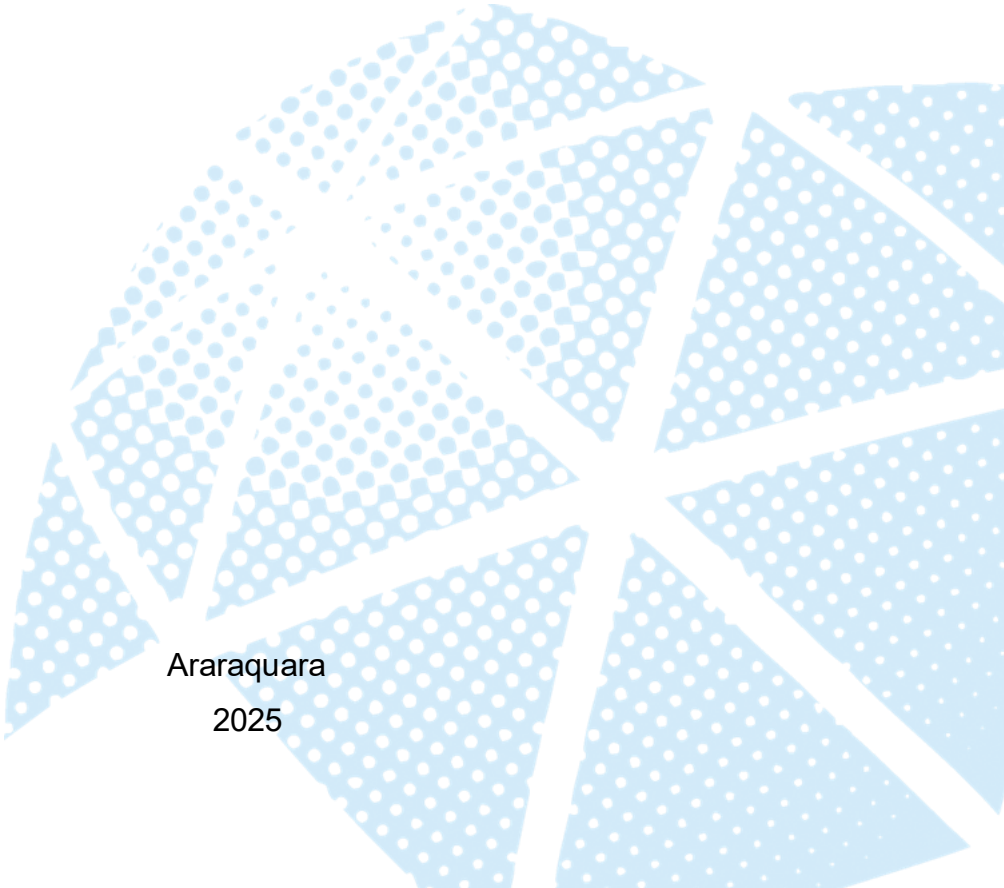


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

BEATRIZ BUFARAH DOS SANTOS SILVA

**HETEROJUNÇÃO DE $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ SUPORTADO EM FTO PARA DEGRADAÇÃO
FOTOELETROCATALÍTICA DE MICROESFERAS DE POLIETILENO EM MEIO
AQUOSO**

Araraquara
2025



BEATRIZ BUFARAH DOS SANTOS SILVA

**HETEROJUNÇÃO DE WO₃/Nb₂O₅ SUPORTADO EM FTO PARA DEGRADAÇÃO
FOTOELETROCATALÍTICA DE MICROESFERAS DE POLIETILENO EM MEIO
AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara, para obtenção do título de
Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Valnice
Boldrin
Coorientador: Dr. Rodrigo de Mello

Araraquara
2025

S586h Silva, Beatriz
Heterojunção de WO₃/Nb₂O₅ Suportado em FTO para
Degradação Fotoeletrocatalítica de Microesferas de Polietileno
em Meio Aquoso / Beatriz Silva. -- Araraquara, 2025
59 p.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) -
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara

Orientadora: Maria Valnice Zanoni

Coorientador: Rodrigo Mello

1. Polietileno. 2. Eletrocatalise. 3. Fotocatalise. 4.

~~Semicondutores Junções. 5. Microplásticos. I. Título.~~

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos
pelo autor(a).

BEATRIZ BUFARAH DOS SANTOS SILVA

**HETEROJUNÇÃO DE WO₃/Nb₂O₅ SUPORTADO EM FTO PARA DEGRADAÇÃO
FOTOELETROCATALÍTICA DE MICROESFERAS DE POLIETILENO EM MEIO
AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Estadual Paulista (UNESP)
Instituto de Química, Araraquara, para obtenção
do título de Bacharela em Química.

Data da defesa: 01/12/2025

Banca Examinadora:



Assinado de forma digital
por MARIA VALNICE
BOLDRIN:07167278890
Dados: 2025.12.02 14:54:59
-03'00'

Prof^a. Dr^a. Maria Valnice Boldrin



Documento assinado digitalmente
JULIANA FERREIRA DE BRITO
Data: 02/12/2025 14:22:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Juliana Ferreira de Brito



Documento assinado digitalmente
MATHEUS SCHIAVON KRONKA
Data: 02/12/2025 12:39:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Matheus Schiavon Kronka

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que, de alguma forma, contribuíram para a concretização deste trabalho.

Ao Instituto de Química da UNESP – Araraquara, pela oportunidade de desenvolver este projeto e pela estrutura oferecida ao longo de toda a pesquisa.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Maria Valnice Boldrin Zanoni, e ao meu coorientador, Dr. Rodrigo de Mello, pela orientação, pela disponibilidade em me auxiliar e por compartilharem seus conhecimentos. Vocês foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química, pelo suporte e dedicação diários.

Ao GFQM-IQ e à técnica Neide Felício, pelas medidas de Difração de Raios X; ao Departamento de Química Inorgânica e ao técnico Sérgio Luís Scarpari, pelas medidas de Reflectância Difusa; e ao Departamento de Química Analítica e ao técnico Eduardo Luiz Rossini, pelas análises de Cromatografia.

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroanalítica, pela contribuição, parceria e troca constante de experiências.

À colega de laboratório e amiga, Rafaella, pelo auxílio e comprometimento com esse trabalho.

Aos meus pais, Rozânia e Gilberto, por todos os ensinamentos ao longo da vida, por todo o suporte, incentivo e por acreditarem em mim.

Às minhas irmãs, Paula e Kássia, e aos meus sobrinhos, Kairo, Ísis e Clarine, que são minha inspiração e me dão forças para seguir em frente.

Às minhas amigas da república, pela irmandade, companheirismo e amparo durante toda esta jornada.

Ao meu namorado, Rafael, por todo o apoio, paciência e incentivo; por aprender junto comigo, por me ensinar o que eu tinha dificuldade, mesmo quando também era difícil para você, e por me mostrar inúmeras vezes o quanto a ciência é linda.

Aos orixás por sempre estarem presentes em minha vida e em meus caminhos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de pesquisa INCT (processo nº117732/2023-0) e PIBIC (processo nº125401/2024-8).

“A vitória é ancestral.”

(Autor desconhecido)

RESUMO

O presente trabalho investigou a construção e a aplicação de heterojunções de trióxido de tungstênio (WO_3) e óxido de nióbio (Nb_2O_5) em sistemas fotoeletrocatalíticos para o tratamento de água contaminada com microplásticos. Para isso, foi explorada a engenharia de heterojunções como estratégia para aprimorar as propriedades fotocatalíticas de materiais semicondutores e sua empregabilidade na remoção de microplásticos de modo mais econômico e sustentável. Misturas do compósito de WO_3 , sintetizado pelo método hidrotermal, e de Nb_2O_5 comercial foram preparadas em diferentes proporções e transferidas para plataformas de FTO por impregnação. Os materiais $\text{FTO}/x\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ foram caracterizados por métodos espectroscópicos, ópticos e eletroquímicos, indicando a condição de $\text{FTO}/5\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ como a melhor condição para o eletrodo, devido apresentar bandgap intermediário entre o WO_3 puro e o Nb_2O_5 , maior fotocorrente e morfologia definida, fatores que favorecem a separação de cargas e reduzem a recombinação de cargas. Reatores fotoeletrocatalíticos foram usados, nos quais o material compósito foi empregado como eletrodo de trabalho e irradiado por luz UV/Vis; um eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência e um eletrodo de Pt como contraeletrodo. Suspensões de polietileno em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 foram submetidas a 3 horas de tratamento, e os melhores resultados foram obtidos para o $\text{FTO}/5\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ sob potencial de $0,8 \text{ V}$ e incidência de luz UV/Vis. Nestas condições, o material promoveu cerca de 67% de remoção do contaminante, com consumo energético de $1,04 \times 10^{-4} \text{ kWh m}^{-3}$, valor bastante baixo em comparação com processos semelhantes reportados na literatura, evidenciando o bom desempenho e a viabilidade da heterojunção proposta.

Palavras-chave: degradação de microplásticos; remoção de polietileno; heterojunção de $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$; fotoeletrocatalise de microplástico.

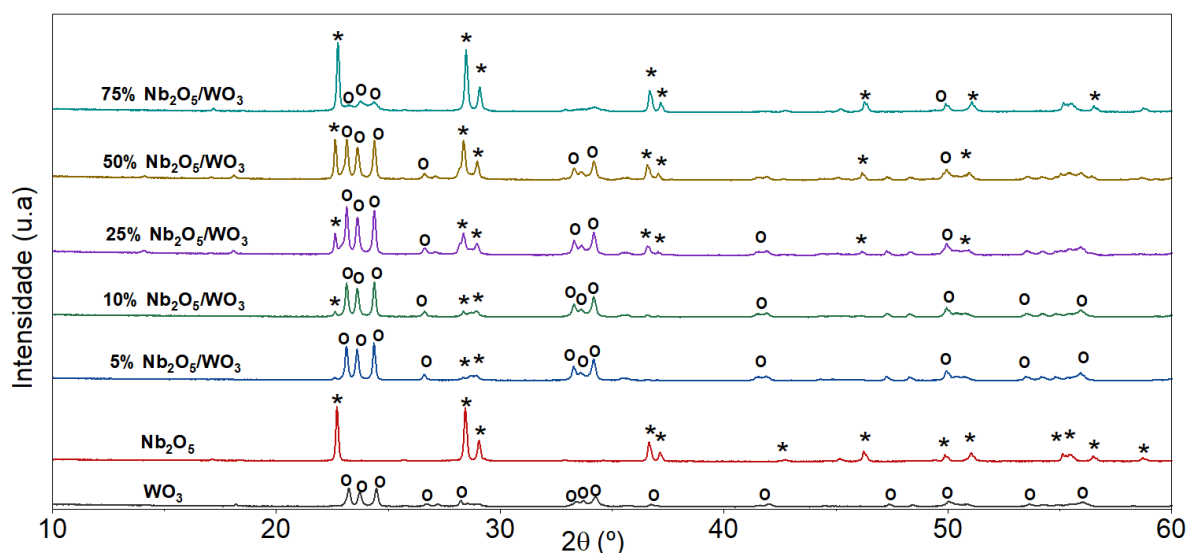
ABSTRACT

The present work investigated the construction and application of tungsten trioxide (WO_3) and niobium oxide (Nb_2O_5) heterojunctions in photoelectrocatalytic systems for treating water contaminated with microplastics. To this end, heterojunction engineering was explored as a strategy to enhance the photocatalytic properties of semiconductor materials and their applicability in the removal of microplastics in a more economical and sustainable way. Mixtures of the WO_3 composite, synthesized by the hydrothermal method, and commercial Nb_2O_5 were prepared in different proportions and transferred onto FTO substrates by impregnation. The $\text{FTO}/x\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ materials were characterized by spectroscopic, optical, and electrochemical methods, indicating $\text{FTO}/5\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ as the best electrode condition, as it exhibited an intermediate bandgap between pure WO_3 and Nb_2O_5 , higher photocurrent, and a defined morphology—factors that favor charge separation and reduce charge recombination. Photoelectrocatalytic reactors were used, in which the composite material served as the working electrode and was irradiated with UV/Vis light; an Ag/AgCl electrode was used as the reference and a Pt electrode as the counter electrode. Suspensions of polyethylene in $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ were subjected to 3 hours of treatment, and the best results were obtained for $\text{FTO}/5\%\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ under a potential of 0.8 V and UV/Vis light irradiation. Under these conditions, the material promoted approximately 67% removal of the contaminant, with an energy consumption of $1.04 \times 10^{-4} \text{ kWh m}^{-3}$, a very low value compared to similar processes reported in the literature, highlighting the good performance and viability of the proposed heterojunction.

Keywords: microplastic degradation; polyethylene removal; $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ heterojunction; microplastic photoelectrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do polietileno.	14
Figura 2 – Esquema de movimento de carga em diferentes tipos de heterojunção. (a) heterojunção Tipo I, (b) heterojunção Tipo II, (c) junção com esquema Z direta.....	18
Figura 3 – Posição de bandas WO_3 e Nb_2O_5	19
Figura 4 – Esquema ilustrativo da síntese de trióxido de tungstênio	24
Figura 5 – Esquema ilustrativo da síntese de impregnação de partículas.	25
Figura 6 – Esquema do reator fotoeletrocatalítico utilizado. (a) Diagrama esquemático; (b) Ilustração do exterior do reator.	26
Figura 7 – Difratogramas de raio X (DRX). WO_3 monoclinico ($^\circ$) e Nb_2O_5 ortorrômbo (*).	



.....	32
Figura 8 – Imagens de MEV em detector de elétrons secundários (SED) referente ao (a) WO_3 e heterojunções de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ com (b) 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ e (c) 75% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$. Mag. 10.000x.	35
Figura 9 – Gráfico de Tauc para determinação de band gap. a) Determinação experimental de E_{bg} para Nb_2O_5 ; b) Determinação experimental E_{bg} para WO_3 ; c) Determinação experimental de E_{bg} para 5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$; d) Determinação experimental de E_{bg} para 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$; e) Determinação experimental de E_{bg} para 25% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$; f) Determinação experimental de E_{bg} para 50% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$; g) Determinação experimental de E_{bg} para 75% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$	37
Figura 10 – Esquema representativo da heterojunção.....	39

Figura 11- Curvas de resposta de fotocorrente por ciclo de on-off para os eletrodos de FTO recobertos pelas heterojunções entre WO_3 e Nb_2O_5 com potencial 0,8 V vs. Ag/AgCl (3 M KCl). Condições: 0,1 mol/L Na_2SO_4 ; Potência da lâmpada de xenônio: 300 W.	41
Figura 12- Curva de evolução de corrente em função da concentração em porcentagem de Nb_2O_5	42
Figura 13- Esquema de movimentação de cargas no sistema.	43
Figura 14– Gráfico de variação de turbidez antes e depois do processo de degradação.	45
Figura 16– Cromatograma padrão de PE.	46
Figura 17– Gráfico comparativo da área dos picos do cromatógrafo. a) Comparativo para as degradações de 0,4V vs Ag/AgCl; 0,8V vs Ag/AgCl; 1,2V vs Ag/AgCl; 0,1 mol L^{-1} Na_2SO_4 , pH=3 e sem incidência de luz; b) Comparativo para as degradações de 0,4V; 0,8V; 1,2V; 0,1 mol L^{-1} Na_2SO_4 , pH=3 e com incidência.	51
Figura 18– Comparação da degradação efetiva em cada composto analisado de acordo com a melhor condição de tratamento.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Picos de difração (2θ), fases cristalinas e referências JCPDS das amostras analisadas por DRX.	33
Tabela 2 – Código do cromatograma padrão, tempo de retenção (min) e fragmentos m/z referente a cada composto de quebra térmica do PE em suspensão de 1 mg/L.	48
Tabela 3 - Relação de compostos de degradação do polietileno escolhidos para análise com seus respectivos tempos de retenção e fragmentos m/z característico.	49
Tabela 4 – Valores de consumo energético para cada condição de degradação.	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	CONTAMINANTES EMERGENTES E A RESISTÊNCIA DO POLIETILENO À DEGRADAÇÃO AMBIENTAL	13
1.2	TÉCNICAS PARA O TRATAMENTO DE CE	15
1.3	POTENCIAL FOTOCATALÍTICO DOS SEMICONDUTORES WO_3 E Nb_2O_5	16
1.4	ESTRATÉGIAS DE HETEROJUNÇÃO PARA APRIMORAMENTO FOTOCATALÍTICO	17
2	OBJETIVOS	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1	REAGENTES	23
3.2	PARTE EXPERIMENTAL	23
3.2.1	Síntese dos semicondutores	23
3.2.2	Impregnação de partículas.....	24
3.2.3	Deposição dos compósitos sobre lâminas de FTO	25
3.2.4	Degradação de microplásticos em água contaminada	26
3.2.5	Difratômetro de raios X	27
3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	27
3.2.7	Cronoamperometria.....	27
3.2.8	Reflectância difusa (DRS).....	28
3.2.9	Medida de turbidez	29
3.2.10	Cromatografia gasosa acoplada a pirolise	30
4	RESULTADOS.....	31
4.1	CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLOGICAS DAS HETEROJUNÇÕES	31
4.1.1	Difratogramas de raios X	31
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOELETROCATALITICAS	36
4.2.1	Reflectância difusa (DRS).....	36

4.2.2	Cronoamperometria.....	40
4.3	DEGRADAÇÃO DE MICROESFERAS DE POLIETILO	44
4.3.1	Turbidimetria	44
4.3.2	Cromatografia gasosa acoplada a pirolise para detecção de PE	46
4.3.3	Degradação de PE por processos fotoeletrocatalíticos	50
5	CONCLUSÃO.....	54

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contaminantes emergentes e a resistência do polietileno à degradação ambiental

A água é um recurso essencial à manutenção da vida e ao equilíbrio dos ecossistemas, sendo encontrada em diversos estados físicos e fontes naturais. Apesar de sua abundância, menos de 1% da água disponível no planeta é acessível para consumo humano¹. Nas últimas décadas, tem-se observado uma crescente preocupação com a contaminação dos recursos hídricos, impulsionada, sobretudo, pela intensificação do uso de compostos químicos sintéticos a partir do século XX².

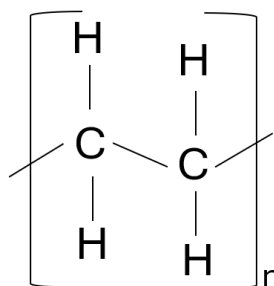
Nesse contexto, surge a preocupação com os chamados contaminantes emergentes (CE), um grupo de substâncias químicas e biológicas recentemente detectadas no ambiente, cujos efeitos adversos ainda não são completamente compreendidos, mas que já demonstram representar riscos significativos à saúde humana e aos ecossistemas². A principal origem antropogênica desses poluentes está associada à liberação de efluentes urbanos, industriais e agrícolas, sendo agravada pela resistência desses compostos aos processos convencionais de tratamento de água e esgoto². Os impactos relacionados incluem desregulação endócrina, toxicidade crônica e prejuízos à biodiversidade, o que evidencia a necessidade urgente de aprofundamento científico e de medidas regulatórias eficazes².

Entre os principais CE destacam-se os fármacos, patógenos, pesticidas, microplásticos (MP) e outras substâncias sintéticas exógenas³. Dentre eles, os MP têm recebido atenção crescente da comunidade científica, em razão de sua onipresença nos diferentes compartimentos ambientais e de sua elevada persistência³. Estima-se que a produção global de plásticos já ultrapasse 400 milhões de toneladas anuais, com projeções de crescimento contínuo nas próximas décadas⁴. Os MP são definidos como partículas de polímeros sintéticos com dimensões inferiores a 5 mm, podendo ser classificados em primários, quando produzidos intencionalmente nesse tamanho, como em cosméticos e abrasivos industriais, ou secundários, quando resultantes da fragmentação de plásticos maiores submetidos à degradação física, química ou biológica⁵. Entre os polímeros mais frequentemente identificados nos MP estão o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), amplamente utilizados em sacolas, embalagens e recipientes descartáveis. Juntos, esses dois

polímeros representam uma parcela significativa da produção mundial de plásticos sintéticos, estimada em cerca de 116 milhões de toneladas anuais⁶.

A ampla produção e o descarte inadequado desses materiais contribuem para seu acúmulo no ambiente, especialmente em ecossistemas aquáticos. O PE, em particular, destaca-se por sua alta estabilidade química e resistência à degradação, mesmo após longos períodos de exposição⁶. Sua persistência ambiental está associada a propriedades intrínsecas como hidrofobicidade, estrutura linear da cadeia carbônica (conforme representado na Figura 1), elevado grau de cristalinidade e alto peso molecular⁷.

Figura 1– Estrutura química do polietileno.



Fonte: Adaptado de Coutinho *et al.* ⁷.

Essas propriedades tornam o PE um dos polímeros mais resistentes à degradação natural, configurando um grande desafio ambiental. Nesse contexto, a busca por estratégias eficientes para sua degradação é considerada um dos maiores desafios da ciência contemporânea. Devido às suas propriedades físico-químicas, a biodegradação do PE é limitada, exigindo métodos capazes de modificar previamente sua estrutura, tornando-o mais suscetível à ação de agentes químicos ou biológicos⁶. Além disso, os sistemas tradicionais de tratamento aplicados em Estações de Tratamento de Água (ETAs) ainda não conseguem lidar de forma satisfatória com micropoluentes. Os processos para retirada de MP da água, em geral, baseiam-se na separação física por meio de técnicas de filtração, que retém apenas partículas maiores, ou em tratamentos biológicos, eficazes para compostos facilmente degradáveis⁸. Entretanto, ambos são pouco eficientes frente a partículas persistentes e com tamanho tão diminuto.

1.2 Técnicas para o tratamento de CE

Diante da limitada eficiência dos tratamentos convencionais na remoção de CE, diversas tecnologias avançadas têm sido investigadas com o objetivo de promover sua degradação completa, e não apenas sua remoção física ou transferência de fase. Entre essas alternativas, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), cuja principal característica é a geração de radicais altamente reativos, como hidroxila, superóxido, sulfato e cloro, capazes de mineralizar compostos orgânicos recalcitrantes, convertendo-os em espécies simples e menos tóxicas, como água, dióxido de carbono e sais inorgânicos⁹.

No escopo dos POAs, os processos eletroquímicos têm recebido atenção crescente devido à sua capacidade de operar em condições ambientais brandas e com elevada eficiência. Estudos comparativos demonstram o papel fundamental dos materiais de eletrodo na eficiência do processo. Em um experimento envolvendo a oxidação eletroquímica do poliestireno, observou-se que o ânodo de diamante dopado com boro (DDB) promoveu uma taxa de remoção de 89%, desempenho consideravelmente superior ao obtido com eletrodos de IrO_2 (22%) e de óxidos metálicos mistos (MOM), que atingiram apenas 12%¹⁰. A maior eficiência do DDB foi atribuída à sua elevada capacidade de gerar radicais hidroxila na interface eletrodo/solução. Em estudo similar, esse mesmo tipo de eletrodo foi aplicado na degradação de nanoplásticos, atingindo cerca de 87% de remoção, resultado associado à ação sinérgica entre radicais hidroxila e persulfato gerados durante o processo eletroquímico¹¹.

Paralelamente, os processos de oxidação fotocatalítica têm emergido como ferramentas promissoras no tratamento de micropoluentes, especialmente por sua capacidade de utilizar radiação solar como fonte energética. Nessa abordagem, semicondutores são ativados por fótons com energia igual ou superior à sua largura de banda proibida (E_{bg}), promovendo a excitação de elétrons (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e gerando lacunas (h^+) na BV¹². Esses pares elétron/lacuna (e^-/h^+) podem, então, reagir diretamente com os contaminantes ou gerar espécies oxidantes secundárias, como radicais hidroxila e superóxidos, por meio da interação com moléculas de água¹². A eficiência do processo fotocatalítico depende fortemente da capacidade de absorção da radiação incidente, da estabilidade química

do semicondutor, da concentração dos poluentes e de parâmetros operacionais específicos¹³.

Com o objetivo de aprimorar essa técnica, recentes avanços têm explorado a utilização de heteroestruturas semicondutoras, que favorecem a separação de cargas e ampliam a eficiência quântica do processo fotocatalítico¹⁴. Um exemplo notável é a síntese do compósito $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, no qual nanobastões de WO_3 foram dispersos sobre a superfície do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, aumentando a área superficial e promovendo a formação de uma heterojunção tipo Z. O material, composto por 30% de WO_3 e 70% de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, demonstrou elevada estabilidade sob irradiação visível. Durante a degradação de microplásticos de politereftalato de etileno (PET), o compósito não apenas fragmentou as cadeias poliméricas em moléculas menores, mas também favoreceu a geração de espécies oxidantes, como o radical superóxido, evidenciando a elevada eficiência do sistema fotocatalítico¹⁴.

1.3 Potencial fotocatalítico dos semicondutores WO_3 e Nb_2O_5

A busca por fotocatalisadores eficientes sob radiação visível constitui um dos principais desafios nas áreas de fotocatalise e fotoeletrocatalise. Nesse contexto, o óxido de tungstênio (WO_3), um semicondutor do tipo *n*, destaca-se por seu E_{bg} relativamente estreito ($\sim 2,6\text{--}2,8$ eV), que possibilita a absorção de luz visível¹⁵. Essa característica, aliada à sua estabilidade química, boa mobilidade eletrônica e eficiente transporte de cargas, confere ao WO_3 um grande potencial em aplicações ambientais e energéticas¹⁵. Estudos demonstram que, quando combinado com o dióxido de titânio (TiO_2), o WO_3 contribui para a redução da taxa de recombinação dos e^-/h^+ , promovendo uma transferência de carga mais eficiente e, consequentemente, maior atividade fotocatalítica¹⁵.

Apesar dessas propriedades promissoras, o desempenho do WO_3 como fotocatalisador isolado ainda é limitado pela significativa taxa de recombinação dos pares carregados, o que compromete sua eficiência global¹⁶. Para contornar essa limitação, estratégias baseadas na modificação estrutural e na heterojunção com outros semicondutores têm sido amplamente exploradas, visando melhorar sua resposta sob radiação visível e ampliar seu uso em processos de degradação de poluentes.

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é outro semicondutor do tipo *n* que tem atraído atenção na fotocatalise heterogênea, especialmente devido à sua elevada estabilidade térmica e estrutural, além de suas boas propriedades eletrônicas e texturais¹⁷. Seu E_{bg} , relativamente amplo ($\sim 3,1\text{--}4,0$ eV), o torna ativo principalmente na região do ultravioleta, o que limita sua eficiência sob iluminação solar direta¹⁷. Ainda assim, o Nb_2O_5 tem se mostrado eficaz na degradação de compostos orgânicos tóxicos presentes em efluentes industriais, como os oriundos dos setores têxtil, farmacêutico e químico, configurando-se como uma alternativa economicamente viável e ambientalmente sustentável¹⁸.

A principal limitação do Nb_2O_5 reside justamente em sua baixa capacidade de absorver radiação visível, aspecto crítico para processos fotocatalíticos sustentáveis que utilizem a luz solar como fonte de energia¹⁹. Diante disso, a formação de heteroestruturas envolvendo o WO_3 e o Nb_2O_5 surge como uma estratégia promissora, capaz de explorar as propriedades complementares de ambos os materiais. Essa abordagem visa reduzir as deficiências individuais de cada semicondutor, favorecendo a separação eficiente dos portadores de carga e expandindo a faixa de absorção espectral. Assim, a combinação desses óxidos pode conduzir ao desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos mais eficazes, duráveis e ambientalmente adequados para a remediação de poluentes.

1.4 Estratégias de heterojunção para aprimoramento fotocatalítico

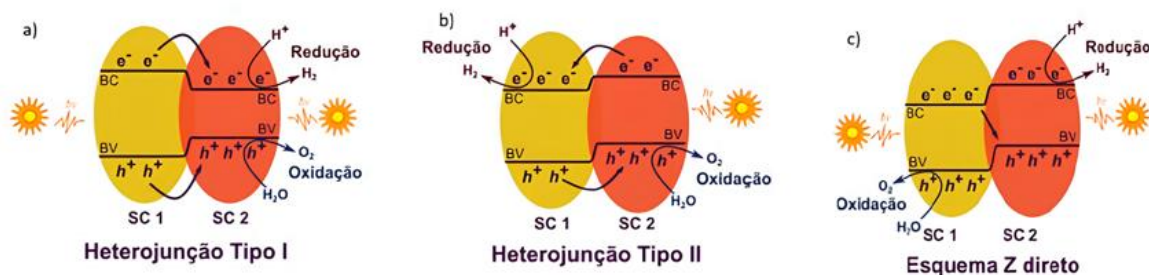
A fim de superar as limitações dos semicondutores individuais em sistemas fotocatalíticos, a construção de heterojunções tem sido amplamente estudada como uma estratégia eficaz para melhorar a separação de cargas e a eficiência do processo²⁰. Essas estruturas são formadas a partir da combinação de dois ou mais semicondutores com diferentes níveis de Fermi, o que leva à transferência de elétrons do material com maior energia de Fermi para o de menor energia, até o alcance do equilíbrio termodinâmico²⁰. Esse realinhamento resulta na formação de regiões de depleção e dobra de bandas, originando diferentes tipos de heterojunções, cada uma com características eletrônicas distintas²⁰.

Em aplicações fotocatalíticas, a formação de heterojunções entre semicondutores com diferentes larguras de E_{bg} , mas com BV e BC energeticamente complementares,

permite expandir a faixa de absorção da radiação, sobretudo na região do visível, além de promover a separação eficiente dos pares e^-/h^+ ²¹. Entre as arquiteturas mais comuns, destaca-se a heterojunção tipo I, na qual tanto os elétrons quanto as lacunas se acumulam em um único semiconductor. Essa configuração favorece a recombinação de cargas e, portanto, limita a atividade fotocatalítica. Por outro lado, a heterojunção tipo II permite a migração de elétrons e lacunas para semicondutores distintos, reduzindo a recombinação. Contudo, nesse arranjo, os portadores de carga ficam restritos a bandas com menor energia, o que compromete os potenciais redox disponíveis²².

Mais recentemente, as heterojunções do tipo *Z-scheme* têm sido valorizadas por combinarem separação espacial eficiente de cargas com a manutenção de fortes potenciais redox²². Nesse modelo, os elétrons fotoexcitados na BC de um semiconductor recombinam-se seletivamente com lacunas na BV do outro. Essa recombinação interna elimina os portadores menos energéticos e preserva os mais reativos, resultando em um sistema mais estável e com desempenho superior em reações redox. A Figura 2 ilustra o mecanismo de transferência de carga característico de cada tipo de heterojunção discutida.

Figura 2– Esquema de movimento de carga em diferentes tipos de heterojunção. (a) heterojunção Tipo I, (b) heterojunção Tipo II, (c) junção com esquema Z direta.

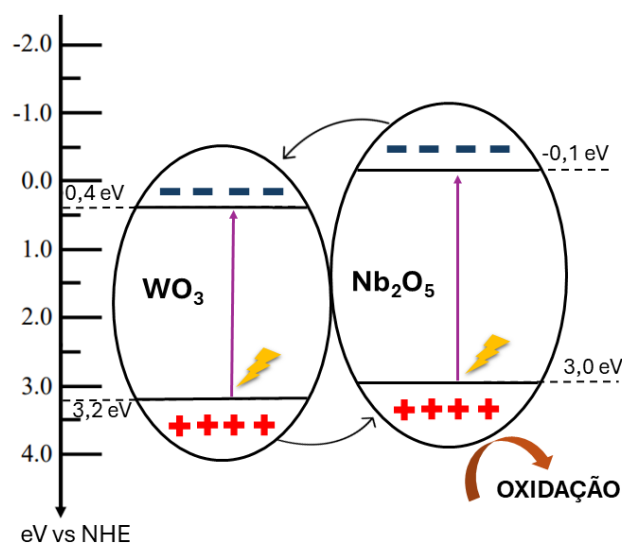


Fonte: Adaptado de Liu *et al.*²³.

Com base na análise das posições de banda dos materiais, WO_3 e Nb_2O_5 , na Figura 3, verifica-se que há formação de uma heterojunção energeticamente favorável devido ao alinhamento de bandas escalonado, os elétrons excitados migram para a banda de condução do semiconductor com menor potencial, enquanto as lacunas se acumulam na banda de valência do semiconductor com maior potencial^{22,24}. Essa migração direcional promove uma separação espacial eficiente das cargas fotogeradas, o que diminui significativamente a taxa de recombinação elétron-lacuna.

Embora os potenciais redutores e oxidante individuais se tornem menos extremos, o aumento na separação de cargas e na estabilidade dos portadores compensa essa limitação, resultando em uma maior eficiência fotocatalítica.

Figura 3– Posição de bandas WO_3 e Nb_2O_5 .



Fonte: Elaborado pelo autor baseado em Salazar-Marín, D., *et al.*²⁵ Shinohara, Tomoki, *et al.*²⁶ e Marques, Fabielle, *et al.*²².

O Nb_2O_5 apresenta BC mais negativa, devido seu E_{bg} de $\sim 3,1$ e BV $\sim 3,0$ eV²⁵, enquanto o WO_3 possui BV mais positiva ($3,2\text{eV}$)²⁶, estabelecendo uma heterojunção favorável, como resultado, espera-se que na heterojunção $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ocorra melhor desempenho fotocatalítico e maior estabilidade sob irradiação UV/Vis.

2 OBJETIVOS

Diante desse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a síntese de heterojunções formadas por WO_3 e Nb_2O_5 em diferentes proporções, visando obter uma maior atividade fotoeletrocatalítica para o tratamento de águas contaminadas por microesferas de PE. Para isso, foram elencados os seguintes objetivos específicos:

1. Sintetizar o semicondutor de trióxido de tungstênio (WO_3) por meio do método hidrotermal, visando obter material com elevada pureza e cristalinidade;
2. Preparar heterojunções $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes proporções mássicas (5–75%) utilizando o método de impregnação, para avaliar o efeito da composição na atividade fotoeletrocatalítica;
3. Depositar os compósitos $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em substratos de vidro contendo filme de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) pela técnica Doctor Blade, assegurando a formação de filmes uniformes e reproduzíveis;
4. Caracterizar os materiais sintetizados e os filmes formados, empregando técnicas como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de reflectância difusa (DRS, do inglês *diffuse reflectance spectroscopy*) e cronoamperometria, a fim de confirmar a estrutura, morfologia e comportamento fotoeletroquímico das heterojunções;
5. Aplicar os eletrodos obtidos em sistemas fotoeletrocatalíticos para avaliar a eficiência de degradação de microesferas de PE em meio aquoso sob diferentes condições de potencial aplicado;
6. Quantificar a eficiência de remoção e o consumo energético do processo de degradação, utilizando medidas de turbidimetria e pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Py-GC-MS), para determinar o desempenho e a viabilidade do sistema;
7. Comparar as heterojunções sintetizadas quanto à eficiência de degradação e custo energético, identificando a composição mais promissora para aplicação ambiental sustentável.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Para esse trabalho foram empregados os seguintes reagentes durante os procedimentos experimentais: tungstato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), adquirido da Êxodo Científica; ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e hidróxido de potássio (KOH) provenientes da Sigma-Aldrich; ácido clorídrico 37% (HCl) e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), fornecido pela Synth. Além disso, foram utilizadas microsferas de PE com diâmetro entre 1 e 4 μm fornecidas pela *Cospheric* LLC.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

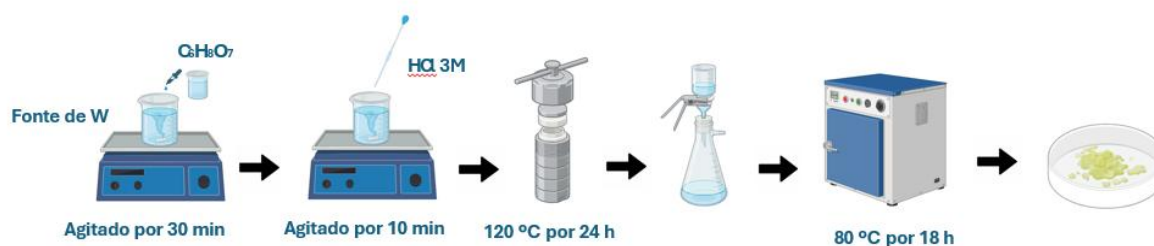
3.2.1 Síntese dos semicondutores

A síntese foi conduzida conforme o procedimento descrito por Bhavsar, K.S., *et al.*²⁷ Inicialmente, em um béquer, foram adicionados 1,0 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 40 mL de água destilada, promovendo a dissolução completa. Em seguida, preparou-se uma solução contendo 0,6 g de ácido cítrico em 20 mL de água destilada, que foi cuidadosamente adicionada, gota a gota, à solução do precursor de tungstênio. A mistura obtida permaneceu sob agitação constante por 30 minutos.

Posteriormente, foram incorporados 8 mL de HCl 3 M, mantendo a agitação por mais 10 minutos. A solução resultante foi transferida para um vaso de teflon, que foi inserido em um reator hidrotermal. O tratamento hidrotérmico foi realizado a 120 °C por 24 horas.

Após o resfriamento do sistema, a solução foi filtrada utilizando papel filtro com poros de 25 μm . O sólido retido foi lavado diversas vezes com água destilada para remoção de impurezas e, por fim, seco em estufa a 80 °C por 18 horas. A síntese está esquematizada na Figura 4:

Figura 4– Esquema ilustrativo da síntese de trióxido de tungstênio



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

3.2.2 Impregnação de partículas

Foi realizada a impregnação das partículas dos semicondutores, obtendo-se uma mistura sólida contendo ambos os semicondutores nas concentrações desejadas. Para a preparação dos compósitos de Nb_2O_5/WO_3 , considerou-se a proporção $xNb_2O_5/(1-x)WO_3$ (sendo x a fração mássica)²⁸. Assim, preparou-se misturas com 0,1 g de WO_3 , variando a quantidade de Nb_2O_5 em 0,005 g, 0,010 g, 0,025 g, 0,050 g e 0,075 g para as respectivas condições de 5%, 10%, 25%, 50% e 75% Nb_2O_5 em WO_3 .

No procedimento, a massa correspondente a Nb_2O_5 foi dispersa em 50 mL de metanol em um béquer, enquanto, em outro, a massa de WO_3 foi igualmente dispersa na mesma quantidade de solvente, respeitando as proporções estabelecidas. Ambas as suspensões foram submetidas a tratamento ultrassônico por 30 minutos, favorecendo a homogeneização.

Em seguida, as suspensões foram reunidas em um único béquer e mantidas sob agitação em temperatura ambiente até a completa evaporação do metanol. O sólido obtido foi então submetido à calcinação a 300 °C por 1 h, resultando na formação dos compósitos Nb_2O_5/WO_3 . Tal processo é demonstrado de forma ilustrativa na Figura 5:

Figura 5– Esquema ilustrativo da síntese de impregnação de partículas.



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

3.2.3 Deposição dos compósitos sobre lâminas de FTO

Lâminas de vidro revestidas com FTO (substrato de vidro revestido com uma camada fina de óxido de estanho dopado com flúor (FTO)) foram utilizados como substrato para depósito dos compósitos dos semicondutores. O FTO é um vidro transparente e eletricamente condutor, sendo um material versátil para diversas aplicações optoeletrônicas e eletroquímicas, incluindo como eletrodo transparente em células solares, telas sensíveis ao toque e janelas eletrocromáticas.

As lâminas de FTO foram cortadas nas dimensões de 2,5 × 1,0 cm. Para a deposição dos semicondutores, utilizou-se o procedimento baseado na literatura²⁹. Para cada pasta foram separadas 50 mg dos compósitos e suspensas em, 50 µL de etileno glicol e 20 µL de Triton X-100. A mistura foi submetida a ultrassom por 2 h, e em seguida agitada em vortex por 2 minutos, garantindo a homogeneização e formando um compósito com os dois semicondutores.

Para a etapa de limpeza, as lâminas de FTO foram inicialmente imersas em isopropanol e submetidas ao banho ultrassônico por 15 minutos. Em seguida, foram transferidas para água destilada, permanecendo por mais 15 minutos em ultrassom. Posteriormente, as lâminas foram imersas em etanol e novamente colocadas em ultrassom por 10 minutos. Por fim, realizou-se uma última limpeza em água destilada, com 20 minutos adicionais de ultrassom.

Posteriormente depositou-se a pasta preparada nas lâminas de FTO utilizando a técnica de doctor blade³⁰, onde o material desejado é espalhado uniformemente sobre a superfície por meio de uma lâmina ajustável, que controla a espessura do filme.

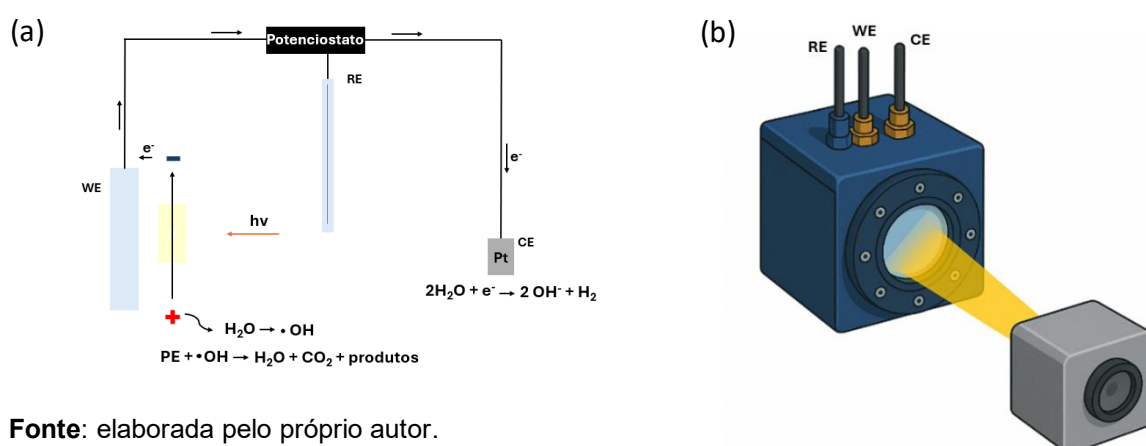
3.2.4 Degradação de microplásticos em água contaminada

Inicialmente, preparou-se uma solução contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e 15 ppm de microesferas de PE com diâmetros na faixa de $1\text{--}4 \text{ }\mu\text{m}$ fornecidas pela *Cospheric LLC*, a qual foi submetida a ultrassom por 2 h ou até que se obtivesse uma suspensão homogênea dos MP. Após essa etapa, o pH da suspensão foi ajustado para 3 utilizando solução concentrada de H_2SO_4 .

O sistema fotoeletroquímico para o tratamento de degradação, partiu de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, contendo uma janela de quartzo para permitir a incidência de luz da simulação solar com irradiância 100 mW/cm^2 (lâmpada Xe 300W), como apresentado na Figura 6. Foram utilizados um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 M), como eletrodo de referência, uma placa de platina de $1,0 \text{ cm}^2$ como contra eletrodo, o eletrodo preparado FTO/ $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ como eletrodo de trabalho.

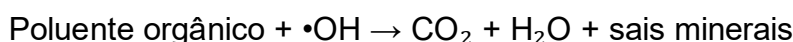
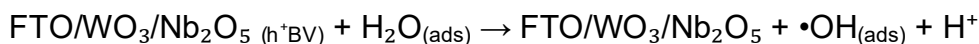
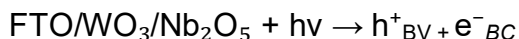
Os parâmetros analisados para que se obtivesse o máximo de eficiência durante o processo de degradação dos MP foram a aplicação de diferentes potenciais (0,4 – 1,2 V).

Figura 6– Esquema do reator fotoeletrocatalítico utilizado. (a) Diagrama esquemático; (b) Ilustração do exterior do reator.

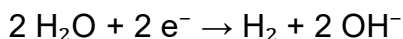


Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Neste reator, o eletrodo de trabalho é irradiado com luz UV/Vis e as seguintes reações ocorrem no fotoânodo:



No contraeletrodo:



3.2.5 Difratorômetro de raios X

A fase cristalina de cada material sintetizado passou por análise de difratômetro de raios X (DRX, Siemens, modelo D500). Os difratogramas de raios X foram coletados no intervalo de 2θ entre 10 e 80° e analisados no software Diffrac plus XRD, no qual os a localização dos picos e intensidades correspondentes foram comparados aos padrões disponíveis na biblioteca do software, de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffractions Standards* (JCPDS).

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de morfologia superficial foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM-IT500HR. O equipamento foi operado em modo de alto vácuo, utilizando um detector de elétrons secundários (SED). Para a obtenção das imagens, foi aplicada uma voltagem de aceleração de 5 kV.

3.2.7 Cronoamperometria

Os eletrodos foram submetidos à análise de cronoamperometria, realizada com e sem incidência de luz (on/off), a fim de verificar a resposta de fotocorrente dos materiais sintetizados, bem como sua estabilidade. Os experimentos foram conduzidos utilizando-se um potenciostato/galvanostato Methron, PGSTAT30, controlado pelo software Nova 2.1, aplicando-se um potencial de 0,8 V durante 20 minutos, com alternância da iluminação a cada 1 minuto.

As análises foram realizadas utilizando como eletrólito de suporte uma solução Na_2SO_4 0,1 M, em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Foram utilizados um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 M), como eletrodo de referência, uma placa de platina de 1 cm^2 como contra eletrodo, o eletrodo preparado FTO/ WO_3 / Nb_2O_5 como eletrodo de trabalho.

A corrente elétrica medida (i) em A ao longo da análise foi convertida em densidade de corrente (j), dada em ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), considerando a área exposta do eletrodo de trabalho (A), de acordo com a equação 1:

$$\text{Densidade de corrente}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}) = \frac{\text{Corrente}(\mu\text{A})}{\text{Área do eletrodo}(\text{cm}^2)} \quad (1)$$

Os valores de densidade de corrente foram utilizados para a construção de um gráfico em função do tempo, permitindo a visualização da resposta do material à incidência intermitente de luz e evidenciando seu comportamento fotoeletroquímico.

3.2.8 Reflectância difusa (DRS)

Para a análise de reflectância difusa, utilizou-se um espectrômetro UV/Vis/NIR Lambda 1050, modelo Perkin Elmer, operando na faixa espectral de 250 a 800 nm, tendo o MgO como referência. A partir das medidas obtidas, foi possível calcular a E_{bg} do WO_3 , Nb_2O_5 e de suas heterojunções.

Os valores de E_{bg} foram determinados por meio dos gráficos de Tauc, considerando transições diretas de elétrons, descritas pela equação 2³¹:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_{bg}) \quad (2)$$

Onde α representa o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν a frequência do fóton, E_{bg} e B uma constante de proporcionalidade.

Para transformar os espectros de reflectância nos correspondentes espectros de absorção, aplicou-se a função de Kubelka-Munk, conforme a equação 3³¹:

$$F(R_\infty) = \frac{S}{K} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3)$$

Sendo, $R_\infty = R_{amostra}/R_{padrão}$ a reflectância de uma amostra infinitamente espessa, K o coeficiente de absorção e S o coeficiente de espalhamento. Assim, considerando o coeficiente de absorção como proporcional a $F(R_\infty)$ convertendo as medidas de reflectância em coeficientes de absorção equivalentes.

Por fim, os valores de E_{bg} para as amostras puras e heterojunções foram estimados extrapolando-se a inclinação das curvas de Tauc até o ponto em que $\alpha = 0$.²⁸

Além disso, com os valores de band gap obtidos foram calculados a posição da banda de valência e condução do WO_3 e Nb_2O_5 para representação esquemática do movimento do elétron nas heterojunções. O cálculo foi realizado seguindo as equações 4 e 5³²:

$$E_{CB} = X - 4,5 \text{ eV} - 0,5E_{bg} \quad (4)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_{bg} \quad (5)$$

Onde E_{CB} é a energia da banda de condução, X é a eletronegatividade absoluta do semiconductor (considerando 6,59 eV para o WO_3 ³² e 5,55 eV para o Nb_2O_5 ³³) e 4,5 eV é o potencial de redução do eletrodo de hidrogênio normal (NHE). E_{bg} a energia da banda proibida e E_{VB} é a energia da banda de valência.

3.2.9 Medida de turbidez

Para a avaliação da turbidez antes e após o tratamento aplicado no sistema de degradação de microplásticos, utilizou-se um turbidímetro Max calibrado com solução padrão de 20 NTU. As soluções amostras foram analisadas utilizando-se dois frascos de medição, realizando-se três repetições para cada frasco, totalizando seis medições por condição (inicial e final). As leituras obtidas foram utilizadas para o cálculo da média de turbidez.

Em seguida, os valores médios foram normalizados em termos percentuais, tomando como referência a turbidez inicial, de acordo com a equação 4:

$$Turbidez \text{ normalizada } (\%) = \left(\frac{Turbidez}{Turbidez \text{ inicial}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Essa normalização permitiu a comparação direta entre os valores antes e após o tratamento, evidenciando a eficiência do sistema em reduzir a turbidez da solução. Por fim, os dados foram organizados e representados graficamente, por meio de um

gráfico de barras, ilustrando a variação percentual da turbidez ao longo do processo experimental.

3.2.10 Cromatografia gasosa acoplada a pirólise

A caracterização por cromatografia gasosa acoplada à pirólise (Py-GC-MS) foi inicialmente realizada com a amostra em seu estado original, antes do processo de degradação, registrando-se os picos cromatográficos correspondentes aos compostos presentes. Esses dados serviram como referência para o monitoramento do sistema ao longo do experimento.

As análises foram conduzidas em um sistema de pirólise acoplado à Py-GC-MS, composto por um pirolisador modelo Frontier Lab (Koriyama, Japão) acoplado a um cromatógrafo a gás Shimadzu GCMS-QP2010 (Kyoto, Japão). A pirólise foi realizada em atmosfera inerte, a 750 °C, durante 0,2 min. Os produtos de pirólise foram introduzidos no cromatógrafo equipado com uma coluna capilar RTX-5MS (30 m × 0,25 mm DI, espessura de filme de 0,25 µm), acoplada a uma coluna de guarda de 10 m.

O programa de temperatura do GC foi ajustado para iniciar em 40 °C (mantido por 5 min), seguido de uma rampa de aquecimento de 18 °C·min⁻¹ até 330 °C, permanecendo nesta temperatura por 14 min. A detecção foi realizada por espectrometria de massas em modo de varredura completa (full scan). O processamento e a integração dos dados foram realizados no software GCMS Solution.

Todas as análises foram conduzidas sob condições padronizadas, utilizando hélio como gás de arraste, com vazão constante de 1,2 mL·min⁻¹.

Para a quantificação, devido a estrutura de bandas mais definidas foram analisados os seguintes produtos de decomposição do (PE): non-1-eno, dec-1-eno, undec-1-eno, dodec-1-eno, tridec-1-eno, tetradec-1-eno, pentadec-1-eno, hexadec-1-eno e heptadec-1-eno. A partir das áreas dos picos identificados nos cromatogramas, foi calculado o percentual de remoção para cada composto como descrito na equação 5 e em seguida foi calculada a média de remoção desses compostos caracterizando a remoção total.

$$\text{Percentual de remoção} = 100 - \left(\frac{\text{área final do pico} * 100}{\text{área inicial do pico}} \right) \quad (7)$$

Além da análise qualitativa e quantitativa da composição da amostra, foi realizado o cálculo do consumo energético do processo eletroquímico envolvido na degradação. Esse valor foi estimado com base na equação 6:

$$CE \left(\frac{kWh}{m^3} \right) = \frac{I \times U \times t}{V} \times 10^{-3} \quad (8)$$

Onde I é a média da corrente no processo de degradação (A), U é o potencial aplicado (V), t é o tempo em horas da duração do processo de degradação e V é o volume (m³).

4 RESULTADOS

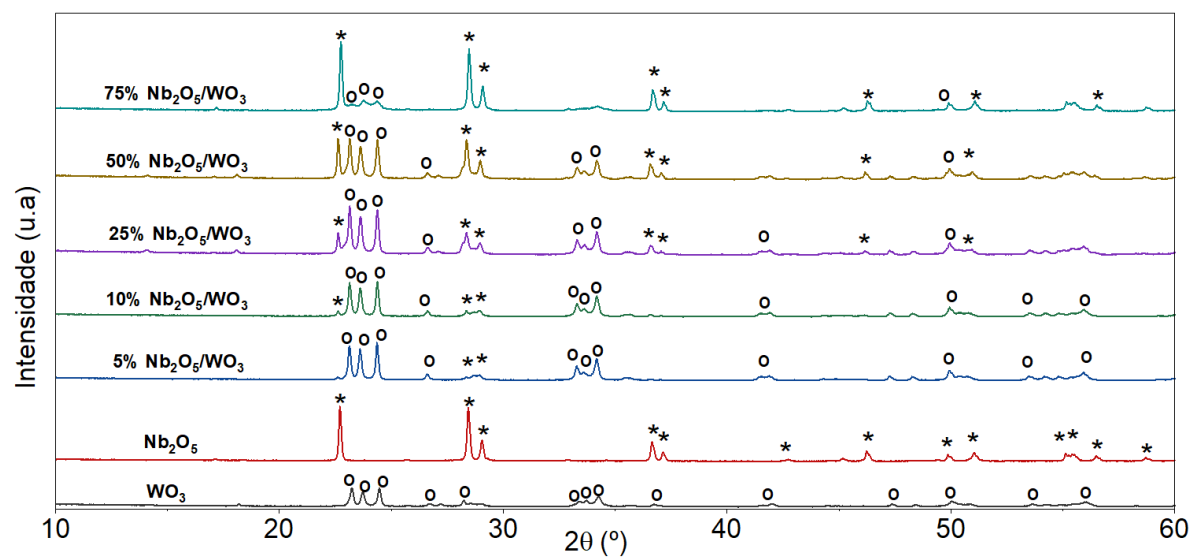
Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos por meio de avaliações específicas, como análises estruturais, ópticas, eletrocatalíticas e quantitativas, acompanhadas da discussão dos resultados alcançados.

4.1 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS E MORFOLOGICAS DAS HETEROJUNÇÕES

4.1.1 Difrátogramas de raios X

A análise de DRX foi realizada para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais obtidos e avaliar a eficiência tanto da síntese quanto do processo de impregnação. Os difratogramas (Figura 6) apresentam os picos característicos do WO₃ e Nb₂O₅ de acordo com a base de dados JCPDS citadas na tabela 1, confirmando a formação adequada de cada semicondutor. Nos compósitos preparados em diferentes proporções, é possível observar a coexistência dessas fases, indicando a integração entre os materiais e sugerindo a formação de heterojunções

Figura 7– Difratomogramas de raio X (DRX). WO_3 monoclinico ($^{\circ}$) e Nb_2O_5 ortorrômico (*).



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Tabela 1 – Picos de difração (2θ), fases cristalinas e referências JCPDS das amostras analisadas por DRX.

Composto	Picos (2θ)	Estrutura	Base de dados
WO₃	23,729;23,729;24,471;26,716;29,039; 33,386;33,716;34,260;35,776;42,024; 47,398;50,488;53,633;56,037.	Monoclínico	JCPDS (5-363)
Nb₂O₅	22,715;28,450;29,056;36,665;37,155; 42,747;46,266;49,894;55,131;55,494; 56,494;58,694.	Ortorrômico	JCPDS (71-336)
25% Nb₂O₅/75% WO₃	22,229;28,366;28,969;36,596;37,007; 46,118;50,485 / 23,154;23,630;24,387;26,716;33,386; 34,270;42,024;50,036.	Ortorrômico (Nb ₂ O ₅) / monoclínico (WO ₃)	JCPDS (27- 1003); (75-2072)
50% Nb₂O₅/50% WO₃	22,638;28,375;28,978;36,596;37,007; 46,118;50,485;23,154;23,630 / 24,387;26,716;33,301;34,194;49,937; 50,740.	Ortorrômico (Nb ₂ O ₅) / monoclínico (WO ₃)	
75% Nb₂O₅/25% WO₃	22,756;28,486;29,086;36,701;37,187; 46,118;23,154;56,050 / 23,154;23,630;24,387;49,925.	Ortorrômico (Nb ₂ O ₅) / triclínico (WO ₃)	JCPDS (71-336); (20-1323)
10% Nb₂O₅/90% WO₃	22,756;23,332;23,699 / 24,456;26,701;33,378;33,708;34,267; 41,914;50,032;54,298;56,027.	Ortorrômico (Nb ₂ O ₅) / monoclínico (WO ₃)	JCPDS (71-336); (71-1465)
5% Nb₂O₅/95% WO₃	28,486;29,035;23,332;23,699 / 24,456;26,701;33,378;33,708;34,267; 41,914;50,032;54,298;56,027.	Ortorrômico (Nb ₂ O ₅) / monoclínico (WO ₃)	JCPDS (30-873); (75-2072)

Fonte: elaborada pelo próprio autor de acordo com a base de dados JCPDS.

Como demonstrado na Tabela 1 e nos difratogramas obtidos, a presença dos picos característicos de cada fase confirma a efetividade das sínteses e a manutenção das propriedades estruturais após a impregnação. Nos compósitos, observou-se a sobreposição dos picos referentes a cada semicondutor, evidenciando a coexistência das fases e a formação das heterojunções.

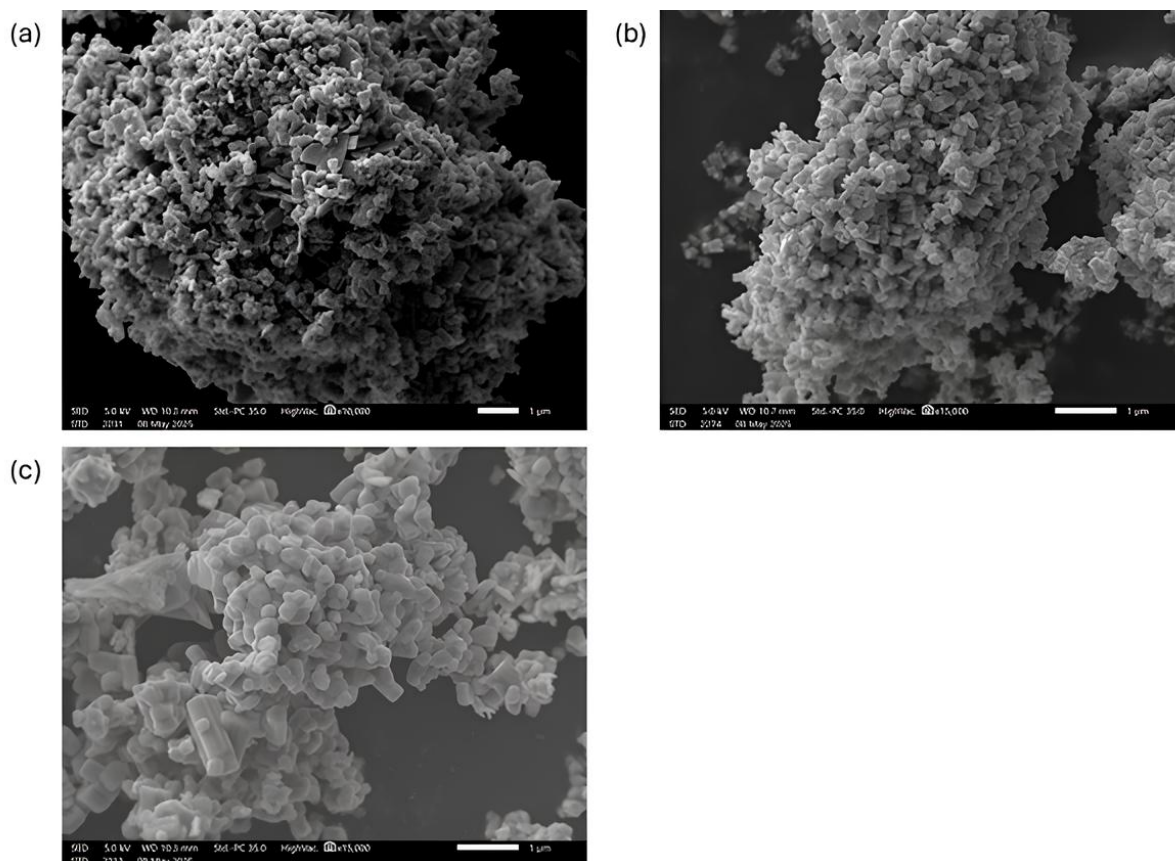
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas por MEV foram realizadas para todas as amostras estudadas. Na Figura 7 estão as análises correspondentes ao óxido de tungstênio (WO_3) puro, e duas heterojunções formadas com 10% e 75% em massa de Nb_2O_5 sobre WO_3 , selecionadas como representativas, uma vez que, nas demais composições, não foram observadas alterações significativas na morfologia das partículas, mas apenas variações na proporção dos compostos.

Na amostra de WO_3 puro, observou-se uma morfologia predominantemente cúbica, com partículas definidas, de superfície lisa e cristalinas, aglomeradas e com distribuição uniforme.

Na heterojunção com 10% de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$, escolhida como referência para as heterojunções de menores concentrações de Nb_2O_5 , a morfologia manteve-se próxima à observada aos materiais puros. É possível observar estruturas majoritariamente cúbicas bem definidas apontando maior cristalinidade.

Figura 8– Imagens de MEV em detector de elétrons secundários (SED) referente ao (a) WO_3 e heterojunções de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ com (b) 10% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ e (c) 75% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$. Mag. 10.000x.



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

A distribuição das partículas também se mostrou homogênea, indicando que, em concentrações mais baixas de Nb_2O_5 , a formação da heterojunção ocorre de maneira eficiente.

Por outro lado, na amostra contendo 75% de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$, foi possível observar uma maior proporção de Nb_2O_5 , como era de se esperar, o qual possui uma morfologia menos definida. Além disso, é possível verificar que os aglomerados formados geram maior porosidade, o que poderia favorecer um aumento na área de superfície ativa do material. O Nb_2O_5 é um óxido que apresenta alta estabilidade termodinâmica, ocasionando em uma condutividade elétrica menor³⁴. Essa característica pode limitar a mobilidade de portadores de carga e favorecer a recombinação e^-/h^+ , o que explica

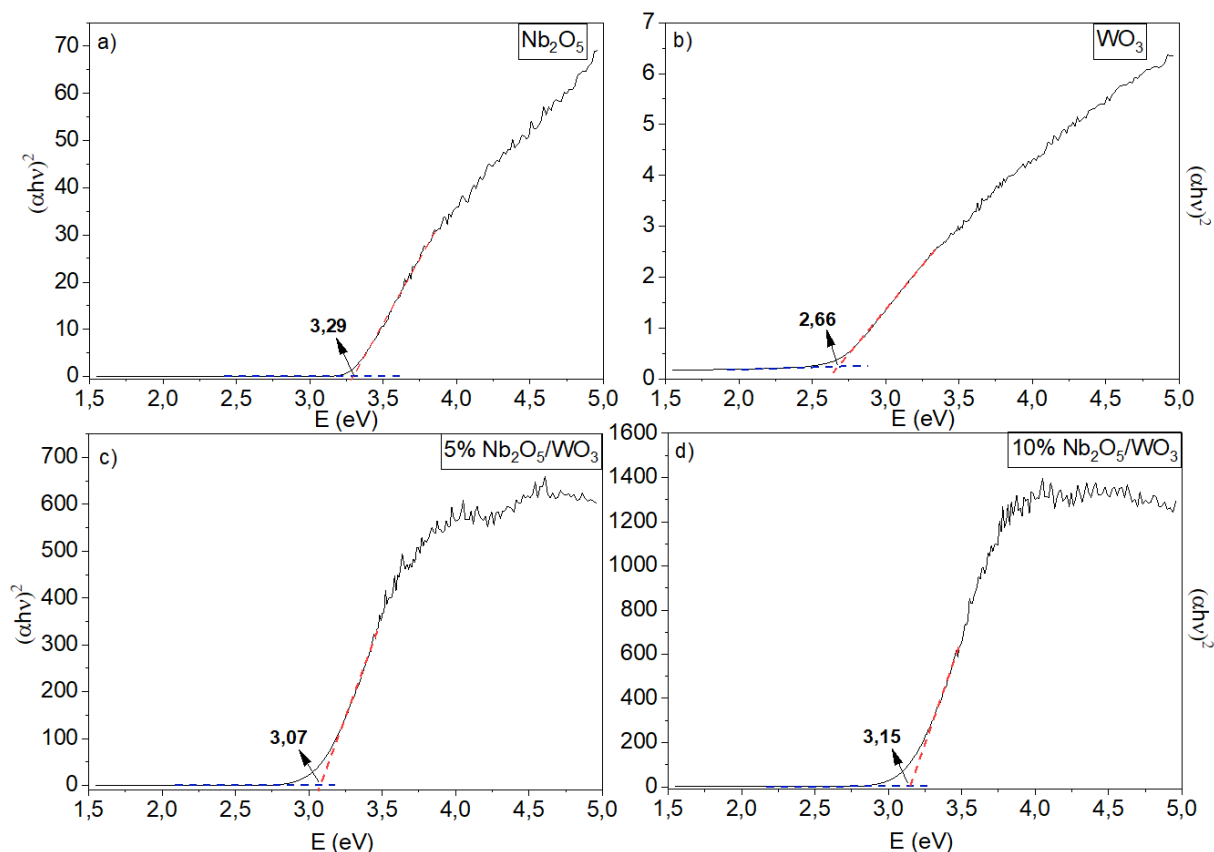
a redução observada na eficiência fotocatalítica em amostras com maior proporção desse semicondutor.

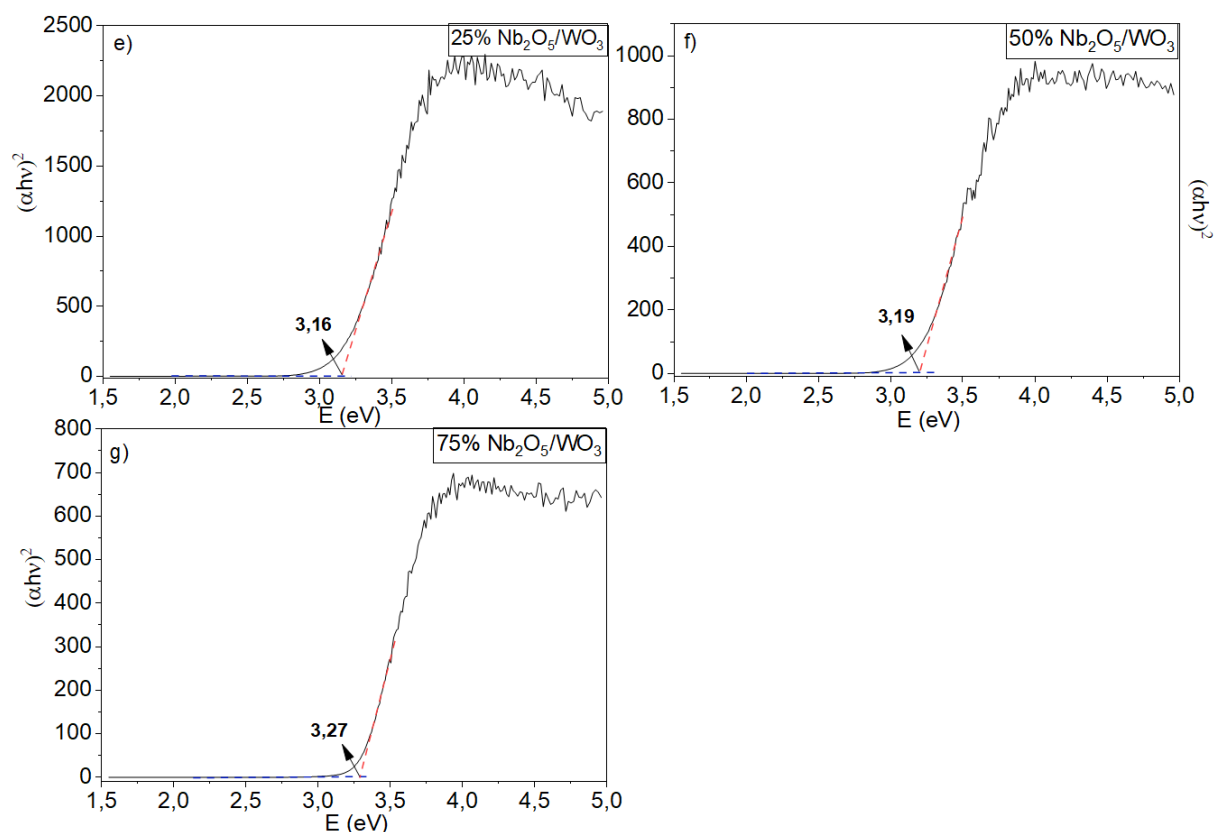
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOELETROCATALITICAS

4.2.1 Reflectância difusa (DRS)

A técnica de DRS foi aplicada com o objetivo de determinar experimentalmente o E_{bg} dos semicondutores e de suas heterojunções. Semicondutores com E_{bg} mais alto apresentam menor capacidade de absorção de luz na faixa UV-Vis, o que pode limitar algumas de suas aplicações³⁸. Por outro lado, semicondutores com E_{bg} ligeiramente menor geram elétrons excitados com energia inferior, o que pode resultar em recombinação mais rápida dos pares e^-/h^{+35} , assim sendo necessário o encontro de um equilíbrio entre esses termos. A partir do tratamento dos dados utilizando os métodos de Tauc e Kubelka-Munk, foi possível determinar o E_{bg} dos materiais estudados, demonstrado na Figura 9 e compreender melhor seu comportamento óptico e eletrônico.

Figura 9– Gráfico de Tauc para determinação de band gap. a) Determinação experimental de E_{bg} para Nb_2O_5 ; b) Determinação experimental E_{bg} para WO_3 ; c) Determinação experimental de E_{bg} para 5% Nb_2O_5/WO_3 ; d) Determinação experimental de E_{bg} para 10% Nb_2O_5/WO_3 ; e) Determinação experimental de E_{bg} para 25% Nb_2O_5/WO_3 ; f) Determinação experimental de E_{bg} para 50% Nb_2O_5/WO_3 ; g) Determinação experimental de E_{bg} para 75% Nb_2O_5/WO_3 .





Fonte: elaborada pelo próprio autor.

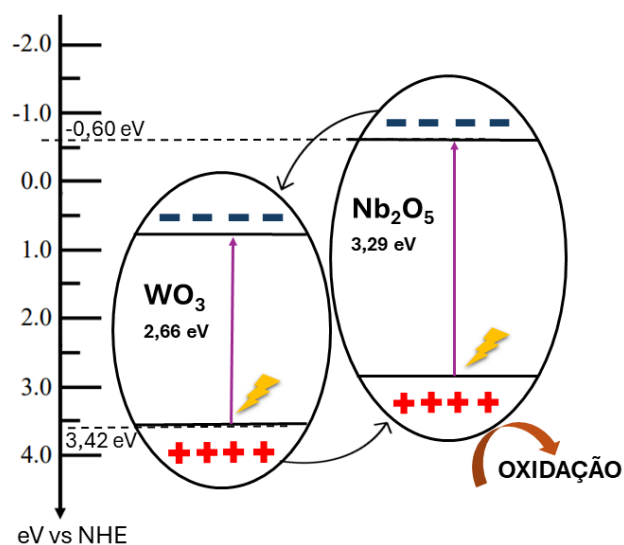
Os valores de E_{bg} determinados para o WO_3 e Nb_2O_5 foram de 2,66 e 3,29 eV, respectivamente, em boa concordância com a literatura^{15,17}. Nas heterojunções com maiores proporções de Nb_2O_5 , como 50% Nb_2O_5/WO_3 e 75% Nb_2O_5/WO_3 , observou-se um aumento do E_{bg} , o que desloca a absorção para comprimentos de onda mais curtos, resultando em menor absorção de luz na faixa UV-Vis. Esse comportamento está de acordo com os resultados de cronoamperometria, nos quais a fotocorrente não aumentou significativamente sob iluminação, indicando menor geração de portadores de carga.

Em contraste, heterojunções com menores proporções de Nb_2O_5 apresentaram uma redução do E_{bg} . Entre essas, a composição 5% Nb_2O_5/WO_3 mostrou um equilíbrio favorável entre absorção de luz UV-Vis e excitação de elétrons com energia suficiente para participar de reações redox antes de ocorrer recombinação e^-/h^+ . Esse efeito também se refletiu nos resultados de cronoamperometria, com essa condição apresentando a maior fotocorrente. Nesta heterojunção, o E_{bg} foi de 3,07 eV, valor superior ao do WO_3 puro e inferior ao Nb_2O_5 puro, permitindo maior absorção de luz

na faixa UV-Vis, mas mantendo a energia dos elétrons excitados adequada para reações fotocatalíticas eficientes.

Com os resultados encontrados de E_{bg} foi viável calcular a BV e BC (através da equação 4 e 5) de ambos compostos, sendo possível confirmar o esquema de movimentação de cargas esperado na heterojunção Nb_2O_5/WO_3 como demonstrado na Figura 10.

Figura 10– Esquema representativo da heterojunção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 10 demonstra uma heterojunção do esquema II, (como mostrado na Fig. 1(b)), onde as bordas da BV e da BC de semicondutor I e semicondutor II apresentam um arranjo em posições próximas. Esse tipo de junção permite a transferência de h^+ geradas para o semicondutor que possui uma borda BV menos positiva (de BV I para BV II), enquanto a transferência de elétrons gerados de forma semelhante se desloca para o semicondutor que possui uma borda BC menos negativa (de BC II para BC I), assim como demonstrado na Figura 10, sendo então, o WO_3 o semicondutor I do sistema e o Nb_2O_5 o semicondutor II.

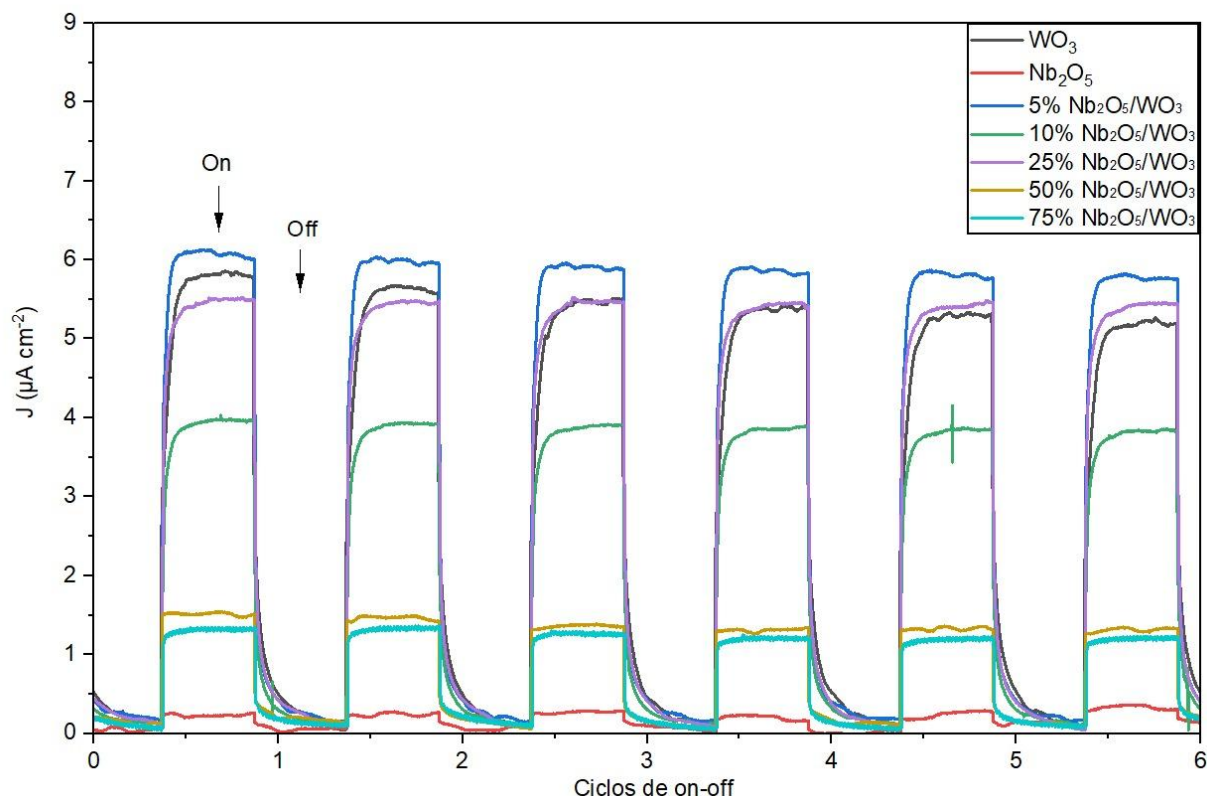
Esse tipo de heterojunção promove melhor separação das cargas geradas, melhorando sua atividade catalítica^{23,24}. Deste modo, as cargas geradas positivas são transferidas para a superfície do semicondutor com maior capacidade de oxidação, resultando em maior capacidade redox.

4.2.2 Cronoamperometria

Registrou-se a resposta fotoeletrocatalítica dos eletrodos (a) FTO/ WO_3 , (b) FTO/ Nb_2O_5 , (c) FTO/5% Nb_2O_5 / WO_3 , (d) FTO/10% Nb_2O_5 / WO_3 , (e) FTO/25% Nb_2O_5 / WO_3 , (f) FTO/50% Nb_2O_5 / WO_3 e (g) FTO/75% Nb_2O_5 / WO_3 através da fotocorrente gerada em tempos de 5 minutos de exposição à irradiação UV/Vis e no escuro designada como “on-off”. Para isso os eletrodos foram imersos em 0,1 mol L^{-1} de sulfato de sódio, sob potencial de 0,8V. A fotocorrente gerada espelha a separação de cargas fotogeradas sob irradiação. Deste modo a intensidade da corrente é diferente para as diferentes composições dos eletrodos conforme pode ser visto na Figura 11. A proporção influencia tanto na separação de cargas quanto na eficiência das heteroestruturas formadas.

O WO_3 , quando exposto à radiação com energia superior ao seu E_{bg} , promove a excitação de elétrons da BV para BC, originando pares e^-/h^+ responsáveis pela geração de fotocorrente. Ao ser combinado com outro semicondutor, esse efeito pode ser potencializado, uma vez que a formação de heteroestruturas favorece a separação das cargas fotoexcitadas e reduz a taxa de recombinação, resultando em uma resposta fotoeletroquímica mais eficiente³⁶.

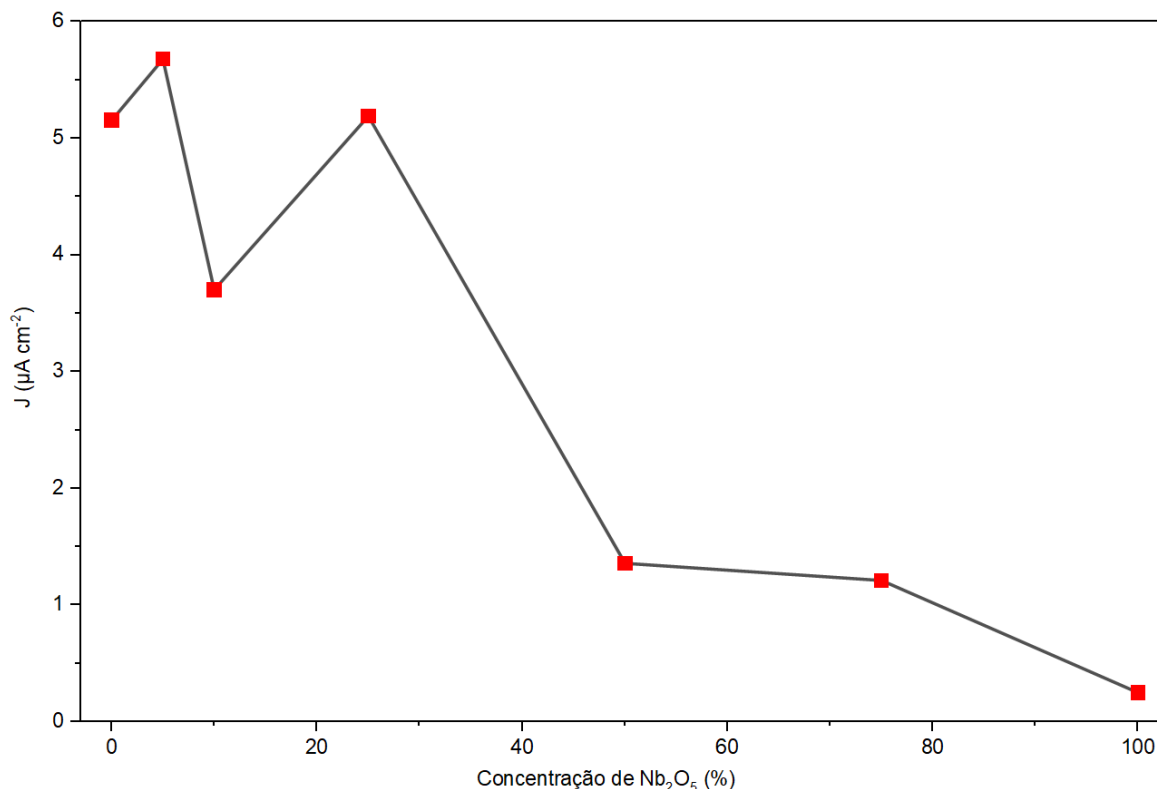
Figura 11- Curvas de resposta de fotocorrente por ciclo de on-off para os eletrodos de FTO recobertos pelas heterojunções entre WO_3 e Nb_2O_5 com potencial 0,8 V vs. Ag/AgCl (3 M KCl). Condições: 0,1 mol/L Na_2SO_4 ; Potência da lâmpada de xenônio: 300 W.



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

A partir da análise da Figura 11, é possível verificar que as combinações do WO_3 com menores proporções de Nb_2O_5 apresentaram melhor desempenho. Entre todas as condições testadas, a de 5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ se destacou como a mais eficiente, exibindo um aumento expressivo da fotocorrente em relação ao WO_3 puro. Isso ocorre devido o Nb_2O_5 em menores concentrações se distribuir de forma mais homogênea com o WO_3 , favorecendo a formação de heterojunções capazes de otimizar a separação de cargas e a transferência de elétrons, onde tal comportamento também pode ser observado na Figura 12.

Figura 12- Curva de evolução de corrente em função da concentração em porcentagem de Nb₂O₅.



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

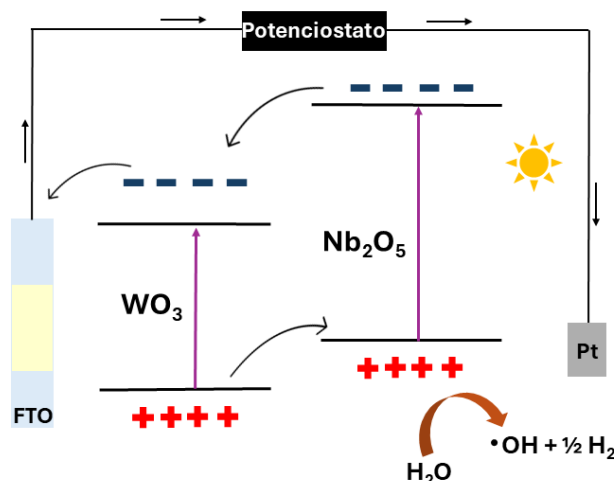
O aumento da fração de Nb₂O₅ pode reduzir a atividade fotoeletrocatalítica por dois mecanismos principais: (i) efeito de sombreamento (*shielding*), quando partículas/filmes de Nb₂O₅ sobrepõem a superfície de WO₃ e impedem a absorção óptica eficaz; e (ii) aglomeração e formação de regiões com transporte de carga deficiente que atuam como centros de recombinação, reduzindo a fotocorrente. Dessa forma, camadas espessas ou partículas grandes de Nb₂O₅ podem 'sombrear' a superfície do WO₃, reduzindo o fluxo de fótons incidente capaz de excitar o semicondutor principal. Esse efeito de sombreamento é frequentemente reportado como razão pela qual existe uma razão ótima de carga de cocatalisador/fotocatalisador³⁶. Uma vez que o excesso de Nb₂O₅ tende a favorecer a formação de aglomerados e interfaces com defeitos, os quais podem funcionar como centros de recombinação de e⁻/h⁺, a fotocorrente é diminuída, bem como a eficiência global. Adicionalmente, o Nb₂O₅ apresenta gap largo e condutividade eletrônica limitada; quando predomina em excesso, pode reduzir a mobilidade efetiva de portadores no filme composto, agravando a recombinação. Assim, os resultados

experimentais que mostram pior desempenho para composições ricas em Nb_2O_5 são compatíveis com esses mecanismos descritos na literatura³⁸⁻⁴⁰.

Dessa forma, os resultados obtidos reforçam que a heteroestrutura 5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ apresenta maior eficiência para otimizar a absorção de luz e potencializar a geração de fotocorrente.

A separação das cargas fotogeradas é favorecida pelo fluxo de e^- em direção ao contra eletrodo, enquanto as h^+ promovem a oxidação da água, formando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como demonstrado na Figura 13. Esse processo contribui diretamente para o aumento da fotocorrente. Quando a irradiação é interrompida, a fotocorrente decai a zero, indicando que o semiconductor não responde na ausência de energia luminosa adequada.

Figura 13- Esquema de movimentação de cargas no sistema.



Fonte: Elaborado pelo autor baseado em Bessegato, Guilherme Garcia, *et al.*⁴⁰.

Para o eletrodo de $\text{FTO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, observa-se uma fotocorrente muito baixa, conforme mostrado na Figura 8. Esse comportamento indica que, embora o material seja fotoativo, a geração de portadores de carga fotogerados é significativamente menor do que no eletrodo de FTO/WO_3 . Tal diferença é atribuída à elevada estabilidade termodinâmica do Nb_2O_5 , que resulta em menor condutividade elétrica³⁴. Em contraste, o WO_3 apresenta uma largura de E_{bg} relativamente estreita, favorecendo maior mobilidade eletrônica e transporte eficiente de cargas¹⁵.

Nos eletrodos compostos pela combinação de WO_3 e diferentes proporções de Nb_2O_5 sobre o substrato de FTO, observa-se que a intensidade da fotocorrente diminui

proporcionalmente ao aumento da fração de Nb_2O_5 na composição. Entretanto, quando a proporção de WO_3 é significativamente maior que a de Nb_2O_5 , ocorre um aumento na eficiência fotoeletroquímica. Isso se deve à migração de elétrons fotoexcitados da banda de condução do Nb_2O_5 para o WO_3 e, posteriormente, para o contra eletrodo, enquanto as lacunas permanecem majoritariamente no Nb_2O_5 . Esse acúmulo de cargas positivas no Nb_2O_5 aumenta sua capacidade oxidante, de modo que, quando aplicado em um sistema de degradação de poluentes em meio aquoso, promove a oxidação da água e a consequente formação de $\cdot\text{OH}$, os quais atuam como agentes diretos na oxidação e quebra das moléculas do poluente⁴¹.

4.3 DEGRADAÇÃO DE MICROESFERAS DE POLIETILO

CARACTERÍSTICAS CROMATOGRAFICAS DO POLIETILENO

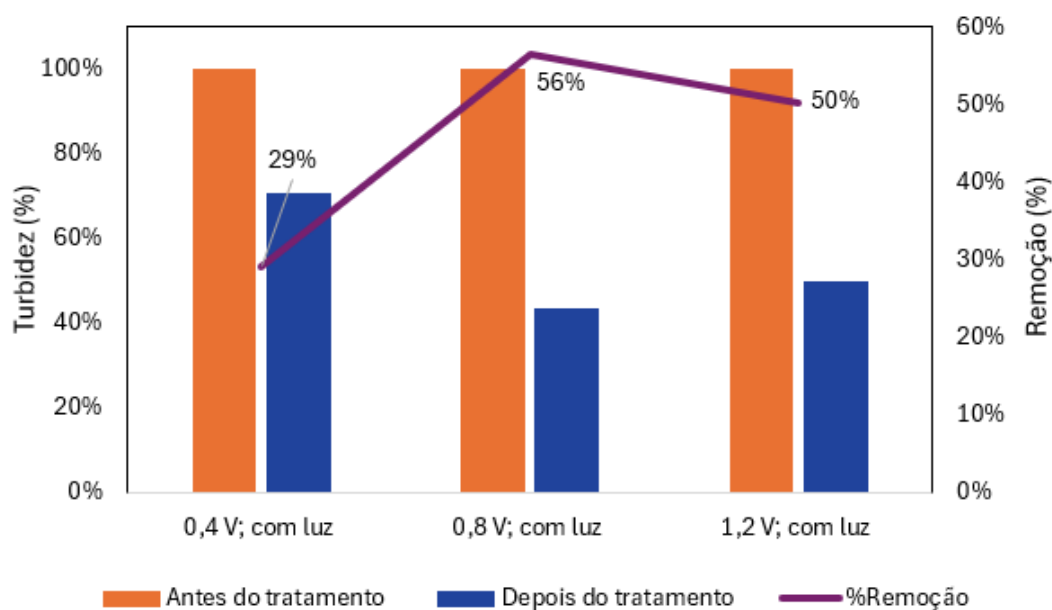
4.3.1 Turbidimetria

A medida de turbidez serve como um indicador rápido e indireto da dispersão de partículas em solução. Sendo uma análise nefelométrica, ela é uma ferramenta complementar confiável para monitorar a presença física de matéria particulada. Assim, os valores de turbidez apresentam clara correlação com a concentração de PE em solução.

Dessa forma realizou-se a medição da turbidimetria das soluções antes e após o processo de degradação, com o objetivo de monitorar a presença de polietileno em suspensão. Como os microplásticos não são solúveis em água, eles tendem a permanecer suspensos, e a técnica de turbidimetria permite uma avaliação indireta da concentração dessas partículas com base na capacidade da suspensão de dispersar a luz.

Suspensões com maior quantidade de partículas ou com partículas de maior tamanho apresentam maior turbidez, devido à maior dispersão da luz incidente⁴². Portanto, a redução dos valores de turbidez após o processo de degradação pode indicar uma diminuição na quantidade ou no tamanho das partículas de microplástico presentes na solução.

Figura 14– Gráfico de variação de turbidez antes e depois do processo de degradação.



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Com base nos resultados obtidos, observou-se que a maior redução no valor de turbidez ocorreu no processo de degradação em que foi aplicada uma tensão de 0,8 V com incidência de luz, a diminuição da turbidez indica a redução do tamanho das partículas e possivelmente a formação de espécies solúveis ou voláteis, compatível com uma degradação avançada do material. O que sugere que essa condição promoveu uma fragmentação mais eficiente do polietileno, favorecendo sua degradação, reforçando os resultados apresentados pela técnica de Py-GC-MS.

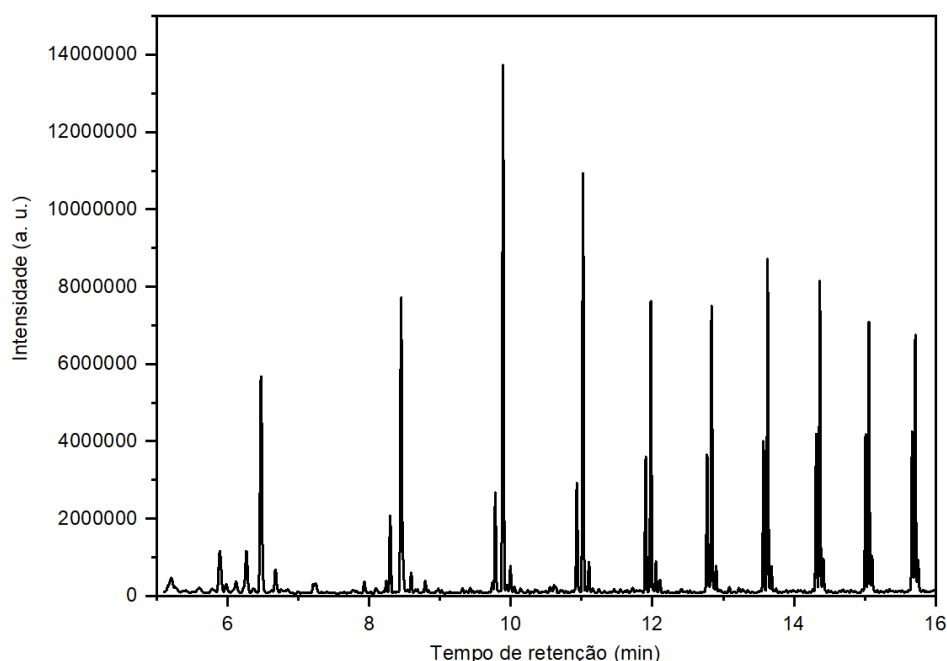
4.3.2 Cromatografia gasosa acoplada a pirólise para detecção de PE

O PE é um polímero amplamente utilizado, formado por longas cadeias de unidades de etileno. Por ser constituído apenas por carbono e hidrogênio, sua degradação térmica gera principalmente hidrocarbonetos lineares, como alcanos, alcenos e dienos.

Quando analisado por Py-GC-MS, foi possível observar a formação desses compostos, variando de C8 a C17, distribuídos em cerca de 30 picos cromatográficos, como apresentado na Figura 14. Esse perfil é típico da pirólise de poliolefinas, resultado da quebra das cadeias por β -cisão, um processo comum em polímeros à base de etileno.

É possível notar também a aproximação dos tempos de retenção e a sobreposição de picos a partir de aproximadamente 16 minutos, quando a temperatura de análise vai aumentando. Esse efeito está relacionado ao aumento da volatilização e à coeluição de compostos de cadeia mais longa, o que torna mais difícil a separação cromatográfica entre eles.

Figura 15– Cromatograma padrão de PE.



Fonte: Grupo de pesquisa do departamento de eletroanalítica do Instituto de Química Unesp Araraquara.

Pela análise no espectrômetro de massas ainda foi possível observar os fragmentos m/z do polietileno que permite uma análise mais concreta do produto estudado. Na tabela 2 está relacionado os códigos presentes no cromatograma com seus respectivos compostos, tempos de retenção e fragmentos m/z que referentes aos compostos formados pela quebra térmica do PE.

Tabela 2– Código do cromatograma padrão, tempo de retenção (min) e fragmentos m/z referente a cada composto de quebra térmica do PE em suspensão de 1 mg/L.

Tempo de retenção (min)	Composto	Fragmentos m/z característicos
6.262	<i>Octa-1,7-dieno</i>	110; 95; 82; 67; 54; 41; 39
6.468	<i>Oct-1-eno</i>	112; 97; 83; 70; 55; 43; 41; 39
6.673	<i>Octano</i>	114; 85; 71; 57; 43; 41; 39
8.294	<i>Nona-1,8-dieno</i>	123; 109; 96; 81; 67; 55; 41; 39
8.449	<i>Non-1-eno</i>	126; 111; 97; 83; 69; 56; 43; 41; 39
8.591	<i>Nonano</i>	128; 99; 85; 71; 57; 43; 41; 39
9.780	<i>Deca-1,9-dieno</i>	138; 110; 95; 81; 67; 55; 41; 39
9.889	<i>Dec-1-eno</i>	140; 111; 97; 83; 70; 56; 43; 41; 39
9.994	<i>Decano</i>	142; 113; 99; 85; 71; 57; 43; 41; 39
10.932	<i>Undeca-1,10-dieno</i>	152; 137; 124; 109; 95; 82; 67; 55; 41; 39
11.019	<i>Undec-1-eno</i>	154; 139; 126; 111; 97; 83; 70; 55; 43; 41; 39
11.103	<i>Undecano</i>	156; 127; 113; 99; 85; 71; 57; 43; 41; 39
11.904	<i>Dodeca-1,11-dieno</i>	166; 138; 124; 109; 96; 81; 67; 55; 41; 39
11.977	<i>Dodec-1-eno</i>	168; 140; 125; 111; 97; 83; 69; 55; 43; 41
12.049	<i>Dodecano</i>	170; 141; 127; 99; 85; 71; 57; 43; 41; 39
12.772	<i>Trideca-1,12-dieno</i>	180; 152; 137; 109; 95; 81; 67; 55; 41; 39
12.837	<i>Tridec-1-eno</i>	182; 154; 140; 125; 111; 97; 83; 69; 55; 43; 41; 39
12.899	<i>Tridecano</i>	184; 155; 141; 127; 113; 99; 85; 71; 57; 43; 41; 39
13.570	<i>Tetradeca-1,13-dieno</i>	194; 166; 152; 137; 123; 109; 96; 82; 67; 55; 41; 39
13.628	<i>Tetradec-1-eno</i>	196; 168; 154; 139; 125; 111; 97; 83; 69; 55; 43; 41; 39
13.684	<i>Tetradecano</i>	198; 169; 155; 141; 127; 113; 99; 85; 71; 57; 43; 41; 39
14.314	<i>Pentadeca-1,14-dieno</i>	208; 180; 166; 151; 137; 123; 109; 96; 81; 67; 55; 41; 39
14.366	<i>Pentadec-1-eno</i>	210; 182; 168; 154; 140; 125; 111; 97; 83; 69; 55; 43; 41; 39
14.416	<i>Pentadecano</i>	212; 183; 169; 155; 141; 127; 113; 99; 85; 71; 57; 43; 41; 39
15.013	<i>Hexadeca-1,15-dieno</i>	222; 207; 194; 180; 166; 152; 138; 109; 96; 81; 67; 55; 43; 41; 39

15.059	<i>Hexadec-1-eno</i>	<i>224; 196; 182; 168; 154; 140; 125; 111; 97; 83; 69; 57; 43; 41; 39</i>
15.104	<i>Hexadecano</i>	<i>226; 197; 183; 169; 155; 141; 127; 113; 99; 85; 71; 57; 43; 41; 39</i>
15.672	<i>Heptadeca-1,16-dieno</i>	<i>236; 207; 180; 152; 138; 123; 109; 96; 82; 69; 55; 41; 39</i>
15.714	<i>Heptadec-1-eno</i>	<i>238; 210; 196; 182; 154; 140; 125; 111; 97; 83; 69; 57; 43; 41; 39</i>
15.754	<i>Heptadecano</i>	<i>240; 211; 197; 183; 169; 155; 141; 127; 113; 99; 85; 71; 57; 43; 41</i>

Fonte: Grupo de pesquisa do departamento de eletroanalítica do Instituto de Química Unesp Araraquara.

Com base na forma e separação dos picos correspondentes nos cromatogramas e validação pela comparação com os dados da biblioteca NIST17 usados como padrões de referência do polímero e apresentados na tabela em *itálico*. Observou-se grande correlação entre os tempos de retenção dos picos cromatográficos da amostra submetida a análise por Pyr-CG-MS, e os fragmentos *m/z* característicos. Deste modo, escolheu-se os picos correspondentes aos fragmentos do polímero PE que mostraram melhor separação e intensidade para identificação do polímero PE, assegurando maior confiabilidade na interpretação dos resultados analíticos, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3- Relação de compostos de degradação do polietileno escolhidos para análise com seus respectivos tempos de retenção e fragmentos *m/z* característico.

Composto	Tempo de retenção (min)	Fragmentos <i>m/z</i> característicos
Non-1-eno	8,45	126; 111; 97; 83; 69; 56; 43; 41; 39
Dec-1-eno	9,89	140; 111; 97; 83; 70; 56; 43; 41; 39
Undec-1-eno	11,02	154; 139; 126; 111; 97; 83; 70; 55; 43; 41; 39
Dodec-1-eno	11,98	168; 140; 125; 111; 97; 83; 69; 55; 43; 41
Tridec-1-eno	12,83	182; 154; 140; 125; 111; 97; 83; 69; 55; 43; 41; 39
Tetradec-1-eno	13,63	196; 168; 154; 139; 125; 111; 97; 83; 69; 55; 43; 41; 39
Pentadec-1-eno	14,37	210; 182; 168; 154; 140; 125; 111; 97; 83; 69; 55; 43; 41; 39
Hexadec-1-eno	15,06	224; 196; 182; 168; 154; 140; 125; 111; 97; 83; 69; 57; 43; 41; 39
Heptadec-1-eno	15,71	238; 210; 196; 182; 154; 140; 125; 111; 97; 83; 69; 57; 43; 41; 39

Fonte: elaborada pelo próprio autor de acordo com dados da biblioteca NIST17.

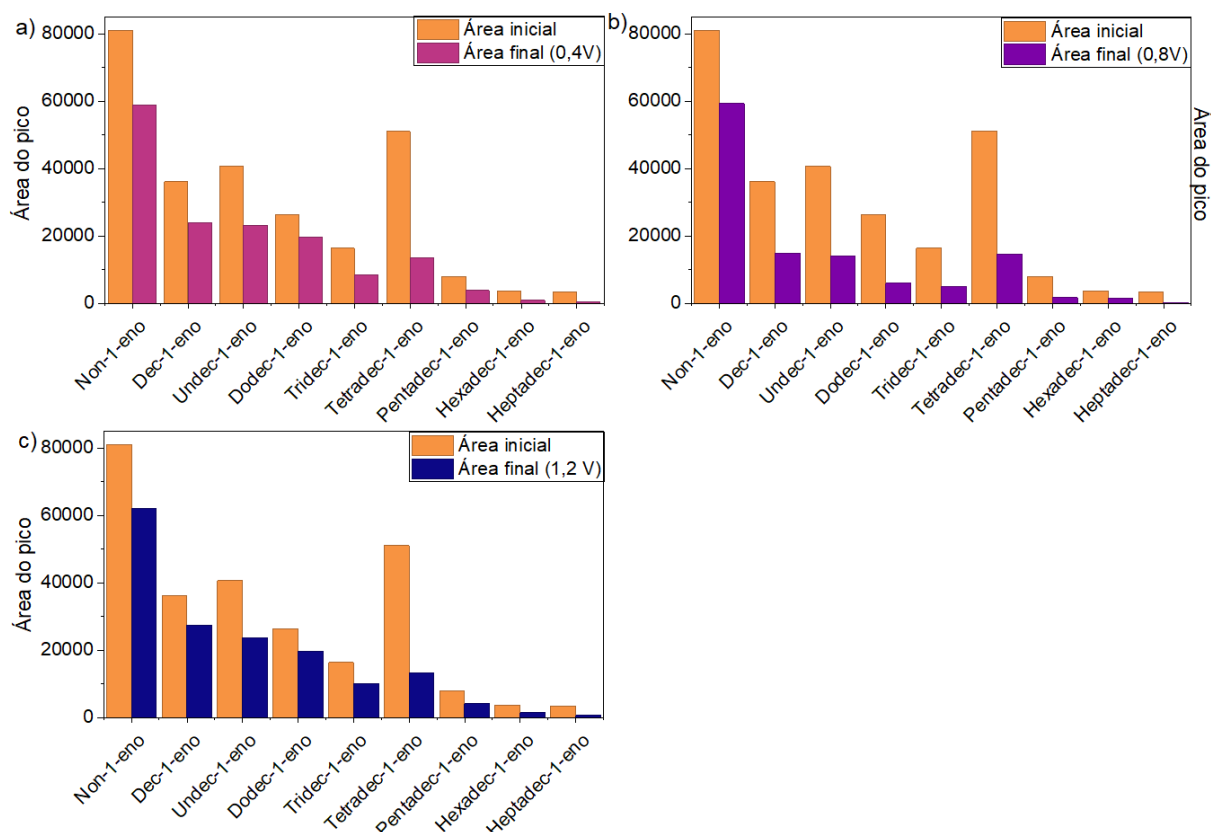
Os referidos compostos foram escolhidos como espécies representativas dos fragmentos do polímero original (PE) quando submetidos a pirólise sob temperatura de em solução devido apresentarem sinais bem definidos no cromatograma, o que permite uma identificação precisa e uma quantificação mais confiável. Sendo eles determinados pelos tempos de retenção referência do cromatograma padrão de polietileno.

4.3.3 Degradação de PE por processos fotoeletrocatalíticos

As seguir foram realizados experimentos de fotoeletrólises durante 3 horas. Em reator fotoeletrocatalítico de um compartimento usando os eletrodos de FTO/5%Nb₂O₅/WO₃ como fotoanodos em 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH=3 com incidência de luz UV/Visível (lâmpada de xenônio de 300 W). Amostras coletadas antes e após tratamento fotoeletrocatalítico foram analisadas por Pyr-CG/MS e a área dos picos comparadas entre si. A Figura 15 apresenta a diminuição da área dos picos antes e após a fotoeletrólise sob potencial de 0,4 V; 0,8 V e 1,2 V para cada um dos picos obtidos para Non-1-eno; Dec-1-eno; Undec-1-eno; Dodec-1-eno; Tridec-1-eno; Tretadec-1-eno; Pentadec-1-eno; Hexadec-1-eno e Heptadec-1-eno.

Os compostos mencionados foram selecionados por representarem fragmentos típicos do polímero original (PE) após a pirólise em solução. Eles foram escolhidos por exibirem picos bem definidos no cromatograma, o que possibilita uma identificação mais precisa e uma quantificação mais confiável. A determinação dessas espécies baseou-se nos tempos de retenção obtidos a partir do cromatograma padrão de polietileno.

Figura 16– Gráfico comparativo da área dos picos do cromatógrafo. a) Comparativo para as degradações de 0,4V vs Ag/AgCl; 0,8V vs Ag/AgCl; 1,2V vs Ag/AgCl; 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH=3 e sem incidência de luz; b) Comparativo para as degradações de 0,4V; 0,8V; 1,2V; 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄, pH=3 e com incidência.

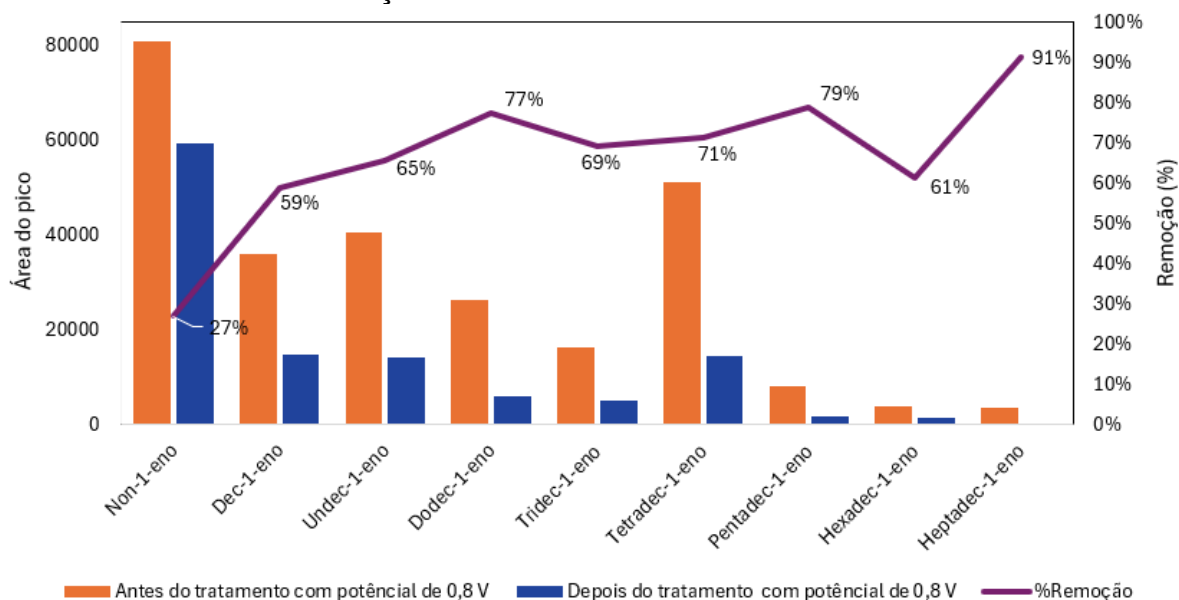


Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Através dos dados obtidos observou-se uma redução nas áreas dos picos cromatográficos, indicando eficiência na quebra do polietileno. Para permitir uma comparação mais precisa entre as diferentes condições testadas, foi calculado o percentual médio de remoção com base em todos os compostos detectados no cromatograma. Os valores obtidos foram de 51,96% de remoção para o potencial de 0,4V; 66,75% para 0,8V e 46,05% para 1,2V. Embora 1,2V represente um potencial maior, sua eficiência de remoção foi inferior, o que pode ser atribuído à ocorrência de reações paralelas na superfície do eletrodo⁴³. Essas reações consomem parte da energia que deveria ser direcionada à reação principal, que é a degradação do PE, reduzindo assim o desempenho do processo.

Ainda é possível observar que há uma quebra maior para cadeias de mais longas de alcenos como demonstrado na Figura 16.

Figura 17– Comparação da degradação efetiva em cada composto analisado de acordo com a melhor condição de tratamento.



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

No início do processo fotoeletroquímico, o polietileno permanece na forma polimérica, e ao decorrer do tempo ocorre principalmente oxidação superficial e quebra parcial de suas cadeias. As cadeias mais longas tendem a se fragmentar em cadeias menores devido um número maior de ligações C–C e, conseqüentemente, mais sítios vulneráveis à abstração de hidrogênio e à subsequente formação de radicais alquila ($R\bullet$) que sofrem reações de β -cisão⁴⁴.

Embora a fragmentação das cadeias de polietileno durante o processo fotoeletroquímico promova a formação de cadeias menores, observa-se experimentalmente que essas espécies também diminuem ao longo da reação. Esse comportamento indica que as cadeias curtas geradas por β -cisão sofrem oxidação subsequente, formando compostos como CO_2 e H_2O . Assim, a redução simultânea de cadeias longas e curtas no cromatograma reflete a continuidade das reações oxidativas no sistema, caracterizando um processo de degradação em múltiplas etapas.

A viabilidade econômica do sistema de tratamento fotoeletroquímico, utilizando o eletrodo otimizado (5% Nb₂O₅/WO₃) preparado nesse trabalho, foi avaliada pela determinação do consumo de energia durante o processo e está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4– Valores de consumo energético para cada condição de degradação.

Condição do sistema de degradação	Consumo energético (kWh/m ³)
0,4V; 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ ; pH = 3; com luz.	3,58X10 ⁻⁰⁵
0,8V; 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ ; pH = 3; com luz.	1,04x10 ⁻⁰⁴
1,2V; 0,1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ ; pH = 3; com luz.	2,59x10 ⁻⁰⁴

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Com os valores obtidos para a remoção do contaminante em cada condição e do consumo energético, nota-se que o desempenho não foi linear com o aumento do potencial. Contudo, a razão entre a eficiência de remoção e o consumo energético evidencia que ao ser aplicado 0,8 V sob radiação obtém-se o melhor compromisso entre custo energético e desempenho fotoeletrocatalítico. Essa condição resultou em aproximadamente 64,18% de remoção para cada 10⁻⁰⁴ kWh m⁻³ consumido, valor cerca de duas vezes superior ao obtido para 0,4 V e mais de dez vezes superior ao de 1,2 V. O comportamento observado sugere que, em 0,8 V, a separação das cargas fotogeradas e o transporte de elétrons foram otimizados, favorecendo a formação de espécies oxidantes reativas, sem ocorrência expressiva de recombinação eletrônica, além da diminuição de reações competitivas. Deste modo, essa condição representa o ponto de equilíbrio mais promissor para aplicações em larga escala, em que o desempenho fotoeletroquímico deve ser avaliado em conjunto com a viabilidade energética do processo.

Em estudos prévios de degradação de MP utilizando eletrodos de DDB^{45,46} foram observados maiores valores de consumo energético, evidenciando a competitividade do sistema proposto, além de sugerir que a configuração adotada apresenta potencial para operação em condições mais brandas e com menor custo energético global.

5 CONCLUSÃO

O estudo demonstra que, em heterojunções formadas por WO_3 e Nb_2O_5 , a utilização de menores concentrações de Nb_2O_5 favorece uma mistura mais homogênea e bem definida dos materiais, resultando em uma heterojunção mais eficaz. Esse arranjo melhora significativamente a eficiência fotoeletrocatalítica, especialmente quando operando segundo o mecanismo de heterojunção do tipo II, diminuindo a recombinação de cargas do material.

A aplicação dessa heterojunção se mostrou promissora para fins ambientais, a degradação de microplásticos. Ao analisar o desempenho do sistema sob diferentes condições operacionais, como a variação do potencial aplicado e da incidência de luz, observa-se que o uso de um simulador solar intensifica a atividade catalítica, evidenciando as boas propriedades fotocatalíticas da heteroestrutura $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$.

Além disso, a aplicação de potenciais intermediários, nem tão altos a ponto de gerar reações secundárias indesejadas, nem tão baixos a ponto de limitar a excitabilidade dos portadores, resultou em uma eficiência de degradação otimizada com consumo energético moderado. Esse equilíbrio contribui para um processo mais estável, energeticamente eficiente e economicamente viável, além de ampliar o conhecimento sobre a formação e o comportamento de heterojunções em materiais semicondutores, fortalecendo a compreensão de sua aplicação em processos fotoeletrocatalíticos sustentáveis.

A proposta apresentada tem potencial impacto direto na mitigação da poluição por microplásticos, um dos maiores desafios ambientais da atualidade. O uso de um método limpo, baseado em energia solar e em materiais de baixo custo e alta estabilidade, mostra-se um caminho promissor para o desenvolvimento de soluções sustentáveis de tratamento de água e remediação ambiental, favorecendo a preservação dos ecossistemas aquáticos e o uso mais consciente dos recursos naturais.

Como próximos passos, é importante aprofundar os estudos sobre a durabilidade e a reusabilidade do sistema, além de testar seu desempenho em efluentes reais e avaliar possíveis ajustes estruturais que ampliem a absorção de luz. Dessa forma, o trabalho pode evoluir para soluções ainda mais eficientes e sustentáveis, capazes de aliar

inovação científica, responsabilidade ambiental e um olhar atento para o futuro do planeta.

REFERÊNCIAS

- ¹GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, ed. especial, p. 31-40, maio 2001.
- ²Wang, Fang. *et al.* Emerging Contaminants: a one health perspective. **The Innovation**, v. 5, n. 4, 2024, p. 100612.
- ³ MACHADO, K. C. GRASSI, M. T. VIDAL, C. *et al.* Um levantamento preliminar em nível nacional sobre a presença de contaminantes emergentes em águas potáveis e fontes no Brasil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 2016.
- ⁴Amelia, T. S. M. *et al.* “Marine Microplastics as Vectors of Major Ocean Pollutants and Its Hazards to the Marine Ecosystem and Humans.” **Progress in Earth and Planetary Science**, v. 8, no. 1, Jan. 2021, p. 12.
- ⁵González-Pleiter, M. *et al.* Secondary Nanoplastics Released from a Biodegradable Microplastic Severely Impact Freshwater Environments. **Environmental Science: Nano**, v. 6, no. 5, 2019, pp. 1382–92.
- ⁶Ghatge, Sunil, *et al.* Biodegradation of Polyethylene: A Brief Review. **Applied Biological Chemistry**, v. 63, no. 1, 2020, p. 27.
- ⁷COUTINHO, F. M. B. *et al.* Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
- ⁸LASEE, S. *et al.* Microplastics in a freshwater environment receiving treated wastewater effluent. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 13, p. 528–532, 2017.
- ⁹SUTY, H. TRAVERSAY, C. de COST, M. Applications of advanced oxidation processes: present and future. **Water Science and Technology**, v. 49, p. 227-233, 2004.
- ¹⁰KIENDREBEOGO, M. *et al.* Treatment of microplastics in water by anodic oxidation: A case study for polystyrene. **Environmental Pollution**, v. 269, 2021.
- ¹¹KIENDREBEOGO, M. *et al.* Electrochemical degradation of nanoplastics in water: Analysis of the role of reactive oxygen species. **Science of the Total Environment**, v. 808, 2022.
- ¹²BYRNE, J. A. *et al.* A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. **Molecules**, v. 20, p. 5574-5615, 2015.
- ¹³SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, p. 1-8, 2010.
- ¹⁴SUDRAJAT, H.; NOBATOVA, M. Heterojunction Photocatalysts: Where Are They Headed? **RSC Applied Interfaces**, v. 2, n. 3, 2025, p. 599–619.

- ¹⁵Wang, Xiang. *et al.* "Preparation of Heterojunction C₃N₄/WO₃ Photocatalyst for Degradation of Microplastics in Water." **Chemosphere**, vol. 337, 2023, p. 139206.
- ¹⁶MARDARE, C. C.; HASSEL, A. W. Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings. **Physica Status Solidi (a)**, v. 216, n. 12, 2019, p. 1900047.
- ¹⁷Kanafin, Yerkanat N. *et al.* A Review on WO₃ Photocatalysis Used for Wastewater Treatment and Pesticide Degradation. **Heliyon**, v. 11, no. 1, 2025, p. e40788.
- ¹⁸LOPES, O. F. *et al.* Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, 2014.
- ¹⁹GABRIEL FILHO, J. B. A versatilidade fotocatalítica dos óxidos de nióbio: semicondutores estratégicos para a síntese ou degradação de compostos na região do UV-Vis. 2023. Tese de doutorado em Química — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.
- ²⁰WANG, Z. *et al.* Advances in designing heterojunction photocatalytic materials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, p. 710-730, 2021.
- ²¹KUMAR, A. *et al.* Recent developments and challenges in practical application of visible-light-driven TiO₂-based heterojunctions for PPCP degradation: a critical review. **Water Research**, v. 170, p. 115356, 2020.
- ²²MARQUES, F. *et al.* Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para a geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, Feb. 2017.
- ²³XU, Q.; ZHANG, L.; CHENG, B.; FAN, J.; YU, J. S-Scheme heterojunction photocatalyst. **Chem**, v. 6, p. 1543-1559, 2020.
- ²⁴LIU, G. *et al.* Charge transport in two-photon semiconducting structures for solar fuels. **ChemSusChem**, v. 9, p. 2878-2904, 2016.
- ²⁵Salazar-Marín, D. *et al.* "Distinguishing between Type II and S-Scheme Heterojunction Materials: A Comprehensive Review." **Applied Surface Science Advances**, vol. 19, 2024, p. 100536.
- ²⁶Shinohara, Tomoki, *et al.* Morphology Control of Energy-Gap-Engineered Nb₂O₅ Nanowires and the Regioselective Growth of CdS for Efficient Carrier Transfer Across an Oxide-Sulphide Nanointerface. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, July 2017.
- ²⁷BHAVSAR, K. S. *et al.* Activated carbon immobilized WO₃ nanocuboids: Adsorption/photocatalysis synergy for the enhanced removal of organic pollutants. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 121, p. 1-3, 2020.

- ²⁸Huang, Rui. *et al.* Highly Synergistic and Polarized KNbO₃/WO₃ Heterojunction for Piezo-Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, no. 3, 2023, p. 110177.
- ²⁹Cucatti, Silvia. *et al.* KNbO₃ Photoelectrode for DSSC: A Structural, Optical and Electrical Approach. **Dalton Transactions**, v. 52, no. 18, 2023, pp. 5976–82.
- ³⁰BENEDIT CÁRDENAS, Adrián Alberto. *Estudio de fotoelectrodo de CuO nanoestructurado obtenido por Doctor Blade*. 2019. **Tese (Mestrado)** — Universidad de La Habana, La Habana, 2019.
- ³¹Makula, Patrycja. *et al.* How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, no. 23, Dec. 2018, pp. 6814–17.
- ³²Székely, István .*et al.* Synthesis Design of Electronegativity Dependent WO₃ and WO₃·0.33H₂O Materials for a Better Understanding of TiO₂/WO₃ Composites' Photocatalytic Activity. **Catalysts**, v. 11, no. 7, June 2021, p. 779.
- ³³Yan, J. *et al.* Nb₂O₅/TiO₂ Heterojunctions: Synthesis Strategy and Photocatalytic Activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, 2014, p. 280–88.
- ³⁴Zhang, Hefeng. *et al.* Recent Advances on Small Band Gap Semiconductor Materials (≤ 2.1 eV) for Solar Water Splitting. **Catalysts**, v. 13, no. 4, Apr. 2023, p. 728.
- ³⁵BUENO, R. T. *et al.* Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019.
- ³⁶SANTOS, A. J. *et al.* Niobium oxide catalysts as emerging material for textile wastewater reuse: Photocatalytic decolorization of azo dyes. **Catalysts**, v. 9, n. 12, 2019.
- ³⁷Akel, Soukaina. *et al.* Ag/Ag₂O as a Co-Catalyst in TiO₂ Photocatalysis: Effect of the Co-Catalyst/Photocatalyst Mass Ratio. **Catalysts**, v. 8, no. 12, Dec. 2018, p. 647.
- ³⁸Chen, Yubin. *et al.* Toward a Fundamental Understanding of Factors Affecting the Function of Cocatalysts in Photocatalytic Water Splitting. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 17, 2019, pp. 21–28.
- ³⁹Kumar, A. *et al.* Current Progress in Heterojunctions Based on Nb₂O₅ for Photocatalytic Water Treatment and Energy Applications. **Journal of Molecular Liquids**, v. 399, 2024, p. 124360.
- ⁴⁰Su, Kaiyi. *et al.* Nb₂O₅ -Based Photocatalysts. **Advanced Science**, v. 8, no. 8, 2021, p. 2003156.

- ⁴¹Bessegato, G. G. *et al.* Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: From Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis*, vol. 6, no. 5, 2015, pp. 415–41.
- ⁴²LAWLER, D.M. Spectrophotometry: turbidimetry and nephelometry.” **Encyclopedia of Analytical Science**, Elsevier, 2005, p. 343–5
- ⁴³Tsyganok A. *et al.* Parallel Water Photo-Oxidation Reaction Pathways in Hematite Photoanodes: Implications for Solar Fuel Production. **Energy & Environmental Science**, v. 15, no. 6, 2022, pp. 2445–59.
- ⁴⁴Quilumbaquin W. *et al.* Photoelectrocatalytic Degradation of High-Density Polyethylene Microplastics on TiO₂-Modified Boron-Doped Diamond Photoanode. **iScience**, v.27, no. 3, 2024.
- ⁴⁵Gangadharan P. *et al.* Enhancing the Degradation of Polystyrene and Polyethylene Terephthalate Microplastics in Water Using Electrochemical Treatment at Neutral pH. **Journal of Environmental Management**, v. 394, 2025, p. 127401.
- ⁴⁶Kiendrebeogo, M. *et al.* Treatment of Microplastics in Water by Anodic Oxidation: A Case Study for Polystyrene. *Environmental Pollution*, v. 269, 2021, p. 116168.