodes: Influencing parameters and reaction pathways. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2807–15, 2016.
132. UCHIDA, H.; FUKUDA, T.; MIYAMOTO, H.; KAWABATA, T.; SUZUKI, M.; UWAJIMA, T. Polymerization of bisphenol A by purified laccase from *trametes villosa*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 287, n. 3, p. 355–358, 2001.
133. SAJJAD, A. K. L.; SHAMAILA, S.; TIAN, B.; CHEN, F.; ZHANG, J. Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO₂ photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 781–91, 2010.

134. CHIBOWSKI, E.; GOPALAKRISHNAN, S.; BUSCH, M. A.; BUSCH, K. W. Residual variations in the zeta-potential of TiO₂ (anatase) suspensions as a result of exposure to radiofrequency electric-fields. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 139, n. 1, p. 43–54, 1990.
135. DASKALAKI, V. M.; FULGIONE, I.; FRONTISTIS, Z.; RIZZO, L. Solar light-induced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol-A on TiO₂/ITO film anode and BDD cathode. **Catalysis Today**, v. 209, p. 74–8, 2013.
136. PARK, H.; YANG, D.; YOO, J.; MUN, K.; KIM, W.; KIM, H.; CHOI, W. Surface passivation of highly ordered TiO₂ nanotube arrays and application to dye-sensitized solar cells using the concept of isoelectric point. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 117, n. 5, p. 596–9, 2009.
137. LI, H.; LONG, Y.; WANG, Y.; ZHU, C.; NI, J. Electrochemical degradation of bisphenol A in chloride electrolyte-Factor analysis and mechanisms study. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1144–52, 2016.
138. YANG, J.; DAI, J.; CHEN, C.; ZHAO, J. Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO₂-film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 208, n. 1, p. 66–77, 2010.
139. ROCHA, R. S.; SILVA, F. L.; VALIM, R. B.; BARROS, W. R. P.; STETER, J. R.; BERTAZZOLI, R.; LANZA, M. R. V. Effect of Fe²⁺ on the degradation of the pesticide profenofos by electrogenerated H₂O₂. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 783, p. 100–5, 2016.
140. YANG, Y.; HOFFMANN, M. R. Synthesis and stabilization of blue-black TiO₂ nanotube arrays for electrochemical oxidant generation and wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 21, p. 11888–94, 2016.
141. BESSEGATO, G. G.; CARDOSO, J. C.; DA SILVA, B. F.; ZANONI, M. V. B. Combination of photoelectrocatalysis and ozonation: A novel and powerful approach applied in Acid Yellow 1 mineralization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 161–8, 2016.
142. WU, W.; HUANG, Z.-H.; LIM, T.-T. Enhanced electrochemical oxidation of phenol using a hydrophobic TiO₂-NTs/SnO₂-Sb-PTFE electrode prepared by pulse electrodeposition. **RSC Advances**, v. 5, n. 41, p. 32245–55, 2015.
143. KONDRÁKOV, A. O.; IGNATEV, A. N.; FRIMMEL, F. H.; BRUSE, S.; HORN, H.; REVELSKY, A. I. Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: A comparative study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, n. 1, p. 106–14, 2014.
144. NOMIYAMA, K.; TANIZAKI, T.; KOGA, T.; ARIZONO, K.; SHINOHARA, R. Oxidative degradation of BPA using TiO₂ in water, and transition of estrogenic activity in the degradation pathways. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 52, n. 1, p. 8–15, 2007.
145. POERSCHMANN, J.; TROMMLER, U.; GÓRECKI, T. Aromatic intermediate formation during oxidative degradation of Bisphenol A by homogeneous sub-stoichiometric Fenton reaction. **Chemosphere**, v. 79, n. 10, p. 975–86, 2010.

146. HUANG, H. Y.; LIU, Y. C.; CHENG, Y. J. Development of capillary electrochromatography with poly(styrene-divinylbenzene-vinylbenzenesulfonic acid) monolith as the stationary phase. **Journal of Chromatography A**, v. 1190, n. 1–2, p. 263–70, 2008.
147. LEE, W. J.; SHINDE, P. S.; GO, G. H.; DOH, C. H. Enhanced photoelectrochemical performance of WO₃/Ti photoanode due to in situ formation of a thin interfacial composite layer. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 267–71, 2013.
148. CHIARELLO, G. L.; ZULIANI, A.; CERESOLI, D.; MARTINAZZO, R.; SELLI, E. Exploiting the photonic crystal properties of TiO₂ nanotube arrays to enhance photocatalytic hydrogen production. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 1345–53, 2016.
149. CHIARELLO, G. L.; TEALDI, C.; MUSTARELLI, P.; SELLI, E. Fabrication of Pt/Ti/TiO₂ photoelectrodes by RF-Magnetron sputtering for separate hydrogen and oxygen production. **Materials**, v. 9, n. 4, p. 1–10, 2016.
150. SANTOS, L.; NETO, J. P.; CRESPO, A.; NUNES, D.; COSTA, N.; FONSECA, I. M.; BARQUINHA, P.; SILVA, J.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E. WO₃ nanoparticle-based conformable pH sensor. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 12226–34, 2014.
151. DRENSLER, S.; WALKNER, S.; MARDARE, C. C.; HASSEL, A. W. On the pH-sensing properties of differently prepared tungsten oxide films. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 211, n. 6, p. 1340–5, 2014.
152. CASTRO, R. D.; TADEU, D.; MULATO, M.; MARIA, E. Comparative sensibility study of WO₃ pH sensor using EGFET and cyclic voltammetry. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 15–9, 2015.
153. ZHANG, W.-D.; XU, B. A solid-state pH sensor based on WO₃-modified vertically aligned multiwalled carbon nanotubes. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 5, p. 1038–41, 2009.
154. ZHU, T.; CHONG, M. N.; PHUAN, Y. W.; OCON, J. D.; CHAN, E. S. Effects of electrodeposition synthesis parameters on the photoactivity of nanostructured tungsten trioxide thin films: Optimisation study using response surface methodology. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 196–204, 2016.
155. YATES, D.E.; LEVINE, S.; HEALY, T. W. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 70, p. 1807–18, 1973.
156. PU, P.; CACHET, H.; LAIDANI, N.; SUTTER, E. M. M. Influence of pH on surface states behavior in TiO₂ nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 42, p. 22139–48, 2012.
157. CUI, Y. H.; LI, X. Y.; CHEN, G. Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. **Water Research**, v. 43, n. 7, p. 1968–76, 2009.
158. YOSHIHARA, S.; MURUGANANTHAN, M. Decomposition of various endocrine-disrupting chemicals at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2031–2038, 2009.
159. KIM, S. J.; YUN, Y. U.; OH, H. J.; HONG, S. H.; ROBERTS, C. A.; ROUTRAY, K.; WACHS, I. E. Characterization of hydrothermally prepared titanate nanotube powders by ambient and in situ Raman spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 1, p. 130–5, 2010.

160. ZHANG, X. Y.; YAO, B. D.; ZHAO, L. X.; LIANG, C. H.; ZHANG, L. D.; MAO, Y. Q. Electrochemical fabrication of single-crystalline anatase TiO₂ nanowire arrays. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 148, n. 7, p. G398–400, 2001.
161. SHEN, J. Y.; WANG, H.; ZHOU, Y.; YE, N. Q.; LI, G. B.; WANG, L. J. Anatase/rutile TiO₂ nanocomposite microspheres with hierarchically porous structures for high-performance lithium-ion batteries. **RSC Advances**, v. 2, n. 24, p. 9173–8, 2012.
162. CHOUDHURY, B.; DEY, M.; CHOUDHURY, A. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 25, 2013.
163. SIUZDAK, K.; SZKODA, M.; SAWCZAK, M.; LISOWSKA-OLEKSIK, A.; KARCZEWSKI, J.; RYL, J. Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of iodine-doped titania nanotube arrays. **RSC Advances**, v. 5, n. 62, p. 50379–91, 2015.
164. ZHANG, M.; YAO, G.; CHENG, Y.; XU, Y.; YANG, L.; LV, J.; SHI, S.; JIANG, X.; HE, G.; WANG, P.; SONG, X.; SUN, Z. Temperature-dependent differences in wettability and photocatalysis of TiO₂ nanotube arrays thin films. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 546–52, 2015.
165. PELOUCHOVA, H.; JANDA, P.; WEBER, J.; KAVAN, L. Charge transfer reductive doping of single crystal TiO₂ anatase. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 566, n. 1, p. 73–83, 2004.
166. YARALI, M.; BIÇER, E.; GÜRSEL, S. A.; YÜRÜM, A. The effect of pH on the interlayer distances of elongated titanate nanotubes and their use as a Li-ion battery anode. **Nanotechnology**, v. 27, n. 1, p. 15401, 2016.

8. ANEXO

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DE VIGÊNCIA DO DOUTORADO, DE MARÇO/2013 A AGOSTO/2017

Neste tópico é apresentada a produção científica resultante do desenvolvimento do projeto de pesquisa de doutorado e de trabalhos paralelos.

8.1 ARTIGOS PUBLICADOS

8.1.1 Simultaneous Degradation of Hexazinone and Diuron Herbicides by H₂O₂/UV and Toxicity Assessment.

Journal of the Brazilian Chemical Society (2014), Vol. 25, No. 11, p. 2000-2006.

DOI: 10.5935/0103-5053.20140184

Alysson S. Martins¹; Tanare C. R. Ferreira¹; Renato L. Carneiro²; Marcos R. V. Lanza¹.

¹ Instituto de Química de São Carlos, USP - Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.

² Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brazil.

8.1.2 Simultaneous Degradation of Diuron and Hexazinone Herbicides by Photo-Fenton: Assessment of Concentrations of H₂O₂ and Fe²⁺ by the Response Surface Methodology.

Journal Advanced Oxidation Technologies (2015), Vol. 18, No 1, p. 9-14.

DOI: 10.1515/jaots-2015-0101

Alysson S. Martins¹; Vanessa M. Vasconcelos²; Tanare C. R. Ferreira¹; Edenir R. Pereira-Filho³; Marcos R. V. Lanza¹.

¹ Instituto de Química de São Carlos, USP - Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.

² Universidade Federal de Sergipe UFS, CEP 49680-000, Aracaju, SE, Brazil.

³ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brazil.

8.1.3 A Simple Method for the Electrodeposition of WO₃ in TiO₂ Nanotubes: Influence of the Amount of Tungsten on Photoelectrocatalytic Activity.

Electrocatalysis (2017), Vol. 8, p. 115-121.

DOI: 10.1007/s12678-016-0335-9.

Alysson S. Martins¹; Paulo J. M. Cordeiro-Junior¹; Luciana Nuñez²; Marcos R. V. Lanza¹.

¹ Instituto de Química de São Carlos, USP - Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.

² Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD, CEP 79825-070, Dourados, MS, Brazil.

8.1.4 Catalysts based on Hexagonal-Nb₂O₅/Anatase-TiO₂ mixtures for the photocatalytic degradation of Methylene Blue under visible-light.

Materials Chemistry and Physics, (2017), Vol. 198, p. 331-340.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.06.029

Nathália Ferraz¹; Francielle Marcos²; André Nogueira³; **Alysson S. Martins**²; Marcos R. V. Lanza²; Elisabete Assaf²; Yvan Asencios¹.

¹ Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, Campus Baixada Santista, CEP: 11060-001, Santos, SP, Brazil.

² Instituto de Química de São Carlos, USP - Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.

³ Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA, Instrumentação - São Carlos, SP, Brazil.

8.1.5 Insertion of Nanostructured Titanates into the Pores of Anodic TiO₂ Nanotubes Array by Mechanically Stimulated Electrophoretic Deposition

Journal of Materials Chemistry C, (2017), Vol. 5, p. 3955-3961.

DOI: 10.1039/C7TC00575J

Alysson S. Martins¹; Christian Harito²; Dmitry Bavykin²; Frank C. Walsh²; Marcos R. V. Lanza¹.

¹ Instituto de Química de São Carlos, USP - Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.

² Engineering and the Environment, University of Southampton, Southampton, England.

8.1.6 Enhanced Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ Nanotube Array Modified with WO₃ Applied to the Degradation of the Endocrine Disruptor Propyl Paraben.

Journal of Electroanalytical Chemistry, (2017), Vol. 802, p. 33-39.

Alysson S. Martins¹; Luciana Nunez¹; Marcos R. V. Lanza¹.

DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.08.040

¹ Instituto de Química de São Carlos, USP - Universidade de São Paulo, Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.

8.3 - TRABALHOS COMPLETOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

8.3.1 ALYSSON S. MARTINS, VASCONCELOS, V. M.; LANZA, M. R. V. Otimização da Degradação Simultânea dos Herbicidas Hexazinona e Diuron Via Foto-Fenton: Avaliação das Concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺. In: 7º Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados e 1º Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados, 2013, Recife.

8.3.2 ALYSSON S MARTINS, LANZA, M. R. V. . Avaliação da influência de Fe²⁺ e H₂O₂ na degradação foto-Fenton dos herbicidas hexazinona/diuron usando planejamento composto central. In: I Escola de Inverno de Quimiometria, 2013, São Carlos.

8.3.3 SOUZA, F. L.; **ALYSSON S. MARTINS**, CESARINO, I. ; LANZA, M. R. V.. Fotoeletrocatalise baseada no compósito de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (mwcnt) e óxido de titânio (tixoy) na remoção de diuron/hexazinona. In: XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 2014, La Serena.

8.3.4 **ALYSSON S. MARTINS**, P. J. M. CORDEIRO JR., L. NUÑEZ, M. R. V. LANZA. Estudo da modificação de nanotubos de TiO_2 com WO_3 eletrodepositado visando aplicações fotoeletrocatalíticas. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlândia, modalidade Apresentação Oral.

8.3.5 P. J. M. CORDEIRO JR., **ALYSSON S. MARTINS**, L. NUÑEZ, M. R. V. LANZA. Remoção fotoeletrocatalítica de N-propilparabeno utilizando eletrodos Ti/TiO_2 e bi-componentes $\text{Ti/TiO}_2\text{-WO}_3$ XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlândia, modalidade Pôster.

8.3.6 CORDEIRO JUNIOR, P. J. M.; **ALYSSON S. MARTINS**; LANZA, M. R. V. . A influência do teor de WO_3 eletrodepositado sobre substrato de Titânio na atividade fotoeletrocatalítica. In: XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017, Natal - RN. Anais do XXI SIBEE, 2017.

8.3.7 **ALYSSON S. MARTINS**; HARITO, C.; BAVYKIN, D.; LANZA, M. R. V. Síntese de Eletrodos Constituídos de Nanotubos de TiO_2 Modificados com Titanatos via Deposição Eletroforética Estimulada Mecanicamente. In: XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017, Natal - RN. Anais do XXI SIBEE, 2017.

8.3.8 HARITO, C.; **MARTINS, ALYSSON S.**; BAVYKIN, D.; WALSH, F. C.; LANZA, M. R. V. Mechanically stimulated electrophoretic deposition of nanostructured titanates into the anodised TiO_2 nanotube array. In: The SCI Electrochemistry Postgraduate Conference 2017 in partnership with RSC and ISE - Southampton, 2017, Southampton. The SCI Electrochemistry Postgraduate Conference 2017 in partnership with RSC and ISE - Southampton, 2017.