



Universidade Estadual Paulista  
"Júlio de Mesquita Filho"  
Instituto de Química de Araraquara



**Thaís Tasso Guaraldo**

**Avaliação da performance de eletrodos de filmes finos de  
Ti/TiO<sub>2</sub> com diferentes tamanhos de nanopartículas na  
oxidação fotoeletrocatalítica de Índigo Carmim**

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Helena Pulcinelli

Araraquara

2010

**THAÍS TASSO GUARALDO**

**Avaliação da performance de eletrodos de filmes finos de  
Ti/TiO<sub>2</sub> com diferentes tamanhos de nanopartículas na  
oxidação fotoeletrocatalítica de Índigo Carmim**

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Química

**ORIENTADORA:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Valnice Boldrin Zanoni

**CO-ORIENTADORA:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sandra Helena Pulcinelli

Araraquara

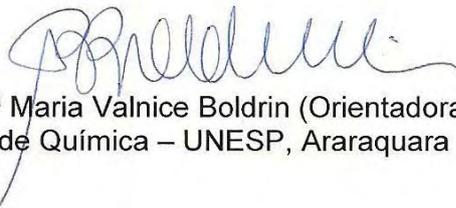
2010

## THAIS TASSO GUARALDO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 19 de janeiro de 2010.

### BANCA EXAMINADORA



Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Valnice Boldrin (Orientadora)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Christiane de Arruda Rodrigues  
Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP, São Paulo



Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Adalgisa Rodrigues de Andrade  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

A professora Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni, pela orientação, companheirismo, carinho e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

A professora Dra. Sandra Helena Pulcinelli pela dedicação, paciência, carinho e conselhos; além da contribuição com a discussão dos dados de caracterização dos fotoeletrodos.

Aos professores Nelson Ramos Stradiotto, Hideko Yamanaka e Maria Del Pilar Taboada Sotomayor pelas discussões durante as reuniões de grupo.

Aos meus pais e minha irmã por todo apoio, carinho, paciência e amor dedicados durante a realização deste trabalho. Esta conquista também é dedicada a vocês. Amo muito!

Ao Daniel, pela compreensão, força e principalmente paciência recebidas durante os momentos mais difíceis; por seu abraço e carinho e também pelas discussões químicas. Enfim, por tudo aquilo que você representa em minha vida.

Ao funcionário do laboratório de Eletroanalítica e colega de grupo Ricardo pela amizade e imensa colaboração principalmente com as dificuldades experimentais.

Aos amigos do grupo de Eletroanalítica, principalmente Fabiana, Daniela, Luciano, Juliano, Michelle, Thiago, Marcos, Magno, Glauco, Thalita pela amizade, companheirismo, trabalho em equipe, sempre presentes em todos os momentos ajudando desde as coisas mais simples até discussões mais difíceis dos resultados obtidos.

A todos os funcionários dos serviços de manutenção, infra-estrutura, oficina e vidraria que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos que mesmo distantes se fizeram presentes da maneira que puderam. Muito obrigada e desculpe pela ausência.

A Capes pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Química por ter me acolhido durante mais esses dois anos.

## RESUMO

A nanociência e nanotecnologia são campos científico-tecnológicos empenhados em compreender como o controle estrutural da matéria ao nível molecular pode ser utilizado para a preparação de novos materiais com propriedades únicas e exclusivas. Um material muito promissor para aplicações nanotecnológicas é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Este trabalho descreve a síntese e caracterização de semicondutores nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  na forma de material nanoporoso e nanoparticulado pelo método sol-gel usando o tetra-isopropóxido de titânio [ $\text{Ti}(\text{OPri})_4$ ] como precursor, empregados como fotoanodos de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  no processo de fotoeletrocatalise visando a degradação do corante alimentício Índigo Carmim (IC) utilizado como modelo de poluente orgânico. Tais materiais se diferenciam pela etapa de hidrólise na síntese do sol-gel que foi feita tanto em meio aquoso (nanoporoso) quanto em meio alcoólico (nanoparticulado). Para a preparação dos fotoeletrodos placas de titânio de  $25 \text{ cm}^2$  foram recobertas com filmes de  $\text{TiO}_2$  obtidos pelo método sol-gel. A sequência de deposição por dip-coating, lavagem e calcinação a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por três horas, foi realizada por quatro vezes. A caracterização dos semicondutores nanoestruturados de filmes finos de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  foi feita por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e assim como caracterização voltamétrica como medidas de fotocorrente versus potencial, potencial de banda plana e determinação de constantes de adsorção. Foi possível determinar o tamanho de partícula de  $20 \text{ nm}$  o material nanoporoso e  $10 \text{ nm}$  o nanoparticulado, pela presença das fases anatásio e rutilo uniformemente dispersas, compactas, com alta cristalinidade do  $\text{TiO}_2$  e conseqüentemente maior fotoatividade. O desempenho do eletrodo nanoparticulado foi notável, principalmente pelo seu menor tamanho de partícula e provável aumento da área superficial, minimizando a recombinação dos pares elétron/lacunas. Na oxidação fotoeletroquímica utiliza-se em geral a combinação da irradiação UV com a aplicação de potencial eletroquímico constante, para amplificar as lacunas fotogeradas. Neste trabalho, avaliamos a possibilidade de se usar densidade de corrente positiva, simplificando o reator eletroquímico que necessita apenas de dois eletrodos (trabalho e contra eletrodo). As melhores condições experimentais foram determinadas para a degradação de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 2,0 sob densidade de corrente de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 90 minutos sob tratamento usando eletrodos nanoporoso e nanoparticulado. O estudo fotoeletrocatalítico foi feito em um fotoreator de PVC com capacidade de 1L, onde o eletrodo de trabalho utilizado foi  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ , irradiados com lâmpada de mercúrio de  $80 \text{ W}$ , contra-eletrodo de rede de Pt e um borbulhador de ar comprimido comparando-se o efeito da eletrólise sob densidade de corrente ou potencial constante. As melhores condições experimentais para a oxidação fotoeletrocatalítica do corante IC, foram investigadas avaliando-se a remoção de carbono orgânico total (COT), monitoramento dos subprodutos de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e análise espectrofotométrica UV-Vis. A técnica foi comparada às técnicas de fotocatalise heterogênea (que utiliza a combinação da radiação UV e semicondutor) e fotólise (apenas radiação UV). Os melhores resultados para a degradação do corante indicaram 100% de descoloração após 15-20 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico e remoção de COT de 60-75% sob densidade de corrente constante ( $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) durante apenas 90 minutos de tratamento segundo uma cinética de degradação de pseudo primeira ordem.

## ABSTRACT

Nanoscience and nanotechnology are scientific-technological fields involved in understanding how structural control of molecular matter level can be used on the preparation of new materials with unique properties. A very promising material for nanotechnology applications is titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ). This work describes the synthesis and characterization of nanostructured  $\text{TiO}_2$  semiconductor in nanoporous and nanoparticulated materials by the sol-gel method using titanium tetra-isopropoxide  $[\text{Ti}(\text{OPri})_4]$  as a precursor, used as  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  photoanodes in the photoelectrocatalytic process on the degradation of Indigo Carmine (IC) food dye used as a model of organic pollutant. Such materials differ in the hydrolysis step in the sol-gel synthesis that was made in aqueous medium (nanoporous) and in an alcoholic medium (nanoscale). For the preparation of the photoelectrodes titanium foils of  $25 \text{ cm}^2$  were coated with  $\text{TiO}_2$  films obtained by the sol-gel method. A sequence of dipping, washing and firing at  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  for three hours, was performed four times. The characterization of nanostructured  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  semiconductor thin films was made by X-ray powder diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) as well as voltammetric characterization measurements of photocurrent versus potential, flat band potential and determination of adsorption constants. It was possible to determine the particle size of both materials as  $20 \text{ nm}$  nanoporous and  $10 \text{ nm}$  nanoparticulated, through the presence of anatase and rutile phases uniformly dispersed, compact, highly  $\text{TiO}_2$  crystallinity and photoactivity. The best performance of nanoparticulated electrode was notable especially for their smaller particle size and increase in surface area, minimizing the recombination of electron/hole pairs. In photoelectrochemical oxidation the combination of UV irradiation with the application of constant electrochemical potential to amplify photogenerated holes is generally used. In this study, we evaluated the possibility of using positive current density, simplifying the electrochemical reactor that requires only two electrodes (working and counter electrode). The best experimental conditions were determined for the degradation of  $5.35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  dye IC  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 2.0 under constant current density of  $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$  during 90 minutes of treatment using nanoporous and nanoparticulated electrodes. Photoelectrocatalytic study was carried out in a PVC photoreactor with capacity of 1L, where the working electrode used was  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ , irradiated with a mercury vapor lamp of  $80 \text{ W}$ , Pt network counter electrode and an air compressed bubble by comparing the effect of constant current density or constant potential on electrolysis. The best experimental conditions of the photoelectrocatalytic oxidation of IC dye were investigated by monitoring the total organic carbon (TOC) removal, the degradation products by high performance liquid chromatography (HPLC) analysis and UV-Vis spectrophotometry. The technique was compared to the heterogeneous photocatalysis (that combines UV radiation and the presence of a semiconductor) and photolysis (only UV irradiation) techniques. The best results on the dye degradation showed 100% of discoloration after 15-20 minutes of photoelectrocatalytic treatment and TOC removal of 60-75% under constant current density ( $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) after only 90 minutes of treatment following pseudo first order degradation kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática da localização do nível de Fermi ( $E_f$ ) em um (A) semiconductor intrínseco, (B) em um semiconductor do tipo-n e (C) em um semiconductor do tipo p [BLESA, 2001].	16
<b>Figura 2:</b> Potenciais de bandas de valência e de condução de alguns dos semicondutores mais utilizados.	18
<b>Figura 3:</b> Estruturas cristalográficas do $TiO_2$ na forma (A) rutilo, (B) anatásio e (C) brucita.	19
<b>Figura 4:</b> Esquema representativo do modelo de bandas para o semiconductor $TiO_2$ .	21
<b>Figura 5:</b> Reação de hidrólise do alcoóxido precursor de titânio. O termo OR refere-se aos grupos alcoóxi ligados ao átomo de titânio.	27
<b>Figura 6:</b> Etapas envolvidas na formação de filmes finos pelo processo dip-coating.	29
<b>Figura 7:</b> Porcentagem do uso de corantes no mundo pelas indústrias de alimentos e bebidas [PRADO, et al, 2003].	35
<b>Figura 8:</b> Estrutura molecular do corante Índigo Carmim.	38
<b>Figura 9:</b> Fotorreator desenvolvido, constituído por uma rede de Pt (1) como contra-eletrodo; (2) tubo de quartzo onde é colocada a lâmpada de vapor de mercúrio de 80W; (3) borbulhador de ar e (4) eletrodo de trabalho de Ti/ $TiO_2$ .	50
<b>Figura 10:</b> Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para o eletrodo nanoporoso (A e B) e nanoparticulado (C e D) em diferentes magnitudes (500x and 5000x).	54
<b>Figura 11:</b> Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos semicondutores na forma de materiais Ti metálico (A) nanoporoso (B) e nanoparticulado (C) respectivamente. Área do scan 2,0 x 2,0 $\mu m$ .	55
<b>Figura 12:</b> Perfil das imagens de AFM para o substrato Ti (A), nanoporoso (B) e nanoparticulado (C).	56
<b>Figura 13:</b> Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos semicondutores na forma de materiais Ti metálico (A) nanoporoso (B) e nanoparticulado (C) respectivamente. Área do scan 30 x 30 $\mu m$ .	57
<b>Figura 14:</b> Fichas cristalográficas do Ti (ficha 00-044-1294), anatase (ficha 00-021-1271) e rutilo (ficha 00-021-1276), respectivamente segundo a base da PDF (Powder Diffraction File).	59

**Figura 15:** Difração de Raios x dos semicondutores calcinados a 450°C por 3h preparados pelo método sol-gel na forma de material nanoporoso (X) e nanoparticulado (Y). As siglas utilizadas definem as fases encontradas, Ti (Titânio substrato), A (anatásio), R (rutilo) e as siglas mistas representam picos que pertencem a mais de uma fase. \_\_\_\_\_ 61

**Figura 16:** Curvas de fotocorrente/potencial obtidas para eletrodos de filmes finos de TiO<sub>2</sub> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH 2 vs eletrodo de Ag/ AgCl (KCl saturado), na ausência de irradiação (A), nanoporoso (B) e nanoparticulado (C). Velocidade de varredura = 10 mVs<sup>-1</sup>. \_\_\_\_\_ 63

**Figura 17:** Gráfico da densidade de fotocorrente ao quadrado versus potencial aplicado obtido para os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH 2,0 para os eletrodos na forma de material nanoporoso (▪) e nanoparticulado (•) irradiados com lâmpada de 80W. Velocidade de varredura = 10 mVs<sup>-1</sup>. \_\_\_\_\_ 65

**Figura 18:** Influência da adição do corante IC nas curvas de fotocorrente versus potencial obtidas para os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> nanoporoso (1) e nanoparticulado (2) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH 2 versus Ag/ AgCl (KCl saturado) como referência. Velocidade de varredura = 10 mVs<sup>-1</sup>, na ausência (A) e presença (B) de irradiação UV para: (C), 2,5 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (D), 3,75 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (E), 5,35 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (F), 10,0 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (G) e 25,0 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. \_\_\_\_\_ 66

**Figura 19:** Fotocorrente versus concentração do corante adicionado utilizando o eletrodo nanoporoso (A) e o eletrodo nanoparticulado (B), para as mesmas condições experimentais da Figura 18, no potencial de -500 mV a 1000 mV. \_\_\_\_\_ 67

**Figura 20:** Espectro de absorção na região UV-Vis de 5,35 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> corante IC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> antes (1) 150 min (2) e após o intervalo de 360 min (3) de fotoeletrocatalise sob densidade de corrente constante de 2 mA cm<sup>-2</sup>, utilizando o eletrodo nanoporoso (A) e nanoparticulado (B). \_\_\_\_\_ 69

**Figura 21:** Gráfico de ln[A/A<sub>0</sub>] versus tempo de fotoeletrocatalise de 3,75 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> corante IC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob densidade de corrente constante de 2 mA cm<sup>-2</sup>, em 610 nm utilizando o eletrodo nanoporoso (A) e nanoparticulado (B). \_\_\_\_\_ 70

**Figura 22:** Gráfico de A/A<sub>0</sub> versus tempo de fotoeletrocatalise para os valores de pH de 2 a 10 do corante IC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob densidade de corrente constante de 2 mA cm<sup>-2</sup> em 610 nm para o eletrodo nanoporoso (A) e nanoparticulado (B). \_\_\_\_\_ 71

- Figura 23:** Gráfico intervalo de concentração do corante IC vs tempo de fotoeletrocatalise em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $610 \text{ nm}$  para o eletrodo nanoporoso (A) e nanoparticulado (B). \_\_\_\_\_ 73
- Figura 24:** Gráfico intervalo de densidade de corrente aplicada na degradação do corante IC vs tempo de fotoeletrocatalise em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $286 \text{ nm}$  para o eletrodo nanoporoso (A) e nanoparticulado (B). \_\_\_\_\_ 75
- Figura 25:** Gráfico da porcentagem de remoção de COT versus tempo de fotoeletrocatalise de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH } 2,0$  sob corrente constante utilizando o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$  nanoporoso (A) e o eletrodo nanoparticulado (B). \_\_\_\_\_ 77
- Figura 26:** Eficiência de corrente durante 90 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico para os eletrodos nanoporoso (A) e nanoparticulado (B)  $J= 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ . \_\_\_\_\_ 79
- Figura 27:** Porcentagem de eficiência de corrente como função do tempo de fotoeletrocatalise  $\text{pH } 2,0$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  IC para os experimentos sob as diferentes densidades de corrente estudadas ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) para os eletrodos estudados nanoporoso (A) e nanoparticulado (B). \_\_\_\_\_ 80
- Figura 28:** Gráfico da porcentagem de remoção das bandas de absorção em  $610 \text{ nm}$  (A) e  $286 \text{ nm}$  (B) do corante IC versus tempo de fotoeletrocatalise, concentração de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{pH } 2,0$  sob densidade de corrente de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  utilizando o eletrodo nanoporoso e o nanoparticulado. \_\_\_\_\_ 82
- Figura 29:** Cromatograma liquido de alta eficiência para  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em meio aquoso e detecção espectrofotométrica em  $252 \text{ nm}$ . Fase móvel tampão fosfato ( $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e metanol na proporção 70:30 e vazão de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ . \_\_\_\_ 83
- Figura 30:** Gráfico da área do pico no tempo de retenção  $5,47$  minutos do corante IC, pela técnica CLAE-DAD versus tempo de fotoeletrocatalise. Fase móvel: tampão fosfato ( $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e metanol na proporção 70:30. Fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  utilizando o eletrodo de  $\text{Ti/TiO}_2$  nanoporoso (1) e o eletrodo nanoparticulado (2). \_\_ 84
- Figura 31:** Remoção da área dos picos em  $t_r = 5,47$  minutos (1) e  $t_r = 5,97$  minutos (2) do corante IC, pela técnica CLAE-DAD versus tempo de fotoeletrocatalise. Fase móvel: tampão fosfato ( $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e metanol na proporção 70:30. Fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  utilizando eletrodos de  $\text{Ti/TiO}_2$  nanoporoso (A) e nanoparticulado (B). \_\_\_\_\_ 85

**Figura 32:** Gráfico da porcentagem de remoção das bandas de absorção em 610 nm do corante IC versus tempo de fotoeletrocatalise, concentração de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 2 e eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) sob densidade de corrente constante  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  (A) e potencial constante de  $1,0 \text{ V}$  (B) utilizando os eletrodos nanoporoso e o nanoparticulado. \_\_\_\_\_ 86

**Figura 33:** Porcentagem de remoção de COT versus tempo de fotoeletrocatalise de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 2,0 e eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) utilizando os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> sob potencial constante de  $+1,0 \text{ V}$  nanoporoso (A) e o eletrodo nanoparticulado (B) e sob densidade de corrente constante de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  nanoporoso (C) e o eletrodo nanoparticulado (D). \_\_\_\_\_ 88

**Figura 34:** Gráfico de  $A/A_0$  vs tempo do tratamento de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 2,0 em 610 nm para os três diferentes métodos de tratamento testados durante 90 minutos para os eletrodos nanoporoso (A) e nanoparticulado (B). \_\_\_\_\_ 90

**Figura 35:** Remoção de carbono orgânico total durante tratamento de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de sódio, pH=2 sob densidade de corrente de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ , após 90 minutos de tratamento utilizando-se fotólise (▲), fotocatalise (●) e fotoeletrocatalise (■) sobre eletrodos : nanoporoso (A) e nanoparticulado (B). \_\_\_\_\_ 91

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Conjunto de processos primários determinados em soluções coloidais de dióxido de titânio de diâmetro de partícula igual a 6 nm, em condições de baixa intensidade de irradiação. \_\_\_\_\_ 26
- Tabela 2:** Corantes orgânicos sintéticos permitidos no Brasil, assim como sua respectiva cor, o número CEE (Comunidade Econômica Européia), número CI (Color Index) e a IDA (Ingestão Diária Aceitável). \_\_\_\_\_ 33
- Tabela 3:** Tabela de constantes de velocidade de degradação ( $\text{min}^{-1}$ ) vs pH para a oxidação fotoeletrocatalítica em eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  para o eletrodo nanoporoso (1) e nanoparticulado (2) em 610 nm. \_\_\_\_\_ 72
- Tabela 4:** Constantes de velocidade de degradação ( $\text{min}^{-1}$ ) em função das diferentes concentrações do corante IC estudadas em pH 2,0, em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  para os comprimentos de onda de 610 nm ( $k_1$ ) e 286 nm ( $k_2$ ) para o eletrodo nanoporoso (1) e nanoparticulado (2). \_\_\_\_\_ 74
- Tabela 5:** Constantes de velocidade de degradação ( $\text{min}^{-1}$ ) em função das diferentes densidades de corrente estudadas para  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 2,0 para os comprimentos de onda de 610 nm para os eletrodos nanoporoso (1) e nanoparticulado (2). \_\_\_\_\_ 76
- Tabela 6:** Tabela das constantes de velocidade de degradação de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC para os diferentes modos densidade de corrente e potencial em que  $k_1= 610 \text{ nm}$  e  $k_2= 286 \text{ nm}$ . \_\_\_\_\_ 87
- Tabela 7:** Tabela das constantes de velocidade de degradação de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC para os diferentes métodos de tratamento em que  $k_1= 610 \text{ nm}$  e  $k_2= 286 \text{ nm}$ . \_\_\_\_\_ 90

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	5
<b>RESUMO</b> .....	6
<b>ABSTRACT</b> .....	7
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	8
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	12
<b>SUMÁRIO</b> .....	13
1 <b>Introdução</b> .....	15
1.1     Semicondutores de TiO <sub>2</sub> .....	15
1.2     A técnica de Fotocatálise Heterogênea .....	20
1.3     A técnica de Fotoeletrocatalise .....	24
1.4     Obtenção de Filmes Finos de Ti/TiO <sub>2</sub> .....	26
1.5     Corantes alimentícios .....	29
1.5.1     Corante Índigo Carmim .....	37
1.5.2     Impactos Ambientais .....	40
1.5.3     Métodos de tratamento de efluentes da indústria alimentícia .....	41
1.5.4     Métodos de tratamento de corantes empregando TiO <sub>2</sub> .....	43
2 <b>Objetivos</b> .....	47
3 <b>Procedimento experimental</b> .....	48
3.1     Fotoeletrocatalise .....	48
3.1.1     Modo de preparo de TiO <sub>2</sub> nanoporoso pelo método sol-gel .....	48
3.1.2     Modo de preparo de TiO <sub>2</sub> nanoparticulado pelo método sol-gel .....	48
3.1.3     Modo de preparo dos filmes finos de Ti/TiO <sub>2</sub> na forma nanoporosa e nanoparticulada .....	49
3.1.4     Caracterização dos semicondutores .....	49
3.1.5     Célula Eletroquímica .....	50
3.1.6     Instrumentação .....	51

3.1.7	Procedimento e Soluções .....	52
4	Resultados e Discussão .....	53
4.1	Caracterização dos fotoanodos de Ti/TiO <sub>2</sub> nanoporoso e nanoparticulado .....	53
4.1.1	Caracterização Voltamétrica .....	62
4.2	Oxidação fotoeletrocatalítica na oxidação do corante Índigo Carmim. 68	
4.2.1	Otimização das condições experimentais.....	68
4.2.2	Cinética de degradação do corante usando as condições otimizadas	81
4.2.3	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	83
4.2.4	Fotoeletrocatalise sob densidade de corrente constante e potencial constante	86
4.2.5	Degradação do corante Índigo Carmim por: fotólise, oxidação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica.....	89
5	Conclusão .....	93
6	Bibliografia.....	95

# 1 Introdução

## 1.1 Semicondutores de $TiO_2$

A eletroquímica de semicondutores une os conceitos da física do estado sólido e da eletroquímica. A convenção da representação da interface semicondutor/eletrolito é baseada nos diagramas de níveis de energia no estado sólido. Com isso, os eventos decorrentes da química superficial são descritos em termos da movimentação de cargas entre os níveis de energia.

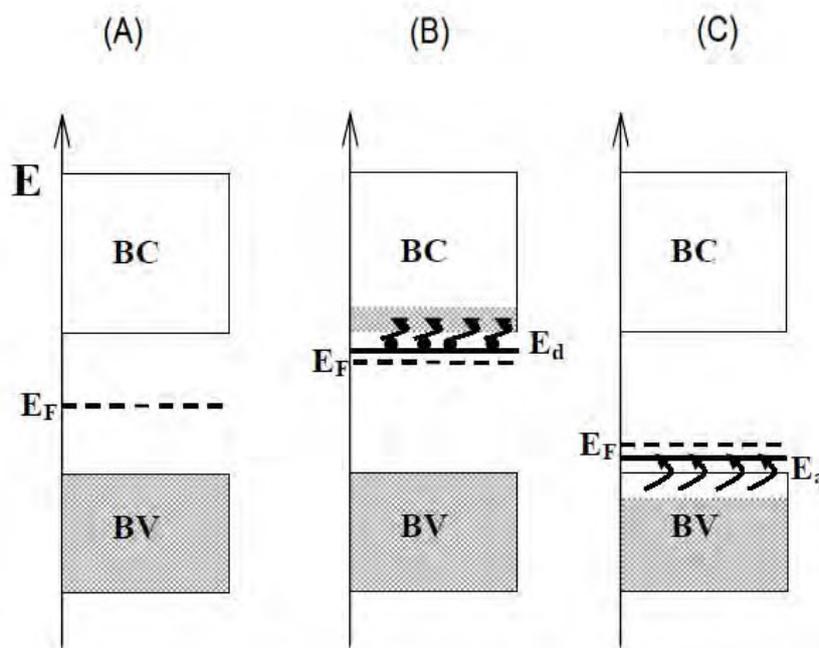
De acordo com a teoria do orbital molecular, o nível de energia que existe para uma ligação discreta entre um par de átomos é dividido em um grande número de níveis de energia muito próximos no sólido macroscópico. O conjunto de vários níveis de energia é denominado banda de energia [FINKLEA, 1988].

Um metal conduz eletricidade devido à presença de níveis de energia vazios imediatamente acima dos níveis ocupados. Quando os elétrons são termicamente excitados, ocupam os níveis de energia não preenchidos, adquirindo mobilidade lateral ao longo dos níveis vazios adjacentes. Para conduzir eletricidade, portadores de carga devem ser criados por um dos três mecanismos: geração térmica, dopagem ou fotoexcitação.

O nível de Fermi é um parâmetro extremamente importante para a eletroquímica de semicondutores. Ele é definido como a propriedade que é controlada através da aplicação de um potencial externo. Termodinamicamente é o potencial eletroquímico do elétron em um sólido. Também pode ser definido em relação à distribuição de elétrons entre níveis de energia em um sólido: o nível de Fermi é a energia ( $E_f$ ) na qual a probabilidade de ocupação aumenta com energias abaixo do nível de Fermi e diminui com energias acima do nível de Fermi. Desse modo, a posição do nível de Fermi está relacionada com a concentração de transportadores de carga. Neste caso, metais e semicondutores são distinguidos pela localização do nível de Fermi [FINKLEA, 1988].

Conforme a **Figura 1** [BLESA, 2001], o nível de Fermi está precisamente no centro da banda proibida (“band gap”) em um semicondutor intrínseco. Para semicondutores do tipo-n o nível de Fermi está localizado perto da extremidade inferior da banda de condução e para semicondutores do tipo p próximo a extremidade superior da banda de valência. No equilíbrio o nível de Fermi é constante através do sólido ( $E_f$  é isoenergético). Contudo, a energia de Fermi pode ser usada para descrever a

concentração de lacunas ( $h^+$ ) na banda de valência assim como a concentração de elétrons ( $e^-$ ) na banda de condução [CORONADO, et al, 2003; OLIVA, et al, 2002]. Adicionalmente, uma das mais importantes propriedades no nível de Fermi, está relacionada ao efeito do potencial externo aplicado e conseqüentemente, a eficiência do processo de fotoeletrocatalise.



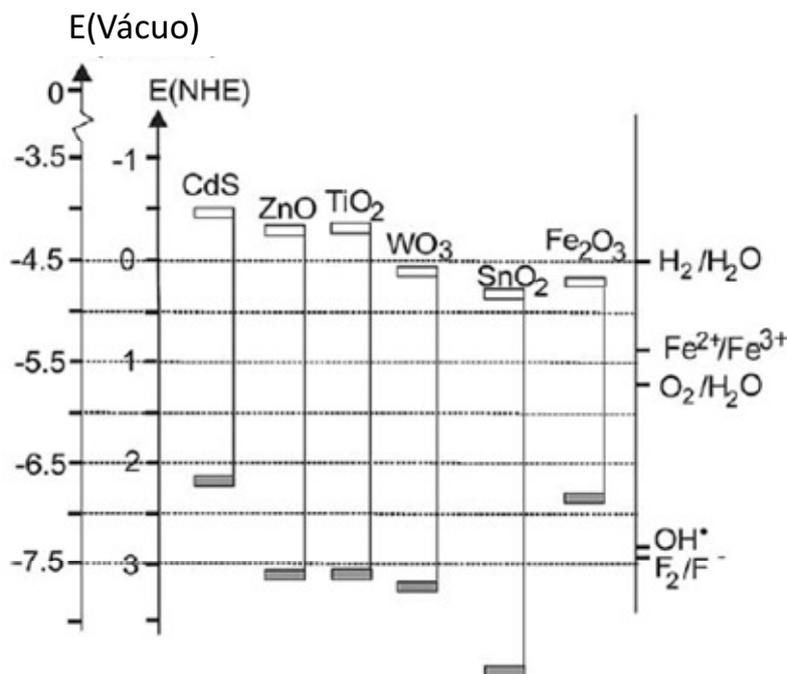
**Figura 1:** Representação esquemática da localização do nível de Fermi ( $E_f$ ) em um (A) semicondutor intrínseco, (B) em um semicondutor do tipo-n e (C) em um semicondutor do tipo p [BLESA, 2001].

Termodinamicamente, o nível de Fermi de uma fase caracteriza-se como o potencial eletroquímico de um elétron nessa fase. Assim, um eletrólito contendo o par redox Ox/Red possui um potencial químico, o qual pode ser identificado pelo potencial de Nernst e neste caso tem um nível de Fermi identificado como o potencial eletroquímico do par ( $E^\circ$ ). O  $E_f$  corresponde à escala de potencial dada pela equação abaixo, onde  $E_f$  é o nível de Fermi em relação à energia de um elétron no vácuo (em eV), e a carga eletrônica e  $E^\circ$ , o potencial eletroquímico do eletrólito em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) de acordo com a equação 1 [CORONADO, et al, 2003; OLIVA, et al, 2002]:

$$E_f = -eE^\circ - 4,5eV \quad (1)$$

O potencial no qual não há excesso de carga no semicondutor é conhecido como potencial de carga zero ( $E_z$ ). Desde que não haja campo elétrico e nem a camada de carga espacial sobre essas condições, não há entortamento de bandas. Por essa razão esse potencial é chamado de potencial de banda plana ( $E_{FB}$ ) ou potencial de “flat-band”, ou seja, é o potencial para estabelecer um estado, onde não há entortamento das bandas [CARNEIRO, 2007]. Esse potencial depende do tipo de eletrólito e do pH da solução. O potencial de banda plana contém importantes informações sobre a interface semicondutor/solução porque a posição das extremidades das bandas e a magnitude do entortamento das bandas podem ser determinadas usando o valor medido do potencial de banda plana.

Quando a interface é irradiada com luz de energia maior do que a energia da banda proibida ( $E_{bg}$ ), ou seja,  $h\nu > E_{bg}$ , fótons são absorvidos e pares elétrons/lacunas são criados, como mencionado anteriormente [CARNEIRO, 2007] e constitui-se a base da fotocatalise. A fotocatalise heterogênea é a técnica caracterizada pela capacidade de determinados semicondutores adsorverem fótons de energia e gerar sítios reativos que podem catalisar a oxidação/redução de espécies químicas. A **Figura 2** mostra os valores de energia de “band-gap” para vários semicondutores. De um modo geral, a habilidade do semicondutor em promover a transferência de elétrons foto gerados para partículas em sua superfície; é governado pelas energias de banda dos semicondutores e dos potenciais redox dos adsorbatos [HERRMANN, 1999].



**Figura 2:** Potenciais de bandas de valência e de condução de alguns dos semicondutores mais utilizados.

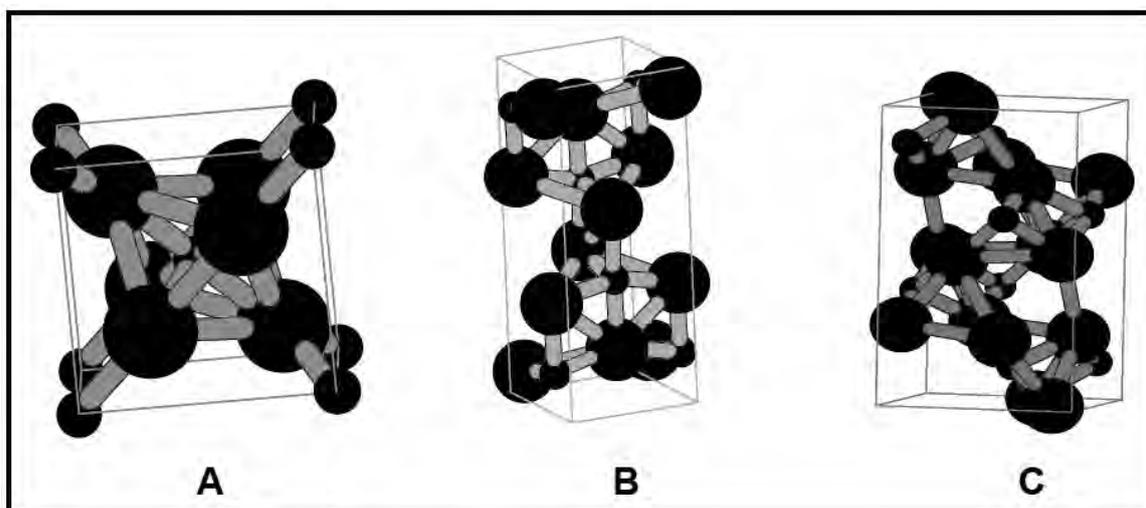
Existem vários semicondutores que podem ser utilizados em fotoeletrocatalise. Em sua maioria, são óxidos de calcogênios com energia de banda plana menor que 3,0 eV (**Figura 2**). Dentre eles pode-se citar CdS, ZnO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, a presença de vacâncias no oxigênio faz com que o TiO<sub>2</sub> seja um semicondutor do tipo n que se destaca devido às suas muitas vantagens [CARP, et al, 2004].

Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um dos mais populares semicondutores utilizados em fotocatalise devido ao trabalho original de Fujishima e Honda publicado no início dos anos setenta mostrando que TiO<sub>2</sub> é estável e possui bandas de condução e de valência quase perfeitas para decomposição de água em hidrogênio e oxigênio [FUJISHIMA e HONDA, 1972].

O uso de TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador tem oferecido diversas vantagens como baixo custo, estabilidade fotoquímica, relativa insolubilidade, potencial redox da banda de valência adequado para catalisar diversas reações; resistência à corrosão em ampla faixa de pH e baixo custo. A ocorrência de lacunas fotogeradas na superfície de dióxido de titânio tem sido utilizada na degradação de compostos orgânicos devido às suas propriedades fortemente oxidantes [BYRNE, et al, 1998.; RODRIGUEZ, et al, 2000.; HIDAKA, et al, 1995.; PELEGRINI, et al, 1999.; LUO, et al, 2001.; ZANONI, et al, 2003.]. Devido ao seu alto índice de refração tem sido utilizado como revestimento anti-

reflexo em células solares de silício e em muitos dispositivos ópticos de filmes finos [CARP, et al, 2004]. O  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado tem sido amplamente estudado como semicondutor. Outras aplicações fotoquímicas e fotofísicas incluem fotólise da água, degradação de poluentes foto-assistida, específicas reações catalíticas e superhidrofilicidade foto-induzida. Esta lista de aplicações está longe de ser completa e novas alternativas para a sua utilização vem surgindo regularmente.

Existem três formas de  $\text{TiO}_2$  encontrados na natureza: anatásio (tetragonal), brucita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal) [HEWER, 2006] que estão representadas na **Figura 3**. A forma anatásio é a fase mais fotoativa, por isso é de grande relevância no campo da fotoeletroquímica. As fases anatásio e brucita são fases metaestáveis de óxido de titânio, e podem ser convertidas em rutilo irreversivelmente quando tratadas sob altas temperaturas. No caso da brucita, pode ser primeiramente convertida em anatásio ou, simplesmente, passar para a fase rutilo. Também é conhecido que a temperatura da fase de transição anatásio-rutilo é sensível a determinados fatores, tais como a preparação técnica empregada na obtenção do  $\text{TiO}_2$ , os reagentes e tamanho de partículas. No entanto, esta fase de transição geralmente se inicia em uma faixa de temperatura entre 400 a 600°C e é finalmente convertida entre 800 e 1000°C [NONÔ, 2005].



**Figura 3:** Estruturas cristalográficas do  $\text{TiO}_2$  na forma (A) rutilo, (B) anatásio e (C) brucita.

Nas estruturas anatásio e rutilo, cada átomo de titânio está cercado por seis átomos de oxigênio, em uma configuração octaédrica um pouco distorcida. As principais diferenças observadas entre as duas fases são: a diferença nos comprimentos de ligação

e uma considerável distorção no ângulo de  $90^\circ$  da ligação observada na forma anatásio [BONANCEA, 2005].

A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é influenciada principalmente pela estrutura (defeitos e impurezas), morfologia da superfície e interface entre outros fatores. Por este motivo, o controle das condições de síntese é altamente relevante na obtenção das características de interesse do material.

Diferentes suportes e técnicas de imobilização têm sido investigadas para a aplicação do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador. Um procedimento comum consiste na fixação de pós de titânio previamente preparados através do uso de diversas técnicas como acoplamento de silanos, imobilização em matrizes poliméricas, deposição eletroforética em vidros condutores, aço inoxidável, folhas de titânio ou vidros condutores e recobrimento por spray. Outra rota é o recobrimento do suporte pela geração da catálise *in situ*, como resultado de transformações químicas e físicas combinadas como a síntese por sol-gel e vaporização química a partir do  $\text{TiCl}_4$ . Entretanto, apesar de muitos esforços, ainda não há um claro entendimento de quais métodos e suportes são mais convenientes em termos de estabilidade mecânica e reatividade fotoquímica [CARP, et al, 2004].

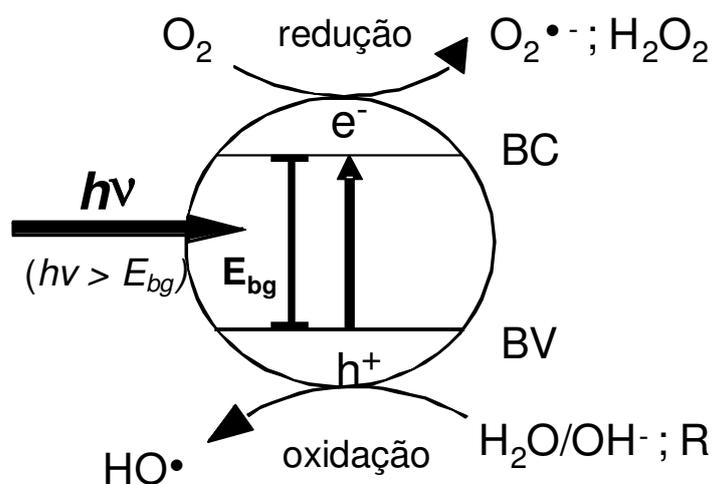
Mesmo assim, as estratégias focadas na imobilização do  $\text{TiO}_2$  são desenvolvidas no intuito de aumentar a área específica iluminada do catalisador; melhorar a capacidade de adsorção e área superficial do fotocatalisador e influenciar na seletividade das reações fotocatalíticas [CARP, et al, 2004].

## **1.2 A técnica de Fotocatálise Heterogênea**

A fotocatálise heterogênea é um processo que se baseia na absorção direta ou indireta de energia radiante, que pode ser tanto UV quanto visível, por um sólido semicondutor. Na interface semicondutor/solução ocorrem reações de destruição de substâncias orgânicas através da excitação do semicondutor que pode ocorrer de duas formas: pela excitação direta do semicondutor através da absorção de fótons utilizados no processo ou pela excitação de moléculas adsorvidas na superfície do catalisador que por sua vez é capaz de doar elétrons ao semicondutor [BLESA, 2001]. A maior diferença existente entre um metal e um semicondutor é a magnitude de sua condutividade. Enquanto que os metais possuem uma condutividade da ordem de  $10^6$

$\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , os semicondutores apresentam valores na faixa de  $10^2$ - $10^{-9}$   $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [BOCKRIS, et al, 1977]. Esta grande diferença de condutividade reflete predominantemente a concentração dos transportadores de cargas livres. Contrariamente aos condutores metálicos, onde a concentração de transportadores de carga elétrica é elevada, os semicondutores apresentam uma reduzida concentração de transportadores com capacidade de locomoção, e sua acumulação no interior do semicondutor corresponde a uma distribuição de carga espacial, diferente portanto dos metais os quais apresentam uma distribuição de cargas superficial.

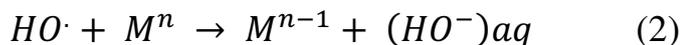
Portanto, a técnica de fotocatalise heterogênea se baseia na utilização de semicondutores do tipo n que quando irradiados por energia ( $h\nu$ ) maior ou igual à do potencial de banda plana (“flat band”) do semicondutor excita um elétron da banda de valência para a banda de condução promovendo a geração de pares elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ) (**Figura 4**). Entretanto, o tempo de vida desses pares é muito curto (da ordem de fentossegundos) e com isso a taxa de recombinação entre eles é alta ocasionando uma diminuição na eficiência do método.



**Figura 4:** Esquema representativo do modelo de bandas para o semicondutor  $\text{TiO}_2$ .

De uma maneira geral, os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) podem oxidar compostos orgânicos e inorgânicos via três mecanismos diferentes, de acordo com as equações 2-4 [SILVA, 2007]:

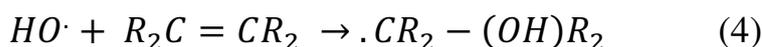
- Transferência de elétrons:



- Abstração de Hidrogênio:

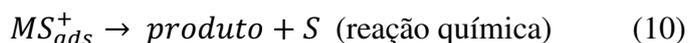
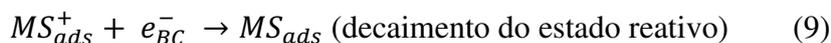
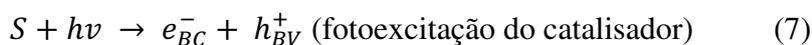
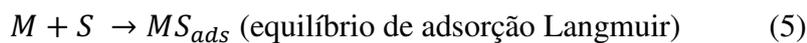


- Adição Eletrofílica:

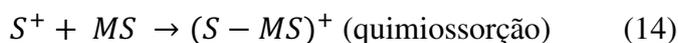
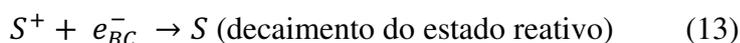


A reação de transferência de elétrons costuma ser a menos favorável, devido à energia envolvida na reorganização dos solventes durante a geração do íon hidroxila hidratado. Assim, as reações de abstração de hidrogênio e adição eletrofílica são as vias de ataque mais prováveis dos radicais hidroxila para a maioria dos compostos orgânicos poluentes [LEGRINE, et al, 1993.; SILVA, 2007.].

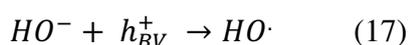
As reações fotocatalíticas podem ocorrer de maneira direta ou indireta [SERPONE e EMELIE, 2002.]. Dois mecanismos são sugeridos pela literatura para reações fotocatalíticas diretas: mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e mecanismo de Eley-Rideal. No mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, o composto orgânico (M) é adsorvido na superfície do semicondutor (S) de acordo com a equação 5, mas a dessorção do composto orgânico também ocorre (equação 6). Posteriormente, a superfície do semicondutor é ativada por uma fonte de radiação promovendo a formação do par elétron/lacuna (equação 7). A lacuna reage com o composto poluente (MS) adsorvido (equação 8), formando uma espécie reativa ( $MS_{ads}^+$ ). Esta espécie pode recombinar com o elétron da banda de condução, retornando ao seu estado fundamental (equação 9), ou ainda formar outros produtos (equação 10) e regenerar a superfície do fotocatalisador. Este mecanismo é descrito de acordo com as equações de 5-10 abaixo:



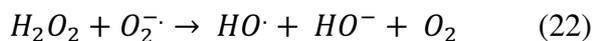
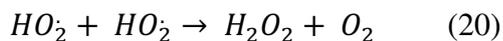
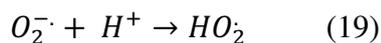
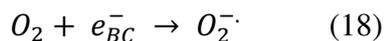
No mecanismo de Eley-Rideal o processo se inicia com a geração do par elétron/lacuna ( $e_{bc}^-/h_{bv}^+$ ) (equação 11). A lacuna gerada proporciona a formação de centros ativos na superfície ( $S^+$ ) (equação 12). Estes centros ativos formados podem reagir com as espécies adsorvidas na superfície (equações 13 e 14) para posterior decomposição ou recombinar-se com o elétron da banda de condução (equação 15). Este mecanismo é descrito de acordo com as equações 11-15 abaixo:



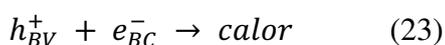
Na via de reação indireta, o processo inicia-se com o mecanismo de fotodegradação radicalar, com a fotogeração do par elétron/lacuna. A superfície do semiconductor pode doar elétrons ( $e_{BC}^-$ ) para reduzir espécies receptoras de elétrons e a lacuna pode migrar pela superfície para receber elétrons de uma espécie doadora, geralmente a água adsorvida. Neste caso, a geração de radicais hidroxila pelas lacunas ocorre de acordo com as reações abaixo:



O oxigênio atuando como receptor de elétrons também pode formar radicais hidroxila segundo as equações 18-22:



Entretanto, reações de recombinação (equação 23) podem ocorrer diminuindo o número de processos de transferência de carga e etapas subsequentes [HERRMANN, 1999]:



As reações de recombinação competem com os processos de geração de transferência de carga para as espécies adsorvidas na partícula do catalisador.

### 1.3 A técnica de Fotoeletrocatalise

Dentre as diversas alternativas encontradas na literatura [PASCHOAL, et al, 2008.; OSUGI, et al, 2005.; XU, et al, 2009.; ZHANG, et al, 2003.], a combinação das vantagens da fotocatalise com a eletrocatalise tem sido utilizada para aumentar a eficiência do processo gerando a fotoeletrocatalise. A técnica de fotoeletrocatalise consegue contornar esta desvantagem através da aplicação de um potencial ou densidade de corrente constante, que redireciona os elétrons da banda de condução para o contra eletrodo (cátodo), aumentando a separação espacial dos portadores de carga e minimizando a taxa de recombinação. Com isso, a eficiência do processo é ampliada por permitir maior disponibilidade das lacunas na superfície do semicondutor em reagir com H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup> adsorvidos na superfície do eletrodo para formar radicais hidroxilas, que por sua vez irão atuar na degradação do poluente orgânico.

Portanto, a aplicação de um potencial externo influencia diretamente a distribuição de cargas na região de carga espacial no semicondutor e sobre o entortamento das bandas. Por isso, a técnica de fotoeletrocatalise consegue minimizar a recombinação dos pares elétron/lacuna pela aplicação de um potencial externo.

Nessas condições a oxidação de espécies orgânicas está intrinsecamente relacionada à formação de radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), que é um agente extremamente oxidante ( $E = + 2,8 \text{ V vs ENH}$ ) e positivo o suficiente para oxidar a maioria dos compostos orgânicos.

Dentro deste contexto, a oxidação fotoeletrocatalítica de poluentes orgânicos na superfície de um eletrodo semiconductor do tipo  $\text{Ti/TiO}_2$  irradiado por luz UV sob potencial ou densidade de corrente controlados, tem mostrado grande eficiência na degradação de poluentes orgânicos devido à geração de radicais hidroxila que são capazes de oxidar a maioria dos compostos orgânicos [BRUNELLI, et al, 2009.; MACEDO, et al, 2007.; PASCHOAL, et al, 2009.; LIU, et al, 2009.].

Embora as reações fotocatalíticas redox sobre superfícies semiconductoras apresentem particularidades, de um modo geral, se processa segundo as etapas básicas de: excitação com luz (fotogeração) de energia maior que a banda de energia proibida, “band gap” ( $E_g$ ), do semiconductor, geração de pares de elétron/ lacuna ( $e^-/h^+$ ); aprisionando elétrons e lacunas pelas espécies adsorvidas; reações redox entre espécies adsorvidas e cargas fotogeradas e dessorção dos produtos da reação redox e regeneração do semiconductor. De acordo com a literatura [BLESA, 2001], o mecanismo de processos redox mediado por  $\text{TiO}_2$  em meio aquoso é complexo, porém pode ser notado que na maioria das condições não é o poder oxidante das lacunas propriamente dito que atua na oxidação de espécies orgânicas. A formação de radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) deve ser considerada etapa preponderante de acordo com o esquema abaixo [BLESA, 2001]:

**Tabela 1:** Conjunto de processos primários determinados em soluções coloidais de dióxido de titânio de diâmetro de partícula igual a 6 nm, em condições de baixa intensidade de irradiação.

1	Fotogeração	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h_{bv}^+ + e_{bc}^-$
2	Aprisionamento dos portadores de carga	$h_{bv}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^{\bullet+} (h_{cap}^+)$ $e_{bc}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}^- (e_{cap}^-)$
3	Recombinação dos portadores de carga	$e_{bc}^- + h_{bv}^+ \rightarrow \text{TiO}_2$ $e_{bc}^- + h_{cap}^+ \rightarrow \text{TiO}_2$ $e_{cap}^- + h_{bv}^+ \rightarrow \text{TiO}_2$ $e_{cap}^- + h_{cap}^+ \rightarrow \text{TiO}_2$
4	Processos de transferência interfacial de cargas	$h_{bv}^+, h_{cap}^+ + D \rightarrow D^{\bullet+}$ $e_{bc}^-, e_{cap}^- + A \rightarrow A^{\bullet-}$ $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^{\bullet+} + D \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + D^{\bullet+}$ $\{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}^- + A \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + A^{\bullet-}$

Na **Tabela 1**, estão representados os processo primários de formação dos radicais hidroxila em que se distinguem as lacunas ( $h^+$ ) e os elétrons livres ( $e^-$ ) da forma em que se encontram capturados ( $h_{cap}^+$  e  $e_{cap}^-$ ), por possuírem reatividades distintas. Os substratos redutores e oxidantes estão representados por A e D, respectivamente.

Portanto, seria altamente relevante o estudo do desenvolvimento e aplicação de eletrodos de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  na degradação fotoeletrocatalítica de poluentes orgânicos. Os resultados poderiam contribuir significativamente para o desenvolvimento de novas tecnologias destrutivas de contaminantes orgânicos e descontaminação de águas ajudando na resolução ou fornecendo alternativas para a solução dos problemas ambientais relatados previamente.

#### 1.4 Obtenção de Filmes Finos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2$

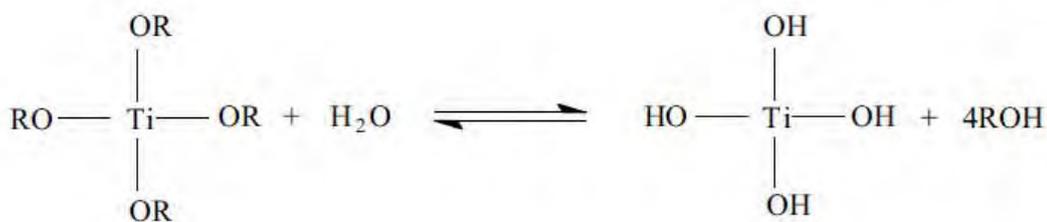
O método sol-gel tem sido utilizado principalmente na síntese de filmes finos, pós e membranas. Dentre eles, dois tipos são conhecidos: a rota alcoóxido que utiliza alcoóxidos de titânio como precursor e a rota não-alcoóxido que utiliza  $\text{TiCl}_4$  como precursor. Dependendo da abordagem de síntese utilizada podem-se obter óxidos com diferentes propriedades químicas e físicas.

O processo de preparação dos semicondutores influencia diretamente o seu desempenho na oxidação de compostos orgânicos. O método sol-gel tem muitas vantagens sobre outras técnicas de fabricação tais como pureza, homogeneidade e flexibilidade na introdução de dopantes em grandes concentrações, controle da estequiometria, facilidade de processamento, controle sobre a composição, bem como a capacidade de revestir áreas grandes e design complexos [CARP, et al, 2004].

O processo sol-gel envolve primeiramente a formação de um sol, seguida pela formação de um gel. Um sol, que é a suspensão de partículas sólidas, pode ser obtido pela hidrólise e condensação de um precursor como um sal inorgânico ou um alcoóxido metálico. A etapa de condensação das partículas do sol em uma rede tridimensional produz o gel, que é um material bifásico como um sólido encapsulando um solvente [CRISTANTE, 2005].

O método sol-gel se processa de acordo com as seguintes etapas de hidrólise do precursor com formação de grupos OH terminais; condensação com formação da ligação ( $\equiv \text{Ti} - \text{O} - \text{Ti} \equiv$ ) pela perda de  $\text{H}_2\text{O}$ ; condensação cruzada com formação de polímeros ou partículas submicrométricas; gelificação com formação de estrutura tridimensional; desidratação e densificação por aquecimento (calcinação) e envelhecimento.

A etapa de hidrólise pode ocorrer em meio aquoso seguida de peptização em meio ácido ou básico com formação de partículas submicrométricas [XU, et al, 1991.; BISCHOFF, et al, 1995.; CHEMSEDDINE, et al, 1999.; BURNSIDE, et al, 1998.] ou em meio alcoólico que possui quantidades sub-estequiométricas de água originando um polímero inorgânico [YOLDAS, 1986.; XU, et al, 1994.]. O mecanismo de hidrólise é ilustrado na **Figura 5**.



**Figura 5:** Reação de hidrólise do alcoóxido precursor de titânio. O termo OR refere-se aos grupos alcoóxi ligados ao átomo de titânio.

Na etapa de calcinação, ocorre a destruição de resíduos orgânicos e ânions de ácidos, perda de água da estrutura polimérica e obtenção do  $\text{TiO}_2$ , sendo que a fase e a forma cristalina do  $\text{TiO}_2$  dependem da temperatura de calcinação e atmosfera [CARNEIRO, 2005].

O tamanho da partícula e as características dos filmes dependem das condições de síntese do sol. Os sois poliméricos produzem filmes mais compactos devido à interpenetração das unidades poliméricas durante a gelificação e secagem. A partir de sois particulados se obtém filmes cuja porosidade depende do grau de agregação das partículas do sol. Quanto maior a repulsão entre as partículas, menor é a agregação e durante a secagem se empacotam de forma compacta dando origem a filmes microporosos, quando há pouca repulsão entre as partículas, o empacotamento dos filmes é menos compacto e são mais porosos [BLESA, 2001].

Nos processos de fotocatalise, o semiconductor pode ser utilizado no reator em suspensão (homogênea) ou imobilizado sobre um suporte (heterogênea).

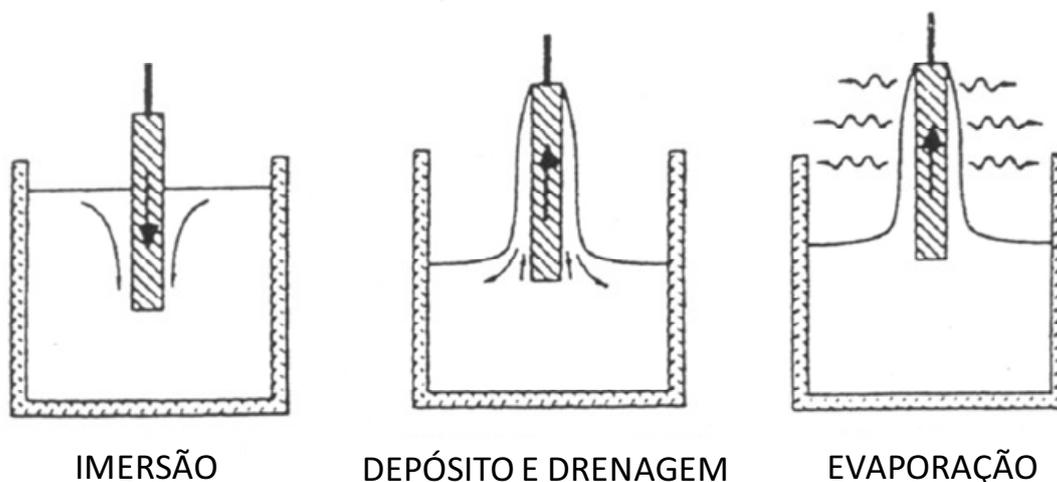
Para melhorar a atividade fotocatalítica em sistemas em suspensão, as partículas de  $\text{TiO}_2$  devem ser pequenas o suficiente para oferecer uma elevada área superficial. Entretanto, para aplicações em fase aquosa, torna-se necessária uma etapa de pós-tratamento para recuperação do fotocatalisador. Na maioria dos casos, a etapa envolve a separação de  $\text{TiO}_2$  por filtração ou sedimentação. O método utilizado para separação depende da estabilidade coloidal, da mobilidade e do tamanho das partículas do fotocatalisador. Esta etapa de pós-tratamento dificulta a aplicação do método em escala industrial, pois agrega custos ao processo.

A eliminação da etapa de pós-tratamento pode aumentar significativamente a aplicabilidade deste processo devido à possibilidade de ser empregado em sistemas em fluxo, aumentando a quantidade de efluente tratado e diminuindo o tempo de tratamento. Tais características podem contribuir para uma diminuição nos custos operacionais e viabilizar o emprego deste processo em escalas industriais [SILVA, 2007].

A deposição do sol-gel preparado pode ser realizada de forma controlada por vários métodos distintos. Dentre eles: dip-coating, spin-coating e slip-coating [BLESA, 2001].

O método de dip-coating consiste na imersão do substrato metálico na solução de sol-gel, antes da total gelificação da matriz, durante um determinado tempo para a realização do depósito e drenagem seguida da etapa de evaporação. Todo o processo é

realizado a uma velocidade constante controlada mecanicamente por uma polia. Ao realizar a imersão, uma camada de líquido é formada sob a superfície do substrato. Tal mecanismo é ilustrado na **Figura 6**.



**Figura 6:** Etapas envolvidas na formação de filmes finos pelo processo dip-coating.

O processo de spin-coating se divide em quatro etapas. Na primeira etapa ocorre depósito de um excesso de sol-gel sobre o substrato em repouso aderido a uma plataforma giratória. Na segunda etapa é produzida uma aceleração e velocidade angular ao substrato, permitindo que o líquido flua rapidamente e se espalhe pelo substrato. Na terceira etapa, o líquido que chega à borda do substrato é eliminado na forma de gotas. Na última etapa ocorre evaporação e calcinação do filme no substrato.

O processo de slip-coating é muito similar ao processo de dip-coating, entretanto é aplicado a substratos porosos cujos poros são preenchidos por capilaridade. O tempo de contato é extremamente importante no controle da espessura da camada de gel sob a superfície do substrato.

## 1.5 Corantes alimentícios

O fascínio provocado pela cor no ser humano é de tal intensidade, que se torna impossível imaginar as indústrias como a têxtil, alimentícia e de cosméticos sem a utilização de corantes. Até a metade do século XIX, os únicos corantes disponíveis eram naturais, particularmente provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas fórmulas de extração e aplicação eram guardadas secretamente. Entretanto, a partir de 1856, o Britânico William H. Perkin descobriu o primeiro corante sintético (Malva)

derivado do coque que posteriormente desencadeou a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala, principalmente a partir de 1897 quando a BASF passou a produzir corantes sintéticos derivados do alcatrão de hulha, dentre eles o índigo sintético [GUARATINI, et al, 2000].

Com a descoberta dos corantes sintéticos bem como da influência da cor na aparência e, conseqüentemente, de uma maior aceitação dos produtos pelos consumidores, o interesse das indústrias pelo uso dos corantes artificiais aumentou, inclusive na tentativa de mascarar alimentos de baixa qualidade. Desde então, os corantes sintéticos foram cada vez mais usados, especialmente por apresentarem maior uniformidade, estabilidade e poder tintorial em relação às substâncias naturais, incentivando novas descobertas [PRADO, et al, 2003].

Conseqüentemente, a indústria de produção, manufatura e aplicação de corantes é de extrema importância para a economia nacional, envolvendo ao redor de 30 mil empresas, com faturamento de US\$ 22 bilhões e empregando diretamente 1,45 milhões de pessoas [TEIXEIRA, 2003].

Corantes são aditivos alimentares definidos como toda substância que confere, intensifica, ou restaura a cor de um alimento. Segundo o Item 1.2 da Portaria SVS/MS 540/97 (AGÊNCIA..., 1997) aditivo é qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos com o objetivo de modificar suas características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais durante a sua fabricação, processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação sem o propósito de nutrir.

De acordo com a resolução nº 44 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), do Ministério da Saúde (AGÊNCIA..., 1978), os corantes permitidos para uso em alimentos e bebidas são classificados da seguinte forma: **corante orgânico natural** é aquele obtido a partir de vegetal ou, eventualmente, de animal, cujo princípio do corante tenha sido isolado com emprego de processos tecnológicos adequados; **corante orgânico artificial** é aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processos tecnológicos adequados e não encontrado em produtos naturais; **corante sintético idêntico natural** é o corante cuja estrutura química é semelhante a do princípio isolado do corante orgânico natural; **pigmento** é aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados ao seu emprego em alimentos. Por isso, existem três categorias de corantes permitidas na legislação para o uso em alimentos no Brasil: os corantes

naturais, o corante caramelo e os artificiais. De modo geral, um corante difere do pigmento por sua solubilidade e interação química com o subproduto, propriedades estas não esperadas de um pigmento.

O corante caramelo (E150) pode ser obtido pela caramelização do açúcar ou produzido industrialmente. O JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) define o corante caramelo como uma complexa mistura de componentes, alguns dos quais na forma de agregados coloidais, obtidos através do aquecimento de carboidratos que ora, podem ou não, receber ácidos, álcalis ou sais de grau alimentício e que, de acordo com os reagentes utilizados na fabricação, recebem a seguinte classificação [REINECCIUS, 2005]:

- Classe I - Caramelo simples (sem a utilização de compostos amoniacais ou sulfitos);
- Classe II - Caramelo sulfito cáustico (com utilização de sulfitos);
- Classe III - Caramelo amônia (com a utilização de compostos amoniacais);
- Classe IV - Caramelo sulfito amônia (com a utilização de compostos amoniacais e sulfitos).

No Brasil, o uso do corante caramelo é permitido, dentre outras aplicações, em molhos, gelados comestíveis, biscoitos, doces, bebidas alcoólicas e refrigerantes, destacando-se principalmente no sabor cola e guaraná.

Os aditivos são inofensivos à saúde, desde que se obedeça aos percentuais máximos estabelecidos pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e/ou pelo Codex Alimentarius. Estes estabelecem para cada aditivo uma ingestão diária aceitável (IDA). Todos os corantes artificiais permitidos pela Legislação Brasileira já possuem valor definido de IDA, embora esses valores estejam sujeitos a alterações contínuas, dependendo dos resultados de estudos toxicológicos. O Comitê conjunto FAO/OMS de peritos em aditivos alimentares, JECFA (“Joint Expert Committee on Food Additives”), em nível internacional, recomenda que cada país verifique periodicamente o consumo total de cada aditivo, com base em estudos de dieta, para se assegurar que a ingestão total do aditivo não ultrapasse a IDA [PRADO, et al, 2007].

Os primeiros aspectos dos alimentos notados pelos consumidores são o aroma e a cor. A cor esta correlacionada com o apelo sensorial com influência direta na sensação de que o alimento está saboroso e saudável. Alguns estudos mostram que a cor é uma característica importante na escolha de um alimento, entretanto, é o gosto que vai

determinar a preferência por determinado produto alimentício. Com isso, o uso de corantes na indústria de alimentos e de bebidas é indispensável, pois se atribui a cor e ao aroma vários aspectos, apelo sensorial e propaganda. Entretanto, o uso de corantes orgânicos sintéticos é puramente estético e preferencial devido à sua maior estabilidade frente aos corantes orgânicos naturais.

A questão da coloração dos alimentos se tornou mais complicada devido à preocupação mundial com a saúde e segurança alimentar. De um modo geral, os corantes são sempre considerados como os vilões dos alimentos. Seu uso não é de fundamental importância e por isso a necessidade da sua adição tem sido questionada.

O uso de corantes sintéticos em alimentos tem sido controlado desde 1958 pelo FDA (Food Drug Administration) que tem liberado muitos poucos corantes para consumo, embora se trabalhe com uma oferta de quase 10000 tipos de corantes catalogados pelo Color Index e disponíveis comercialmente para as mais diversas aplicações. No entanto, mesmo com todas as regulamentações envolvendo este tipo de corante nos últimos anos tem crescido as preocupações com efeitos colaterais decorrentes do uso destes corantes sintéticos em alimentos. Como consequência, o seu uso tem sido severamente controlado e muitos deles têm sido banidos de alimentos controlados por mercados mais exigentes.

No início do século XX, mais de 700 corantes encontravam-se disponíveis para uso na indústria alimentícia. Entretanto, devido à sua periculosidade, o uso desses corantes tem sido cada vez mais controlado e a quantidade limitada a níveis mínimos em produtos alimentícios. Atualmente, a quantidade de corantes sintéticos permitidos em alimentos é apenas nove, sendo dois de uso restrito. No Japão, segundo a legislação, permite-se o uso de onze corantes sintéticos. É válido destacar que em alguns países, como a Noruega e Suécia, o uso de corantes artificiais nos alimentos é proibido [DOWNHAM, et al, 2000]. No Brasil, é permitido pela legislação atual, através das Resoluções nº 382 a 388 da ANVISA (AGÊNCIA..., 1999a.; AGÊNCIA..., 1999b.) o uso de apenas onze corantes sintéticos em alimentos e bebidas, os quais estão dispostos na **Tabela 2**.

**Tabela 2:** Corantes orgânicos sintéticos permitidos no Brasil, assim como sua respectiva cor, o número CEE (Comunidade Econômica Européia), número CI (Color Index) e a IDA (Ingestão Diária Aceitável).

<b>NOME</b>	<b>CEE</b>	<b>CI</b>	<b>COR</b>	<b>IDA (mg produto /kg)</b>
Amaranto	E123	16185	Magenta	0,50
Vermelho eritrosina	E127	45430	Pink	0,10
Vermelho 40	E129	16035	Vermelho alaranjado	7,00
Ponceau 4R	E124	16255	Cereja	4,00
Amarelo crepúsculo	E110	15985	Laranja	2,50
Amarelo tartrazina	E102	19140	Amarelo limão	7,50
Azul indigotina	E132	73015	Azul royal	5,00
Azul brilhante	E133	42090	Azul turquesa	10,0
Azorrubina	E122	14720	Vermelho	4,00
Verde rápido	E143	42053	Verde mar	10,0
Azul patente V	E131	42051	Azul	15,0

Uma alternativa que tem sido bastante pesquisada pela indústria alimentícia e tem tido muita aceitação pelo mercado consumidor é a utilização de corantes naturais em alimentos. A preferência no uso de corantes naturais aos corantes artificiais deve-se ao fato das limitações amparadas pela legislação e pelos resultados cada vez mais preocupantes das pesquisas envolvendo os prejuízos para a saúde em longo prazo devido ao consumo de corantes artificiais. Entretanto, muitos corantes naturais possuem também estruturas muito próxima dos sintéticos, e requer controle para proteção da saúde.

As vantagens e desvantagens da utilização de corantes naturais ou artificiais ainda são bastante discutidas, mas de uma forma geral, se os corantes artificiais pecam pelos prejuízos que podem causar para a saúde e pelas restrições de uso determinadas pela legislação; os corantes naturais ainda apresentam problemas de estabilidade frente à temperatura, pH, luz e armazenamento por tempo prolongado e outros testes de toxicidade e mutagenicidade. Para resolver o impasse, as indústrias de alimentos têm investido amplamente em pesquisas que encontrem soluções viáveis para tornar os corantes naturais mais estáveis e que cheguem à síntese de corantes sintéticos menos

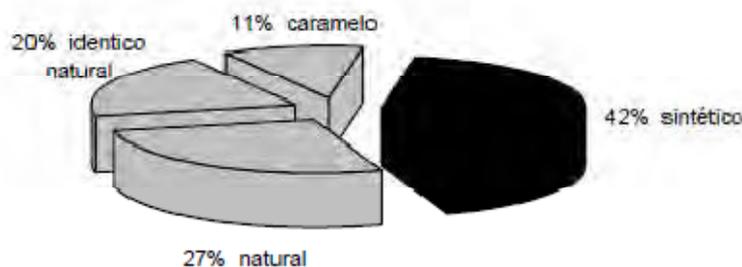
danosos ao ser humano e passíveis de serem usados pelo homem com menos interferência no metabolismo humano.

Os corantes orgânicos naturais disponíveis para a indústria de alimentos têm merecido maior destaque e um crescimento no mercado entre 5,0 e 9,0%. Com isso, muitos investimentos são feitos no intuito de melhorar o desempenho e a estabilidade dos corantes naturais já que eles não só são menos prejudiciais a saúde, mas também possuem características funcionais e não somente estéticas. Os carotenos naturais, como os extraídos de cenouras e palma, são agentes antioxidantes, assim como as antocianinas. A luteína evita a chamada mácula da retina dos olhos e o licopeno é comprovado como antídoto do câncer de próstata. E o próprio nacional urucum tem demonstrado eficácia no combate a diabetes e ao colesterol alto [SIMÃO, 1985.; CORANTES, 1997.; CORANTES, 2000.; PINTO, 2003.; CONSTANT, et al, 2002.; TOLEDO, et al, 1994.; SALINAS, 2002.]. Os tipos de corantes mais largamente empregados pelas indústrias alimentícias têm sido os extratos de urucum, carmim de cochonilha, curcumina, páprica, antocianinas e betalaínas. A partir do uso isolado ou combinado entre si, pode-se obter uma gama de cores variadas. O uso dos corantes naturais e suas limitações em alimentos são regulamentados pela legislação de alimentos e pode ser consultado na ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) [DOWNHAM, et al, 2000].

No entanto, o uso de corantes sintéticos em detrimento aos corantes naturais tem sido notória. Sua popularidade se deve ao menor custo, devido à infinita gama de cores, maior controle do grau de pureza e quantidade, maior fidelidade da cor, maior estabilidade e etc. No entanto, os resíduos industriais são lançados em efluentes que se não tratados convenientemente antes de serem lançados em águas naturais, podem interferir na penetração dos raios solares sobre a água, modificando o ecossistema, ou até mesmo podem atingir reservatórios e estações de tratamento de água acarretando problemas à saúde da população. Adicionalmente, devemos considerar que alguns tipos de corante, podem sofrer processos de modificação em ambientes aquáticos naturais ou no organismo humano, cujo produto pode ser mais nocivo que o próprio corante por suas propriedades carcinogênicas e potencialidade mutagênica. E em alguns casos, certos tipos de corantes podem permanecer ao redor de 50 anos em ambientes aquáticos pois apresentam alta persistência em meio neutro.

A **Figura 7** ilustra a porcentagem dos corantes naturais e sintéticos mais utilizados na indústria alimentícia. Dentre eles observa-se que a maior porcentagem é

proveniente do uso de corantes sintéticos que somados aos corantes sintéticos mimetizando os naturais (idêntico natural) totaliza 62% dos corantes disponíveis comercialmente [PRADO, et al, 2003].



**Figura 7:** Porcentagem do uso de corantes no mundo pelas indústrias de alimentos e bebidas [PRADO, et al, 2003].

Os corantes alimentícios são controlados principalmente pela Food & Drug Administration e são submetidos a rigorosos testes de estabilidade, toxicidade, genotoxicidade, efeitos alérgicos e outros importantes para a saúde humana.

No entanto, estudos sobre os efeitos à saúde causados pelos corantes artificiais são insuficientes e bastante contraditórios. Diversos autores relatam as reações adversas que podem causar como reações alérgicas, enquanto outros demonstram a ação antitumoral de alguns deles.

Prado e Godoy analisaram o teor de corantes em alimentos pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. Embora não se tenha encontrado corantes não permitidos, as quantidades e misturas, muitas vezes, ultrapassaram os limites permitidos pela legislação. Por isso, os resultados apontam a não existência de um bom controle no uso de corantes artificiais pelas empresas alimentícias nacionais, pois muitos dos produtos analisados apresentavam teores acima dos permitidos pela legislação brasileira, que variam de 5 a 30 mg/100 g. [PRADO, et al, 2007].

Isto é um ponto preocupante, uma vez que esses produtos se destinam, principalmente, ao público infantil e o risco à saúde aumenta bastante neste tipo de consumidor. É necessária maior fiscalização por parte das autoridades para a liberação desses produtos, no que diz respeito aos teores de corantes artificiais utilizados pelas indústrias.

Recentemente, o 8º Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos realizado na Unicamp, um dos principais assuntos discutidos foi o fim do uso dos corantes artificiais pela indústria de alimentos pela dificuldade em estabelecer limites

seguros de ingestão, pois cada organismo tem reações únicas a cada tipo de substância. Além do mais, não se pode negar que quando um corante é ingerido sofre reações de biotransformação que podem gerar metabólitos tóxicos causando efeitos adversos a saúde humana. [CIÊNCIA, 2009]

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) proibiu, em agosto de 2009, o uso de aromatizantes sintéticos e de corantes em licores, aperitivos e bebidas mistas com graduação alcoólica de até 15%, derivadas da uva e do vinho. A restrição está na Resolução RDC 41/2009 da Agência [AGÊNCIA..., 2009], que estabelece o limite máximo para aditivos alimentares em bebidas alcoólicas não fermentadas. A nova regulamentação da Anvisa é baseada em estudos internacionais sobre o uso de aditivos alimentares (substância adicionada intencionalmente aos alimentos para modificar suas características químicas, físicas ou sensoriais, a fim de exercer uma função tecnológica). Dentre as principais referências estão a Ingestão Diária Aceitável (IDA) estabelecida pelo Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (Jecfa), bem como as normas elaboradas pelo Codex Alimentarius e pela Comunidade Européia [AGÊNCIA..., 2009].

Valim, em 1989, avaliou o efeito de corantes orgânicos sintéticos artificiais na função respiratória mitocondrial. Os corantes estudados foram xanteno (Eritrosina), trifenilmetanos (Azul Brilhante), azos (vermelho sólido E, Escarlate GN, Ponceau 4R, Vermelho 40, Amarelo Crepúsculo, Laranja GGN e Amarelo Tartrazina) e indigóides (Azul Indigotina). O estudo concluiu que todos os corantes estudados inibiram a respiração de mitocôndrias isoladas de fígado e rim de ratos. [VALIM, 1989].

Pesquisas realizadas em 486 crianças hiperativas, entre 7 e 13 anos, demonstraram que 60% reportavam problemas de aumento da hiperatividade quando do consumo de alimentos e bebidas coloridos artificialmente. Em contraste, de 172 crianças usadas como controle apenas 12% apresentavam problemas associados a corantes artificiais. A hiperatividade das crianças pode estar associada à diminuição de Zn e Fe no plasma sanguíneo e conseqüente aumento destes na urina, quando em comparação com as crianças controle [PRADO, et al, 2007].

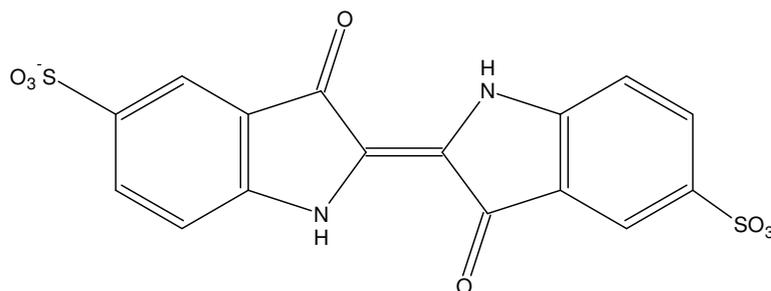
Do consumo de gelatina, refresco em pó e refrigerante pelas crianças atendidas no Ambulatório Pediátrico do Hospital Universitário Gafrée Guinle no Rio de Janeiro observou-se que 70% delas ingeriram mais de um alimento colorido artificialmente no mês de estudo e que a gelatina foi o mais citado e que apenas 7% da população não

apresenta o hábito de consumir os alimentos pesquisados. Constatou-se que a maioria das crianças iniciou o consumo dos três produtos em estudo antes dos 2 anos de idade, sendo que o pó para gelatina foi introduzido até 1 ano em 95% dos casos. Este dado é preocupante, uma vez que a IDA estabelecida pela JECFA não pode ser aplicada para crianças com idade inferior a 12 meses devido à adaptação do metabolismo e ao fato de que se preconiza a alimentação somente por meio do aleitamento materno. Por isso, é proibida a adição de aditivos às fórmulas infantis, mas como se percebe produtos coloridos artificialmente, que não estão sujeitos à referida normatização, são também consumidos por essas crianças [SCHUMANN, et al, 2008].

### **1.5.1 Corante Índigo Carmim**

O Índigo Carmim, ou azul indigotina como é mais comumente conhecido, é um dos corantes mais utilizados na indústria alimentícia. Foi obtido sinteticamente em 1880 e é derivado do índigo usado na indústria têxtil na forma pouco solúvel. O corante Índigo Carmim (IC) é classificado como um corante do tipo ácido e possui absorvância máxima em 610 nm. A presença dos grupos sulfonas como substituintes ionizáveis propicia a sua solubilidade em água, ao contrário do índigo usado amplamente na indústria têxtil, que é insolúvel em água. Os grupos sulfônicos são usados quase exclusivamente para este propósito e pelo fato de serem eletrólitos fortes e além do mais, quase completamente dissociados em toda faixa de pH ácido em soluções aquosas [ZOLLINGER, 1991]. A indigotina é solúvel em água, pouco solúvel em etanol e insolúvel na maior parte dos solventes orgânicos, apresenta-se sensível a luz e muito sensível a agentes oxidantes [PRADO, et al, 2007].

O corante Índigo Carmim (**Figura 8**) é assim denominado devido a ocorrência do grupo cromóforo índigo. É um derivado de glicosídeos incolores da forma enólica indoxil. O sistema responsável pela cor é o arranjo transversal de dois elétrons doadores (N) e dois elétrons receptores (C=O) na dupla ligação C=C. Seu ponto de fusão é alto (390 -392 °C) [ZOLLINGER, 1991].



**Figura 8:** Estrutura molecular do corante Índigo Carmim.

Ele é sintetizado a partir da tinta do alcatrão de carvão e possui coloração azul escuro. Também é utilizado como agente de diagnóstico (usado para testar se os rins estão em funcionamento normal, eliminando urina azul após a injeção intravenosa) e indicador ácido-base. É facilmente encontrado em cereais, aperitivos, confeitos, cereja em calda, coberturas, sobremesas, lácteos aromatizados, massas, molhos, queijos, recheios, revestimentos, refrescos e refrigerantes, sucos de frutas, xaropes para refrescos. Possui índice diário aceitável de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  por peso corpóreo.

Algumas contradições ainda existem a respeito da sua atividade mutagênica, entretanto não se observa potencial carcinogênico para este corante alimentício na literatura. Alguns trabalhos, no entanto, têm apontado que estes corantes e seus metabólitos são mutagênicos [YAMADA, et al, 1988.; ANTUNES, et al, 2000.].

Os métodos convencionais para tratamento de efluentes contendo índigo carmim tem se baseado em métodos de adsorção [MITTAL, et al, 2006], que promovem apenas a transferência de massa, porém não são eficientes para degradação do corante que é apenas transferido de fase.

A degradação de índigo carmim é freqüentemente estudada por processos oxidativos avançados, tais como reações de Fenton e tipo Fenton, nas quais se observa que sua descoloração é rápida, mas a respectiva mineralização é baixa devido à formação de vários intermediários [FENG, et al, 2006.; FLOX, et al, 2006.]. Métodos fotoquímicos [GALINDO, et al, 2001] e fotólise em meio de peróxido ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) [ALEBOYEH, et al, 2005] também são aplicados na degradação do índigo carmim, no entanto, mais uma vez não se observa a mineralização do corante.

É válido ressaltar que, majoritariamente, a fotocatalise é aplicada na degradação do índigo carmim, porém em alguns casos não se observa mineralização do corante, sendo que a redução da carga orgânica é um fator fundamental para o descarte de

efluentes contaminados [VAUTIER, et al, 2001.; BARKA, et al, 2008.]. Nenhum estudo de fotoeletrocatalise tem sido reportado na literatura.

Estes corantes alimentícios são determinados majoritariamente por métodos cromatográficos com limites de detecção da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  [MINIOTI, et al, 2007] e também  $\text{mg L}^{-1}$  [TRIPATHI, et al, 2004]. Assim como através de métodos voltamétricos, como a voltametria de redissolução catódica com limites de detecção entre  $5 \cdot 10^{-9}$  a  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , neste caso somente para o índigo carmim [KAPOR, et al, 2001].

Métodos espectrofotométricos [QUEIJA, et al, 2001.] podem ser aplicados na quantificação de corantes artificiais, entretanto necessitam de etapas de pré-tratamento como a extração dos corantes das matrizes alimentícias, seguidas de etapas de limpeza para a retirada de prováveis interferentes (açúcares, ácidos, corantes naturais, etc.), e por fim a separação por técnicas analíticas, com posterior identificação e quantificação dos corantes artificiais. Determinações baseadas em análises computacionais e cálculos por regressão linear são essenciais para a separação dos corantes, que apresentam alta sobreposição de seus espectros [TAKAHASHI, et al, 1988.].

A técnica mais utilizada na determinação de corantes alimentícios é a cromatografia. Cromatografias em papel e por camada delgada [SINGH, 1982.] são empregadas em menor escala, pois seus resultados nem sempre são satisfatórios. Ao contrario, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tem apresentado resultados bastante satisfatórios, graças ao seu alto poder de separação, grande capacidade de detectar limites muito baixos (1 a 5 ppm), com valores de recuperação na ordem de 95%, em tempos curtos de análise quando comparados a outras técnicas. Entretanto, poucos sistemas foram desenvolvidos para a separação simultânea de todos os corantes permitidos pela Legislação Brasileira.

Outra técnica que está sendo utilizada é a eletroforese capilar (EC) uma alternativa bastante satisfatória para a determinação desses compostos [JAGER, et al, 2001.] devido a algumas vantagens como maior versatilidade, simplicidade, menores custos, maior durabilidade da coluna, menores tempo de análise, volume de amostra, ou seja, menor custo final de análise que as demais técnicas usualmente empregadas. [PRADO, et al, 2003].

### **1.5.2 Impactos Ambientais**

A deterioração dos recursos hídricos é uma das maiores preocupações da sociedade moderna. Dentre os principais responsáveis pela diminuição sistemática na qualidade dos sistemas aquáticos, destacam-se os compostos orgânicos persistentes presentes em efluentes industriais. Nesta classe de compostos orgânicos poluentes destacam-se os corantes sintéticos principalmente pelo grande impacto ambiental provocado por eles, alta toxicidade, baixa fixação a fibra, tendência a bioacumulação e pela grande quantidade em que são gerados pelos mais diversos setores industriais.

Infelizmente, não é possível afirmar a quantidade exata de corantes produzidas no mundo. É estimado que cerca de 10.000 toneladas seja produzida anualmente e que 1-2% é perdido em sua produção e 1-10% durante seu uso. No entanto, esses valores variam de acordo com as diferentes classes de corantes. Devido à produção em larga escala e extensas aplicações, corantes sintéticos tem causado considerável impacto ambiental além de oferecerem sérios riscos à saúde humana. Os corantes sintéticos são um grande desafio aos cientistas devido a crescente preocupação com o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis [FORGACSA, et al, 2004].

Vários são os tipos de corantes existentes e cada classe de corante possui características e comportamento distintos. Grande parte dos corantes sintéticos que são utilizados pelas indústrias exibe atividades biológicas variadas o que prova que nosso conhecimento é limitado em relação ao seu comportamento no meio ambiente e danos a saúde.

Outro problema é que este tipo de resíduo industrial não apresenta somente um problema estético, mas também apresenta uma alta complexidade de carga orgânica, o que pode acarretar graves problemas ambientais e toxicológicos. Além da deterioração estética dos corpos de água, os corantes também causam dano à flora e à fauna do meio ambiente e a população humana. Recentemente, diversos estudos sobre a toxicidade, risco dos corantes produzidos e o impacto desses rejeitos na qualidade da água e ecossistemas aquáticos têm merecido destaque. Alguns dos efeitos mais preocupantes têm sido os problemas relacionados às etapas de bio- transformação que catalisados por enzimas específicas podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas. [ZOLLINGER, 1991]

Como conseqüência, o tratamento de efluentes contaminados por corantes tem sido um problema econômico de grande importância para o setor, uma grande fonte de contaminação dos efluentes aquáticos e um grande problema para os órgãos de fiscalização que se depara com métodos poucos eficientes para identificação, determinação e remoção e/ou degradação desses rejeitos.

### **1.5.3 Métodos de tratamento de efluentes da indústria alimentícia**

O estudo dos métodos de tratamento de efluentes provenientes das indústrias alimentícias é feito geralmente por técnicas convencionais de precipitação, coagulação; além de também utilizar processos físicos de adsorção em sílica gel e carbono ativado [ROBINSON, et al, 2001]. Além disso, nas técnicas de coagulação e precipitação há a adição de contaminantes indesejáveis contribuindo para um tratamento muitas vezes dispendiosos e ineficiente. Outros métodos baseados em técnicas de ozonização [GUZEL-SEYDIM, et al, 2004], biodegradação [SIRIANUNTAPIBOON, et al, 2006.; FILLAUDEAU, et al, 2006.], processos eletroquímicos [DROGUI, et al, 2007.] e processos baseados em membranas [HAFEZ, et al, 2007.; KATAYON, et al, 2004.] tem também sido utilizados, embora na maioria das vezes não ofereça uma solução viável em termos de remoção da carga orgânica bem como de viabilidade econômica e ambiental.

A literatura também apresenta o uso da técnica de fotocatalise para degradação do corante alimentício. Neste caso, se observou que a utilização de  $TiO_2$  como fotocatalisador apresenta-se como um bom método de descoloração e mineralização de soluções contendo corante, devido á geração de radicais hidroxila quando irradiados por luz ultravioleta [HERRMANN, 1999].

O uso de processos biológicos, como lodo ativado tem apresentado boa remoção da cor, mas não destrói o resíduo promovendo apenas a transferência de fase do poluente e não sua real destruição [ROBINSON, et al, 2001]. Em adição este lodo em muitos casos é descartado em aterros podendo contaminar lençóis freáticos, rios e lagos pelo carregamento através das chuvas.

Considerando também que a maioria dos corantes comerciais são hoje misturas de outros corantes e outros aditivos como surfactantes, dispersantes, sais, diluentes inorgânicos e impurezas provenientes do processo de síntese do corante estas técnicas

podem apresentar-se ineficientes uma vez que, por exemplo, esses processos de coagulação são mais efetivos para corantes insolúveis e não são adaptáveis aos corantes alimentícios.

Devido á diversidade das propriedades dos vários tipos de corantes, fórmula estrutural, aditivos químicos presentes no efluente e outras particularidades, observa-se uma limitação na aplicação dos métodos de tratamento. Cada tipo de técnica tem se mostrado eficiente para um determinado tipo de corante ou situações do efluente. Por exemplo, alguns corantes não apresentam susceptibilidade ao ataque de microorganismos em tratamento aeróbio e anaeróbio convencional, demonstrando maior rendimento de degradação para sistemas mediados enzimaticamente, por bactérias ou fungos.

O uso de métodos como a ozonização pode apresentar apenas oxidação parcial, alto custo e periculosidade. Os processos fotoquímicos têm sido bastante explorados para acelerar a degradação de corantes. Contudo, deve-se ressaltar o fato de que a maioria pode ser ineficiente para degradação de alguns corantes sintéticos, que em princípio são desenhados para ter alta estabilidade quanto à luz visível ou ultravioleta, paralelamente a alta recombinação entre lacunas/elétrons gerados no semicondutor que pode limitar drasticamente a eficiência do método.

Outra alternativa que vem ganhando destaque na literatura é o acoplamento de métodos de tratamento de efluentes no intuito de aumentar a eficiência do método. Este acoplamento é uma das tendências futuras no sucesso do tratamento deste tipo de efluente [MA, et al, 2009; MANDAL, et al, 2010; LAFI, et al, 2006; MARTÍN, et al, 2009; SCIALDONE, et al, 2010].

Por isso, inúmeros métodos têm sido desenvolvidos no intuito de remover essas substâncias de águas e efluentes diminuindo seu impacto ambiental. As tecnologias envolvem adsorção em matrizes orgânicas e inorgânicas, degradação fotocatalítica e/ou processos oxidativos, decomposição microbiológica ou enzimática entre outras [FORGACS, et al, 2004]. No entanto, processos físicos, químicos e físico-químicos promovem apenas a transferência de fase do poluente e não sua completa degradação. A oxidação química tem sido bastante efetiva, mas fortemente dependente do tipo de oxidante.

#### **1.5.4 Métodos de tratamento de corantes empregando $TiO_2$**

O desafio em melhorar o desempenho de eletrodos baseados em  $TiO_2$  para aplicação em fotoeletrocatalise tem sido constante. Apesar dos resultados na degradação de compostos orgânicos por oxidação fotoeletrocatalítica serem bastante promissores, é muito raro encontrar trabalhos na literatura que consigam promover tanto a degradação quanto a mineralização de poluentes orgânicos persistente como os corantes sintéticos.

A busca por novos tipos de semicondutores é baseada em mudanças na composição do filme que pode ser feita de várias maneiras, tais como dopagem, revestimento metálico, sensibilização de superfície e mudança nos aspectos estruturais morfológicos. Essas modificações morfológicas são extremamente importantes em termos de mudanças na área de superfície específica, características da superfície e dimensões das partículas. Quaisquer melhorias nestas características vão conduzir a melhorias no desempenho fotoeletrodo [CARP, et al, 2004].

Com base nisto, o estudo das características da superfície do eletrodo é crucial para a compreensão do desempenho fotoeletrocatalítico.

A maioria dos eletrodos semicondutores de  $Ti/TiO_2$  consiste em uma chapa de  $Ti$  recoberta por  $TiO_2$  preparado pelo método sol-gel. O eletrodo forma uma superfície nanoestruturada com filmes finos quando calcinados a  $450^\circ C$  com alta concentração da forma anatase que apresenta alta fotoatividade e bons resultados na eficiência fotoeletrocatalítica [PASCHOAL, et al, 2008.; BRUNELLI, et al, 2009.]. Com esse propósito, a literatura tem relatado a utilização de fotoanodos de  $Ti/TiO_2$  na forma de material nanoporoso e nanoparticulado.

Os eletrodos nanoporosos preparados pelo método sol-gel convencional têm sido investigados na degradação de corantes e tem apresentado boa cinética de degradação e eficácia tanto na remoção da coloração de diversas classes de corantes quanto na mineralização. Paschoal, F.M.M. et al 2008 [PASCHOAL, 2008.], estudaram a descoloração tanto do corante quanto do surfactante utilizados na indústria de couros e obtiveram ótimos resultados na fotodegradação e mineralização de ambas as substâncias após 90 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico utilizando filmes finos de  $Ti/TiO_2$  nanoporoso como fotoanodos. Carneiro, P.A. et al 2004 [CARNEIRO, et al, 2004], estudaram a fotodegradação do corante têxtil laranja reativo 16 utilizando eletrodos nanoporosos de  $Ti/TiO_2$  preparados pelo método sol-gel e após 20 minutos de

fotoelectrocatalise obtiveram total descoloração e ao redor de 60% de mineralização do corante. Osugi, M.E. et al 2005 [OSUGI, et al, 2005.], avaliaram a aplicação de métodos acoplados, eletrólise seguida de oxidação fotoelectrocatalítica, na degradação do corante reativo metaloftalocianina, na presença de eletrodos nanoporosos de titânio aplicando potencial constante e obtiveram excelentes resultados: 100% de remoção da cor, 95% remoção de COT e 70% de remoção de cobre (presente na molécula de corante). Zanoni, M.V.B. et al 2003 [ZANONI, et al, 2003.], estudaram a fotodegradação do corante reativo remazol laranja brilhante 3R sob irradiação UV e conseguiram uma rápida e completa descoloração e 70% de mineralização após de três horas de fotoelectrocatalise, comprovando assim, que a utilização de filmes finos de Ti/TiO<sub>2</sub> nanoporosos é uma boa alternativa no tratamento deste tipo de substância. Osugi, M.E. et al 2006 [OUSGI, et al, 2006.], estudaram o comportamento do corante têxtil remazol azul turquesa quando submetido à oxidação fotoelectrocatalítica utilizando eletrodos nanoporosos de titânio conseguindo, mais uma vez, completa remoção da coloração e 80% de remoção da carga orgânica, bem como remoção de cobre. Oliveira, F.H. et al 2007 [OLIVEIRA, et al, 2007.], estudaram o desempenho de eletrodos nanoporosos de TiO<sub>2</sub> dopados com Sr e Ir na geração de cloro ativo e posterior fotodegradação do corante vermelho ácido 29 e notificaram que o método foi bastante eficiente, conseguindo remover 100% da cor e atingindo 70% de mineralização. Entretanto, em todos os métodos não se observa eficiência de 100% de mineralização, indicando que embora em pequenas quantidades outros sub-produtos gerados podem estar presentes. Andronic e Duta utilizaram eletrodos nanoporosos de TiO<sub>2</sub> com alto teor de anatásio na degradação fotocatalítica do corante Methyl Orange e bons resultados foram obtidos com constante de velocidade de degradação da ordem de 10<sup>4</sup> min<sup>-1</sup> [ANDRONIC, et al, 2007]. Gracien et al estudaram a degradação fotocatalítica de Acid Red G sob fotoanodos de TiO<sub>2</sub> nanoporosos com e sem dopagem e atingiram índices de remoção de COD máximos de 75% após duas horas de tratamento [GRACIEN, et al, 2007]. Yang et al avaliaram a degradação de uma série de corantes, dentre eles Congo Red, Ponceau G e Methylene Blue através da fotocatalise heterogênea sob irradiação solar utilizando TiO<sub>2</sub> na forma nanoporosa como uma alternativa no tratamento de efluentes. Bons índices de descoloração foram obtidos para a maioria dos corantes estudados [YANG, et al, 2005]. A degradação fotocatalítica de corantes têxteis azo foi analisada por Suárez-Parra pela utilização de eletrodos de TiO<sub>2</sub>. Bons resultados foram obtidos

tanto na remoção da coloração quanto na remoção de carbono orgânico total [SUÁREZ-PARRA, et al, 2003].

As propriedades físicas dos filmes de  $\text{TiO}_2$  tais como tamanho de partícula [ZHANG, et al, 1998.; JANG, et al, 2001.], estrutura cristalina [BICKLEY, et al, 1991.; LINSEBIGLER, et al, 1995.; WATSON, et al, 2003.; LEE, et al, 2003.; SCLAFANI, et al, 1996.; HABIBI, et al, 2005.], composição da fase [JANG, et al, 2001.; BICKLEY, et al, 1991.; LINSEBIGLER, et al, 1995.; WATSON, et al, 2003.; LEE, et al, 2003.; SCLAFANI, et al, 1996.; HABIBI, et al, 2005.] e área superficial [OHTANI, et al, 1992.; DAGAN, et al, 2006.] são de extrema importância na atividade fotocatalítica. Na verdade, as propriedades superficiais são de suma importância em materiais nanoestruturados, pois quanto maior for a razão do volume superficial, maior será a superfície ativa do semiconductor. Com o controle da morfologia da partícula e da química superficial a taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna diminui. Tal controle associado à otimização da adsorção superficial [GHAMSARI, et al, 2008] poderiam ser os principais fatores responsáveis pelo sucesso do processo fotoeletrocatalítico.

Para este fim, a literatura tem descrito o uso de eletrodos nanoparticulados como método alternativo para confecção de eletrodos a partir de sol-gel com hidrólise em meio alcoólico em que as partículas apresentam tamanho muito reduzido. Jang, H. D. et al [JANG, et al, 2001], estudaram o efeito do tamanho da partícula e a fração de massa de  $\text{TiO}_2$  na degradação de azul de metileno por fotocatalise utilizando luz negra e foi concluído que a melhora na fotodegradação é diretamente proporcional à fração de massa anatase obtida na composição do  $\text{TiO}_2$ , a qual é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Reddy, K. M. et al [REDDY, et al, 2002], estudaram a influência do tamanho da partícula na band proibida das nanopartículas de dióxido de titânio, utilizando como precursor  $\text{TiCl}_4$ . Mais tarde, Kostedt, W. L. et al [KOSTEDT, et al, 2008], estudaram o efeito da temperatura de aquecimento e composição de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na degradação fotocatalítica do corante Procion Red MX-5B, percebendo que a performance fotodegradativa está ligada a três fatores principais como as energias de band gap; os potenciais de carga zero quase neutros que diminuem a repulsão eletrostática e a calcinação deste material que determina a cristalinidade e tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$ . Kaminski, R.C. et al [KAMINSKI, et al, 2005], conseguiram sintetizar suspensões coloidais modificadas com ácido para-toluenossulfônico e acetilacetona em isopropanol, controlando desta forma a porosidade

do titânio e também outros fatores como o tamanho reduzido das partículas e a temperatura de sinterização favorecendo desta maneira o crescimento cristalino e melhorando a densidade dos filmes finos. Ibhaddon, A.O. et al [IBHADON, et al, 2008], conseguiram melhorar a eficiência fotodegradativa do corante Methyl Orange através da dopagem com  $\text{RuO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  obtendo partículas de tamanho reduzido e com maior dureza, da mesma forma que Gombac, V. et al [GOMBAC, et al., 2007], conseguiram fotodegradar o mesmo corante utilizando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com boro e tal eficiência foi atribuída à proporção anatase/rutilo; ao menor tamanho das partículas e ao dopante obtendo assim uma maior área superficial.

Assim, a confecção de eletrodos recobertos por  $\text{TiO}_2$  com diferentes tamanhos de partículas poderia ser relevante para melhorar a eficiência dos processos fotoeletrocatalíticos de corantes e também para entender como o tamanho de partícula afeta a fotoatividade do eletrodo.

## **2 Objetivos**

O presente trabalho investiga a fotoatividade de dois tipos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> denominados nanoporoso e nanoparticulado. O nanoporoso foi obtido pelo método sol-gel a partir de tetraisopropóxido de titânio como precursor e hidrólise em meio aquoso e o nanoparticulado obtido a partir de tetraisopropóxido de titânio como precursor e hidrólise em meio alcoólico. Estes eletrodos foram caracterizados por difração de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e caracterizações voltamétricas, e posteriormente aplicados na oxidação fotoeletrocatalítica do corante alimentício Índigo Carmim, usado como modelo de poluente orgânico. O efeito de diversos parâmetros tais como: pH, densidade de corrente aplicada e eletrólito de suporte foi avaliado, bem como a cinética de descoloração utilizando métodos espectrofotométricos no UV-Vis, HPLC com detecção de arranjo de diodos e medidas de remoção de carbono orgânico total (COT).

### **3 Procedimento experimental**

#### **3.1 Fotoeletrocatalise**

##### **3.1.1 Modo de preparo de $TiO_2$ nanoporoso pelo método sol-gel**

Para obtenção do eletrodo nanoporoso, as suspensões foram preparadas pelo processo sol-gel utilizando-se tetraisopropóxido de titânio (Aldrich) que é adicionado a uma solução de ácido nítrico em água deionizada (Milli-Q) de tal modo que a razão molar segue a seguinte relação:  $Ti:H^+ :H_2O=1:0,5:200$ . O precipitado obtido é agitado continuamente até completa peptização, para obtenção de uma suspensão estável e então dialisada em água deionizada, pH em torno de 3,5, utilizando-se uma membrana de diálise Micropore (3500MW) [FRAGA, et al, 2009.; PASCHOAL, et al, 2008.; BRUNELLI, et al, 2009.].

##### **3.1.2 Modo de preparo de $TiO_2$ nanoparticulado pelo método sol-gel**

A preparação do eletrodo nanoparticulado foi realizada usando suspensões de sol-gel preparadas a partir do procedimento previamente descrito na literatura [KAMINSKI, et al, 2006]. Uma solução de acetilacetona (Acac) foi adicionada em isopropanol até atingir a razão molar  $Acac/Ti = 1,0$ . O tetra-isopropóxido de titânio [ $Ti(OPri)_4$ ] foi adicionado vagarosamente à mistura e mantida sob agitação à temperatura ambiente por 15 minutos. A hidrólise da mistura foi realizada pelo gotejamento de uma solução aquosa de ácido para-toluenossulfônico (PTSH). A solução final foi acidificada até pH 2,3 com ácido para-toluenossulfônico e em seguida mantida em refluxo durante 18 horas à  $60^\circ C$  sob agitação magnética. O frasco foi ajustado para a realização da etapa de secagem com  $CaCl_2$  para evitar exposição à umidade. As razões molares são  $PTSH/Ti = 0,2$  e  $H_2O/Ti = 4$  (v/v). [KAMINSKI, et al, 2006].

### **3.1.3 Modo de preparo dos filmes finos de Ti/TiO<sub>2</sub> na forma nanoporosa e nanoparticulada**

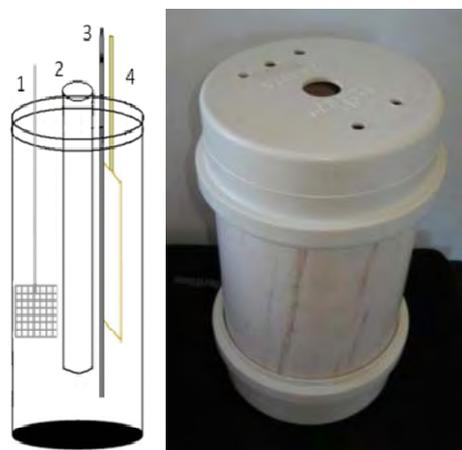
A preparação dos fotoeletrodos seguiu procedimento previamente descrito na literatura [MINIOTI, et al, 2007.; TRIPATHI, et al, 2004.]. Placas de titânio foram recobertas com filmes de dióxido de titânio a partir do sol-gel depositado por dip-coating. São utilizadas chapas de titânio metálico (Goodfellow Cambridge Ltda) de 0,5 mm de espessura e 25 cm<sup>2</sup> de área. Inicialmente os eletrodos são lavados com detergente e depois acetona, em banho de ultra-som marca MAXI CLEAN UNIQUE e modelo USC-700, durante 5 horas e, então, lavados com água deionizada, secos em estufa e calcinados a 450°C por três horas. O filme fino é depositado, imergindo o substrato na suspensão do semicondutor e retirando-o a uma velocidade constante de 100 mm min<sup>-1</sup>, controlada mecanicamente por uma polia da marca Protemp modelo micro 1000. Depois de seco a 100°C na estufa, o eletrodo foi calcinado a 450°C por três horas em forno da EDG Equipamentos modelo 3P-S, completando um ciclo. A taxa de aquecimento foi de 10°C min<sup>-1</sup> e o resfriamento foi feito à uma taxa de 5°C min<sup>-1</sup>. Quatro ciclos adicionais foram completados, todos em atmosfera normal, e o eletrodo será usado posteriormente [CARNEIRO, et al, 2004.; PASCHOAL, et al, 2008.; ZANONI, et al. 2003.]. A preparação de ambos os eletrodos seguiu este procedimento.

### **3.1.4 Caracterização dos semicondutores**

Os fotoeletrodos foram analisados por difração de raios x (DRX) obtidos em equipamento da marca Siemens modelo D5000 ( $\lambda = 1.541\text{Å}$ ) com ( $K\alpha\text{Cu}$ ) e passo de 0,05° por 1 segundo. A morfologia da superfície foi investigada por espectroscopia eletrônica de varredura (modelo JEOL JSM-T330A). Microscopia de força atômica (Digital Instruments –Veeco modelo MultiMode Nanoscope IIIa) foi também utilizada no estudo da morfologia em dois diferentes modos sendo eles modo de contato para investigar áreas maiores (N<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> probe da Veeco modelo NP) e tapping mode (silicon probe da Nanoworld modelo NCH) na investigação de menores áreas por possuir melhor resolução.

### 3.1.5 Célula Eletroquímica

Um fotoreator (**Figura 9**) foi construído usando um tubo cilíndrico de PVC (poli cloreto de vinila) por ser um material de baixo custo. As dimensões do reator foram: 23 cm de altura, fechado por duas tampas de 16 cm de largura com capacidade de 2,0 L. Um sistema de apenas dois eletrodos foi adotado por ser um modo mais simples para aplicação industrial, pois a aplicação de uma densidade de corrente constante necessita apenas dos eletrodos de trabalho e auxiliar. A célula é constituída de apenas um compartimento em que foram inseridos o eletrodo de trabalho de Ti/TiO<sub>2</sub> (nanoporoso e nanoparticulado), uma lâmpada germicida de 80W de potência, sem bulbo a qual foi inserida em tubo de quartzo. O contra-eletrodo utilizado foi uma rede de Pt de área 2,25 cm<sup>2</sup> e um borbulhador de ar comprimido.



**Figura 9:** Fotorreator desenvolvido, constituído por uma rede de Pt (1) como contra-eletrodo; (2) tubo de quartzo onde é colocada a lâmpada de vapor de mercúrio de 80W; (3) borbulhador de ar e (4) eletrodo de trabalho de Ti/TiO<sub>2</sub>.

### **3.1.6 Instrumentação**

Um Potenciostato/Galvanostato da marca AUTOLAB e modelo PGSTAT 302 foi utilizado nas medidas de fotoeletrocatalise a corrente controlada para os experimentos de influência da densidade de corrente e comparação entre métodos.

Medidas de pH foram realizadas em um pHmetro da marca Thermo Scientific Orion 3 Star, equipado com um eletrodo de vidro combinado da mesma marca, após prévia calibração com padrões adequados.

As amostras foram analisadas pela retirada de aliquotas de 3,0 mL em tempos pré-determinados antes (controle) e durante a fotoeletrocatalise.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-visível com arranjo linear de diodo da Hewlett Packard modelo 8453 interfaciado em um programa UV-visible Chemstation Software da Hewlett Packard modelo HP-845X. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

A mineralização da matéria orgânica durante o tratamento da amostra pelo processo fotoeletrocatalítico foi monitorada por análises de carbono orgânico total (COT) em um Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu TOC-VCPN.

As análises cromatográficas da solução do corante Índigo Carmim foram realizadas utilizando-se o cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) SHIMADZU modelo 10AVP equipado com detector de arranjo de diodos (DAD). A separação dos componentes foi realizada utilizando-se uma coluna Gemini (Phenomenex) C-18 com 25 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e sílica com diâmetro de 5,0  $\mu\text{m}$  com porosidade de 100 Å. As condições cromatográficas utilizadas na análise do corante IC foram as seguintes: coluna C-18, detector DAD, razão de fluxo da fase móvel de 0,5 mL min<sup>-1</sup>, volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$ , composição da fase móvel 70:30 (v/v) tampão fosfato ( $3,0 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) : metanol, temperatura ambiente e comprimento de onda de 252 nm.

### **3.1.7 Procedimento e Soluções**

O eletrólito de suporte utilizado foi  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Synth)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em água deionizada com pH ajustado por soluções de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Soluções estoque do corante índigo carmim (Aldrich Chemical Comany) grau de pureza de 92% na concentração de 0,5% (m/v) foram preparadas pela dissolução direta da massa pesada em água deionizada. Após diluídas, a concentração é de 0,005% (m/v).

Nos experimentos de fotoeletrocatalise sob densidade de corrente controlada, utilizou-se 1000 mL de solução do corante IC na concentração de 0,005% (m/v) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sob contínuo borbulhamento de ar comprimido.

As medidas de fotocorrente foram realizadas usando o técnica de voltametria de varredura linear, sob varredura de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , no intervalo de -550 a + 1000 mV.

Os valores de corrente aplicada (I/mA) durante os experimentos de fotoeletrocatalise foram convertidos em valores de densidade de corrente (J) aplicada de acordo com a seguinte equação:  $J = (I \text{ (mA)} / 2A(\text{cm}^2))$ .

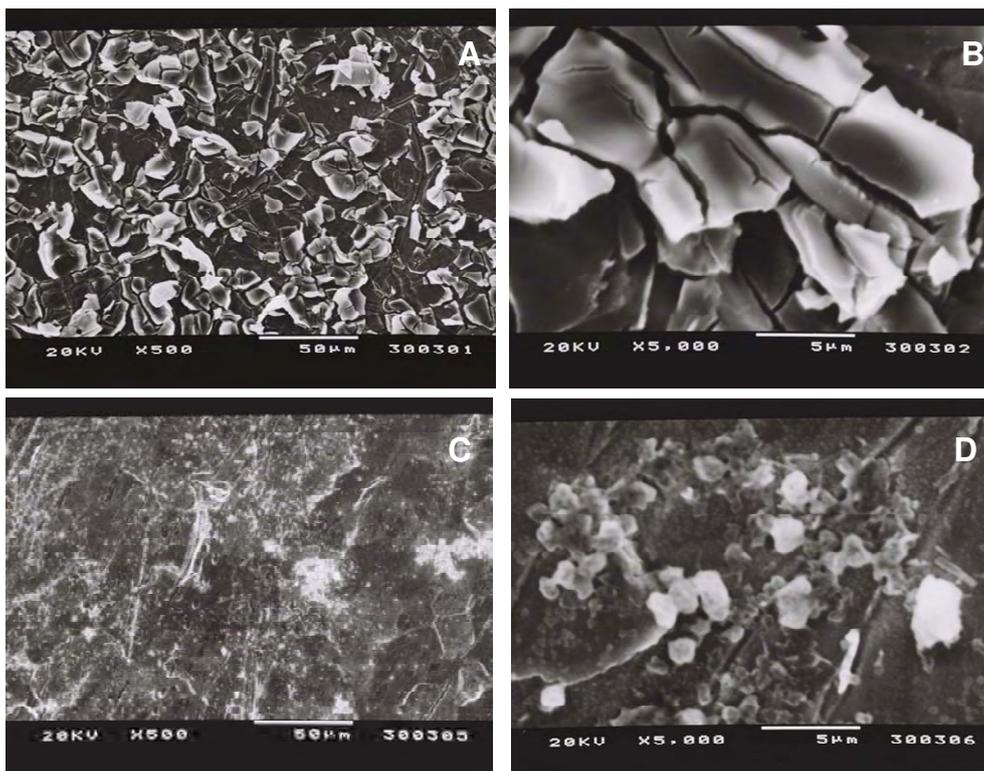
## **4 Resultados e Discussão**

### **4.1 Caracterização dos fotoanodos de Ti/TiO<sub>2</sub> nanoporoso e nanoparticulado**

A porosidade do eletrólito polimérico entre as partículas do óxido semicondutor depende da porosidade do eletrodo [NONÔ, 2005]. Deste modo, a porosidade da superfície dos fotoanodos de Ti/TiO<sub>2</sub> preparados pelo método sol-gel usando tetraisopropóxido de titânio (Ti(OProp)<sub>4</sub>) como precursor foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) [TRAPALIS, et al, 2009]. A diferença entre os dois materiais é a etapa de hidrólise do precursor no preparo do sol-gel que realizada em meio aquoso, foi designada por nanoporoso e em meio alcoólico designada por nanoparticulado. Após deposição do TiO<sub>2</sub> e calcinação a 450°C, os fotoeletrodos foram então analisados por MEV.

A **Figura 10** apresenta imagens de microscopia de varredura eletrônica (MEV) dos dois eletrodos de filmes finos de TiO<sub>2</sub> depositados pelo método dip-coating usando os dois modos de preparação sob velocidade constante de 100 mm min<sup>-1</sup>.

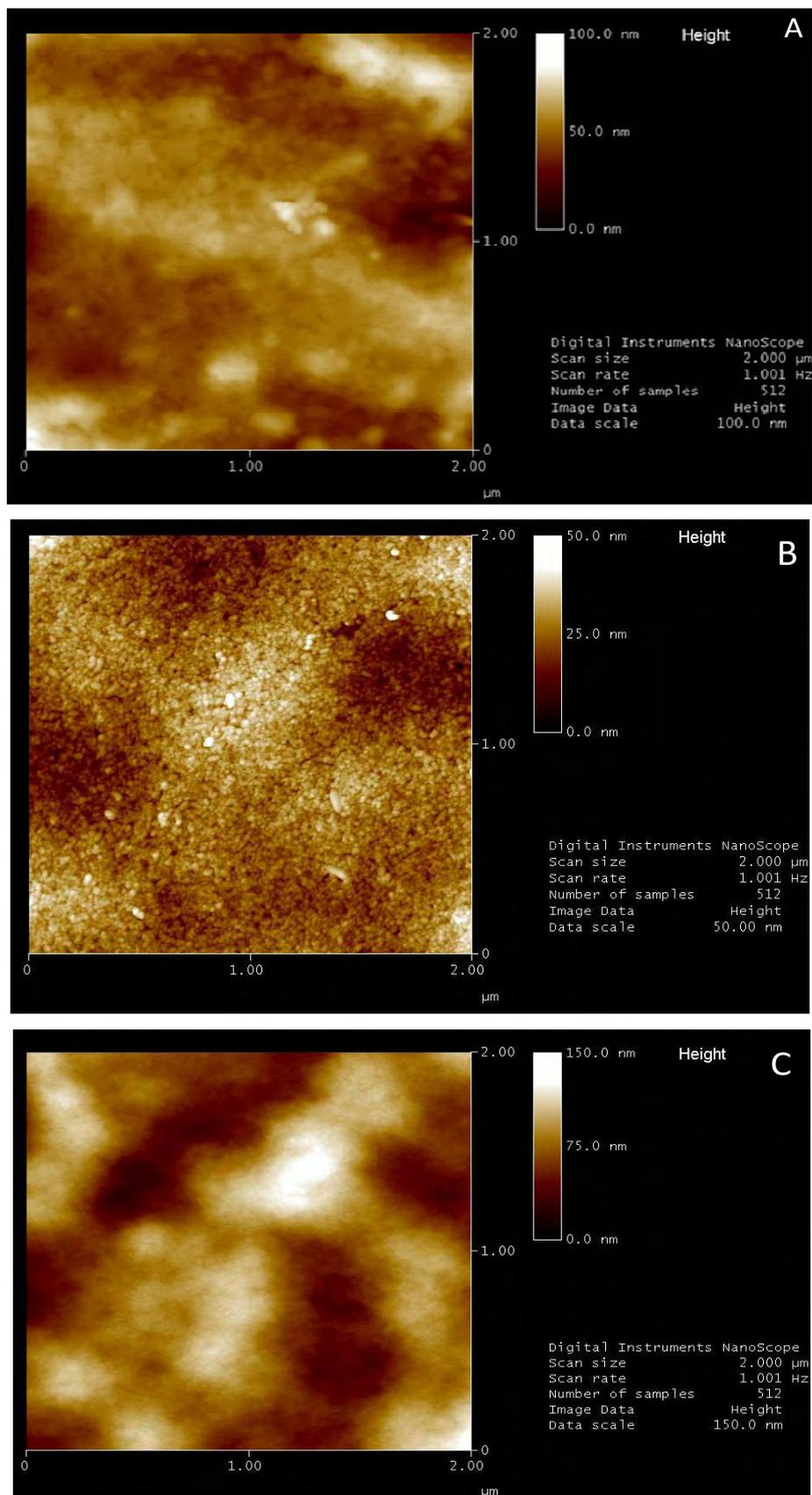
Os eletrodos possuem alta homogeneidade e morfologias completamente distintas. Pequenos aglomerados de cristais de titânio são facilmente observados no eletrodo nanoparticulado (C e D), enquanto que o filme nanoporoso (A e B) apresenta um aspecto quebradiço (barro rachado) impossibilitando a visualização dos cristais em sua superfície.



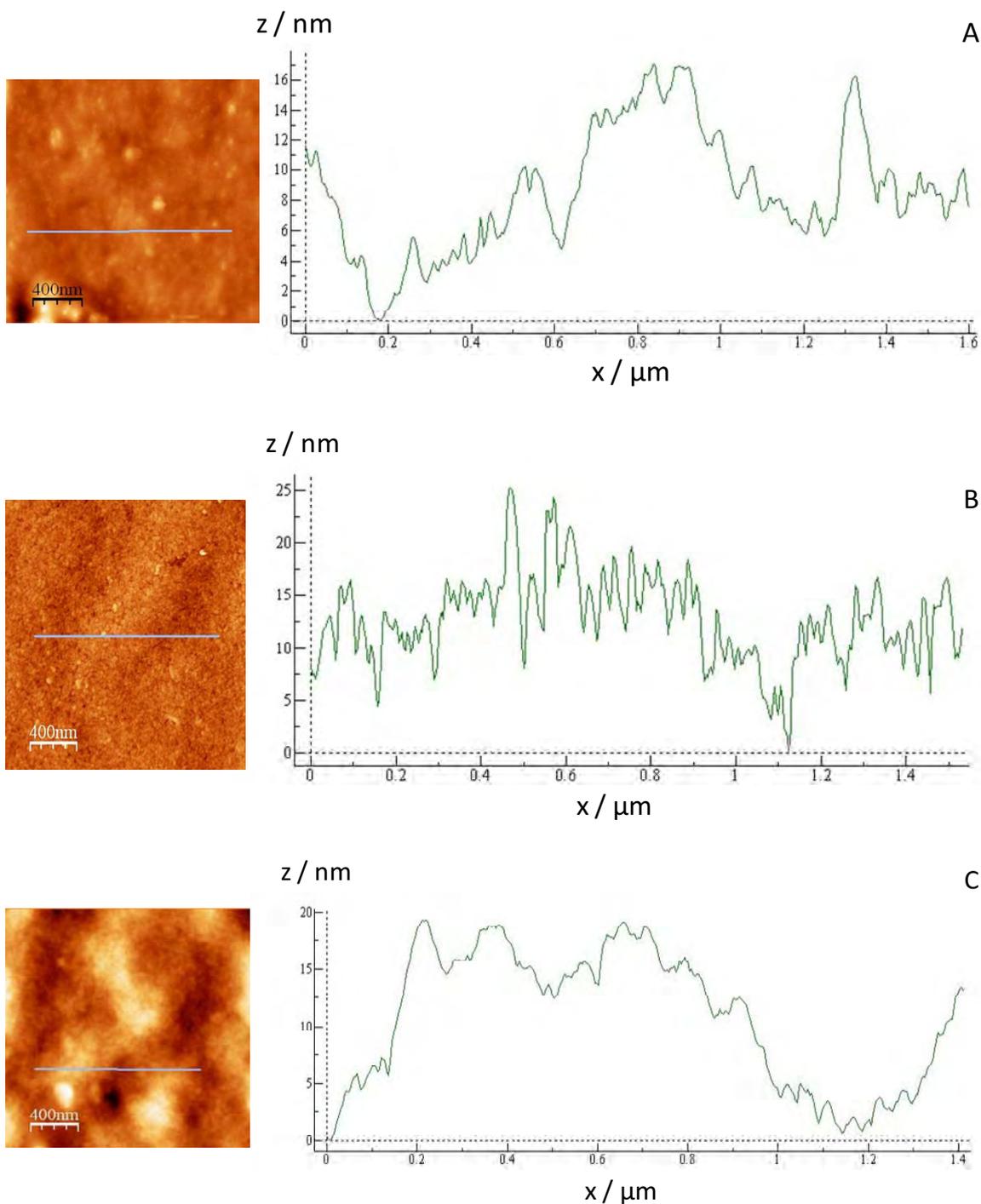
**Figura 10:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para o eletrodo nanoporoso (A e B) e nanoparticulado (C e D) em diferentes magnitudes (500x and 5000x).

Isso é confirmado pela análise de AFM, **Figura 11**, a partir das imagens da topografia 3D dos filmes finos de  $\text{TiO}_2$  obtidos. Exceto para a amostra de titânio metálico, cuja superfície não foi preenchida por nenhum filme de  $\text{TiO}_2$ , a superfície dos filmes tratados a  $450^\circ\text{C}$  possuem características nanoestruturais próprias como alta densidade de grãos em dimensões nanométricas.

A análise dos grãos (**Figura 11**) dos materiais nanoporoso (A), nanoparticulado (B) e titânio metálico (C) realizadas em uma área de  $2 \times 2 \mu\text{m}$  usando modo de contato intermitente (tapping mode) indica que ambos os filmes nanoestruturados possuem geometria homogênea e arranjo compacto. Este comportamento pode ser melhor compreendido pela análise do perfil de distribuição das nanopartículas para o substrato e os materiais nanoporoso e nanoparticulado (**Figura 12**).

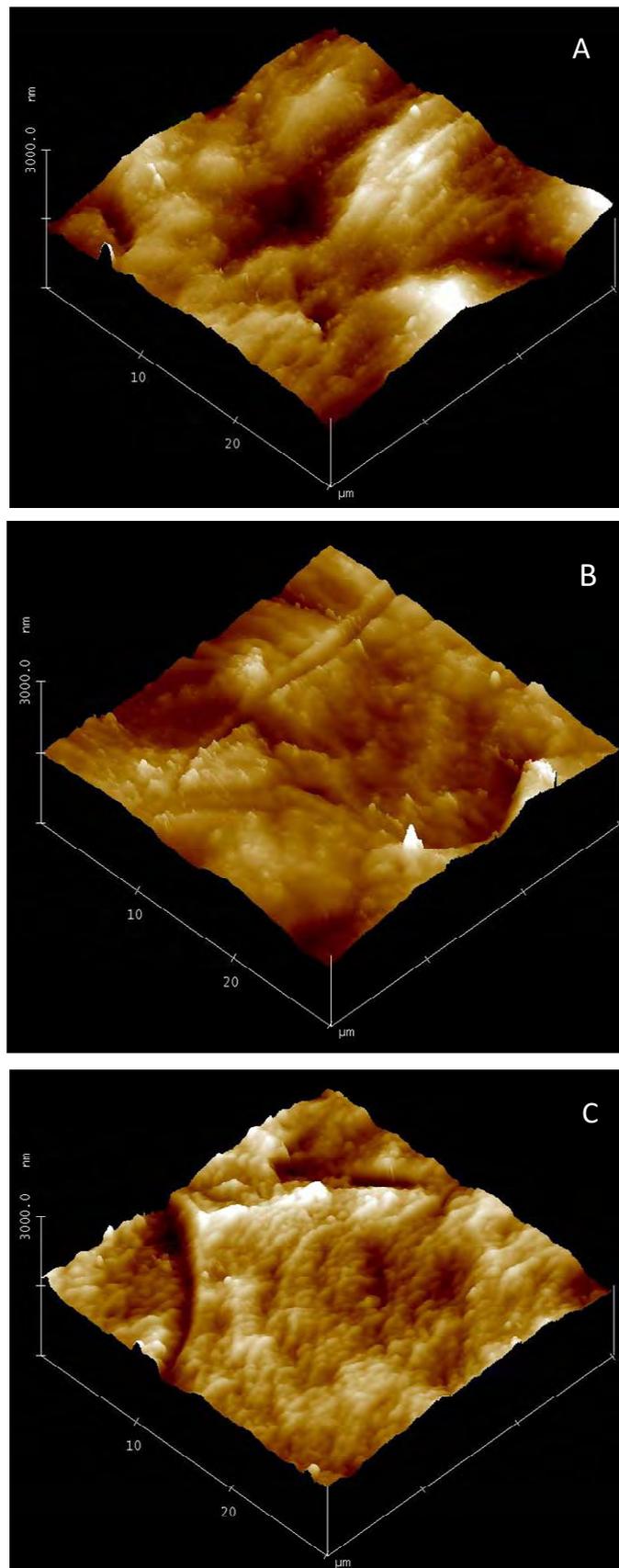


**Figura 11:** Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos semicondutores na forma de materiais Ti metálico (A) nanoporoso (B) e nanoparticulado (C) respectivamente. Área do scan 2,0 x 2,0  $\mu\text{m}$ .



**Figura 12:** Perfil das imagens de AFM para o substrato Ti (A), nanoporoso (B) e nanoparticulado (C).

Os perfis das imagens mostram a distribuição das nanopartículas ao longo da superfície do semiconductor mostrados à distância entre picos e vales, ou seja, a altura máxima das partículas é de aproximadamente 16 nm para o substrato de Ti, 25 nm para o material nanoporoso e 20 nm para o material nanoparticulado.

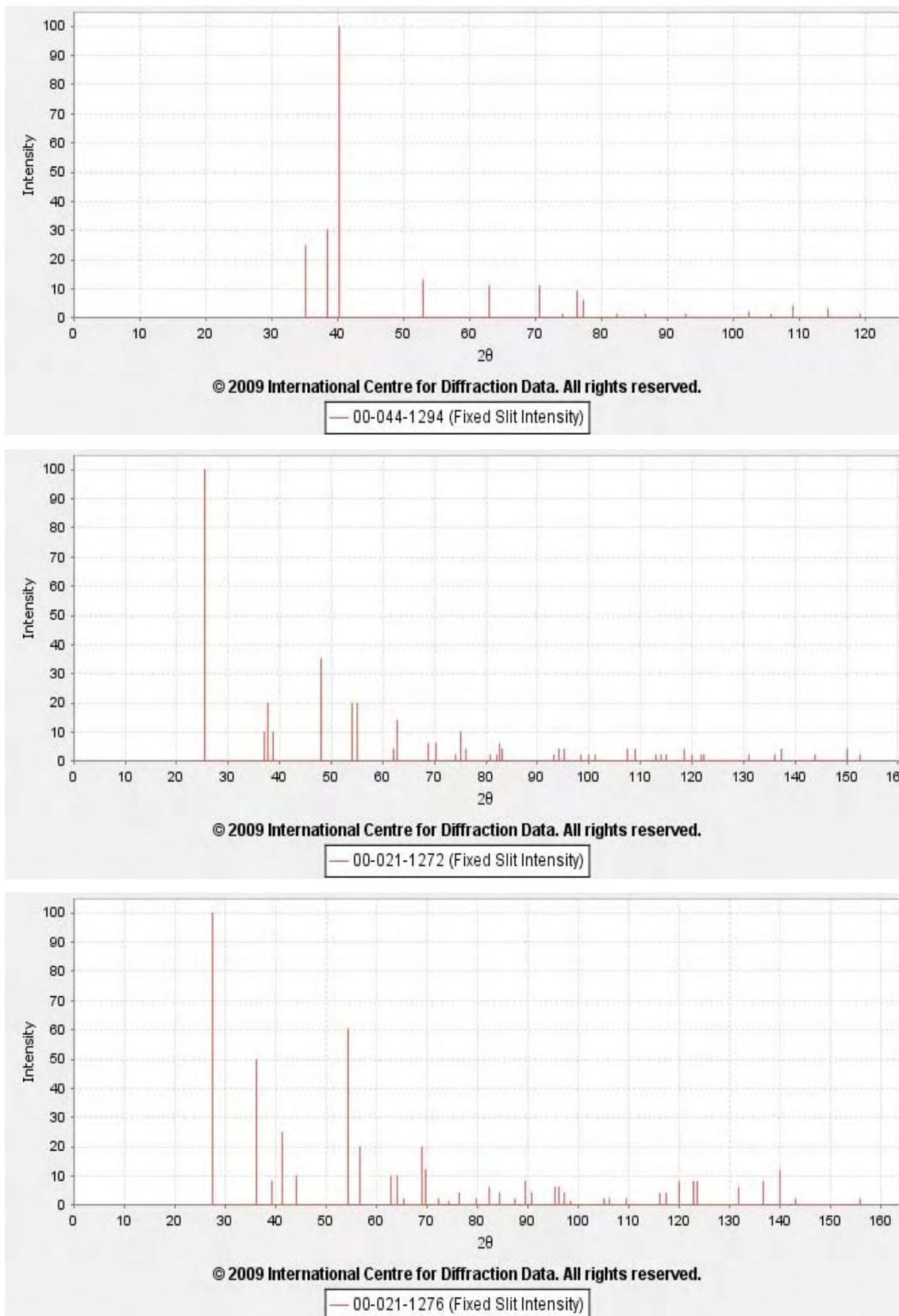


**Figura 13:** Imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos semicondutores na forma de materiais Ti metálico (A) nanoporoso (B) e nanoparticulado (C) respectivamente. Área do scan 30 x 30  $\mu\text{m}$ .

Os perfis topográficos (imagens 3D) do titânio metálico (substrato) (A), nanoporoso (B) e nanoparticulado (C) são mostrados na **Figura 13**. A análise foi realizada em uma escala de 30 x 30  $\mu\text{m}$  usando modo contato. Nota-se que ambos os filmes apresenta-se uniformemente dispersos e compactos sobre a superfície de Ti.

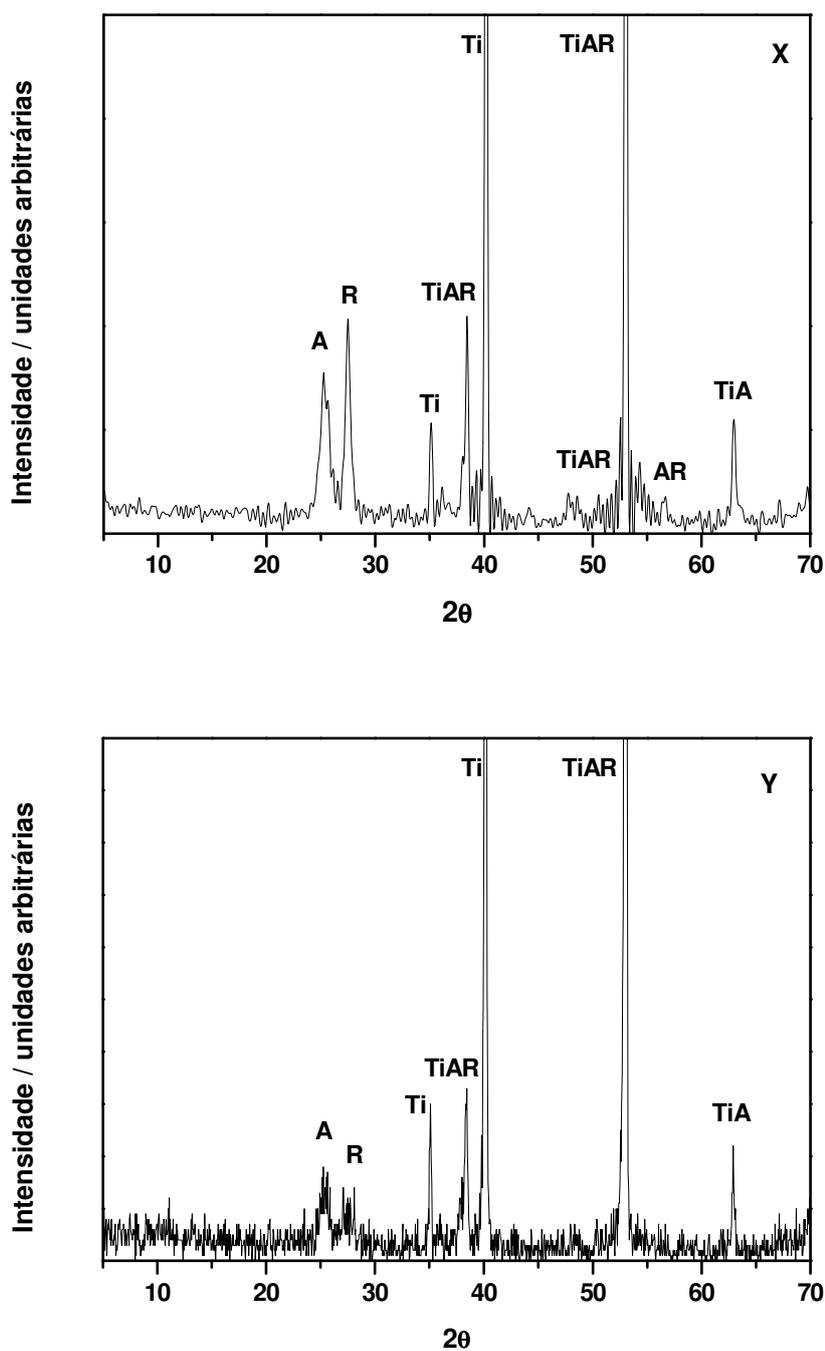
Para aplicação em fotocatalise, a fase anatase tem se mostrado mais relevante porque preserva mais sítios ativos superficiais (OH). Por sua vez, a atividade fotocatalítica depende da cristalinidade do  $\text{TiO}_2$ , de modo que o aumento da cristalinidade aumenta a atividade fotocatalítica. Portanto, materiais nanoestruturados com tamanho reduzido de cristalitos, grande área superficial e porosidade são adequados para estas aplicações [TRAPALIS, et al, 2009].

Como mencionado anteriormente, o titânio pode ser encontrado na natureza em três diferentes formas cristalográficas: anatásio, rutilo e brucita. Cada forma apresenta um difratograma característico que pode ser utilizado para sua identificação. Na **Figura 14** são representadas as fichas cristalográficas do Ti (ficha 00-044-1294), anatase (ficha 00-021-1271) e rutilo (ficha 00-021-1276), respectivamente segundo a base da PDF (Powder Diffraction File) da ICDD (International Centre for Diffraction Data).



**Figura 14:** Fichas cristalográficas do Ti (ficha 00-044-1294), anatase (ficha 00-021-1271) e rutilo (ficha 00-021-1276), respectivamente segundo a base da PDF (Powder Diffraction File).

A **Figura 15** mostra os difratogramas de Raios x obtidos para ambos os filmes finos de  $\text{TiO}_2$  suportados em titânio metálico. Todos os picos característicos da fase titânio metálico são mostrados e representados por Ti (ASTMPDF). Os picos observados em  $2\theta = 25$  e  $2\theta = 28$  podem ser atribuídos às fases anatásio (A) e rutilo (R), respectivamente, levando em consideração a tão conhecida convolução de picos representadas pelos símbolos mistos. Isso indica que ambos os eletrodos são formados por uma mistura alotrópica das fases do titânio. Considerando as intensidades relativas desses picos, pela interpretação da área abaixo dos picos, a proporção de cada fase pode ser calculada. Os resultados mostram que para o eletrodo nanoporoso (X) a proporção anatásio/rutilo é igual a 0,25 enquanto que para o eletrodo nanoparticulado (Y) esta proporção aumenta para quase 1,7. As siglas utilizadas definem as fases encontradas sendo Ti (Titânio substrato), A (anatásio), R (rutilo) e as siglas mistas representam picos que pertencem a mais de uma fase.



**Figura 15:** Difração de Raios x dos semicondutores calcinados a 450°C por 3h preparados pelo método sol-gel na forma de material nanoporoso (X) e nanoparticulado (Y). As siglas utilizadas definem as fases encontradas, Ti (Titânio substrato), A (anatásio), R (rutilo) e as siglas mistas representam picos que pertencem a mais de uma fase.

O tamanho médio de cristalitos, que representa o tamanho de um domínio cristalino presente na estrutura, foi também calculado para ambos os picos de cada eletrodo. Considerando que a largura desses picos é devida exclusivamente ao efeito de tamanho, o tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer (equação 24) [KLUG, 1974]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (24)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado pelo equipamento de difração de raios-X e  $\theta$  é o ângulo formado em relação à radiação incidente que se refere à posição do pico de interesse (eixo x), L é o diâmetro médio dos cristalitos,  $\beta$  é a largura do pico do difratograma relativo à meia altura na escala de  $2\theta$  em radianos e k é uma constante cujo valor é aproximadamente igual a unidade e ambos se relacionam a forma do cristalito e a maneira com que  $\beta$  e L são definidos.

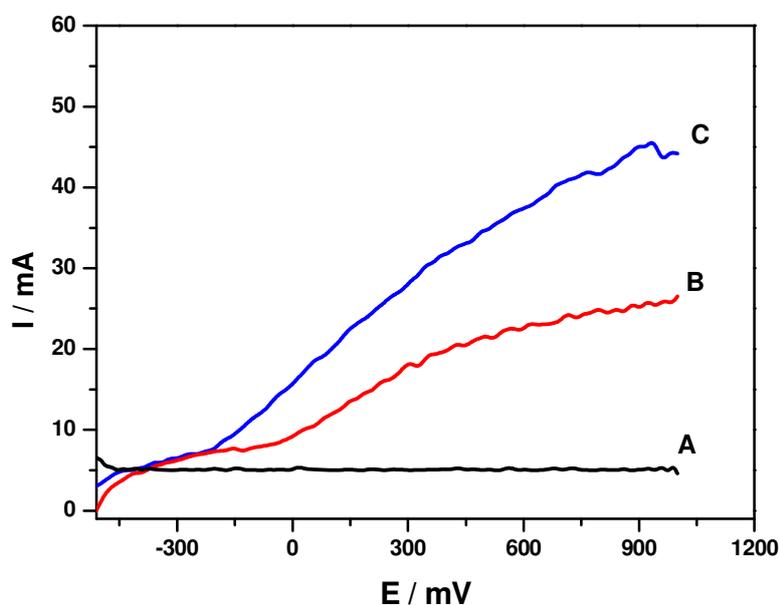
É possível perceber pela equação que o tamanho médio dos cristalitos é inversamente proporcional à largura à meia altura do pico. Os valores obtidos são 20 e 10 nm para os eletrodos nanoporoso e nanoparticulado, respectivamente.

#### **4.1.1 Caracterização Voltamétrica**

A fotoatividade dos eletrodos é diretamente proporcional à sua área específica, ou seja, quanto maior a área específica, maior a fotoatividade. Tal aumento da área específica ocorre principalmente pela redução do tamanho de partícula e pela melhora na eficiência de separação de cargas na superfície eletródica, conduzindo, dessa forma, a uma melhor eficiência fotodegradativa.

A fotoatividade de ambos os materiais de Ti/TiO<sub>2</sub> foi estudada por curvas de fotocorrente versus potencial sob irradiação UV em função do potencial aplicado e foram investigadas em solução aquosa de 1,0 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em pH 2,0 por varredura linear (LSV) com velocidade de 10 mV s<sup>-1</sup>. O eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) foi utilizado como eletrodo de referência. Voltamogramas típicos foram obtidos para ambos os eletrodos nanoporoso e nanoparticulado na ausência e presença de radiação UV que são mostrados na **Figura 16**. Na ausência de luz, observa-se que a fotocorrente é

negligenciável. No entanto, quando expostos à radiação UV, há um aumento significativo de fotocorrente para ambos os eletrodos acima de -300 mV, que indica que o eletrodo funciona como ânodo apenas na presença de radiação UV. Embora a área geométrica de ambos os eletrodos seja a mesma, observa-se que a fotocorrente para o eletrodo nanoparticulado é muito superior ao eletrodo nanoporoso. A geração de fotocorrente é típica de um semicondutor do tipo n funcionando como cátodo no escuro e como fotoanodo na presença de irradiação [BARD, 1970.; FERREIRA, 2008.]. a maior eficiência no eletrodo nanoparticulado indica maior separação de cargas ( $e^-/h^+$ ) e menor taxa de recombinação no eletrodo nanoparticulado. Este efeito era esperado em função do seu menor tamanho de partícula e alta porosidade, implicando provavelmente em uma maior área superficial.



**Figura 16:** Curvas de fotocorrente/potencial obtidas para eletrodos de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 2 vs eletrodo de Ag/ AgCl (KCl saturado), na ausência de irradiação (A), nanoporoso (B) e nanoparticulado (C). Velocidade de varredura =  $10 \text{ mVs}^{-1}$ .

A intensidade da fotocorrente obtida em meio de sulfato mostra que para valores de potenciais mais positivos que -300 mV para ambos os eletrodos, existe a contribuição da introdução de elétrons na banda de condução e uma transferência rápida de buracos fotogerados para conversão da água e conseqüente geração de radicais hidroxila [MARTIN, et al, 1994.].

#### 4.1.1.1 Potencial de Banda Plana dos semicondutores

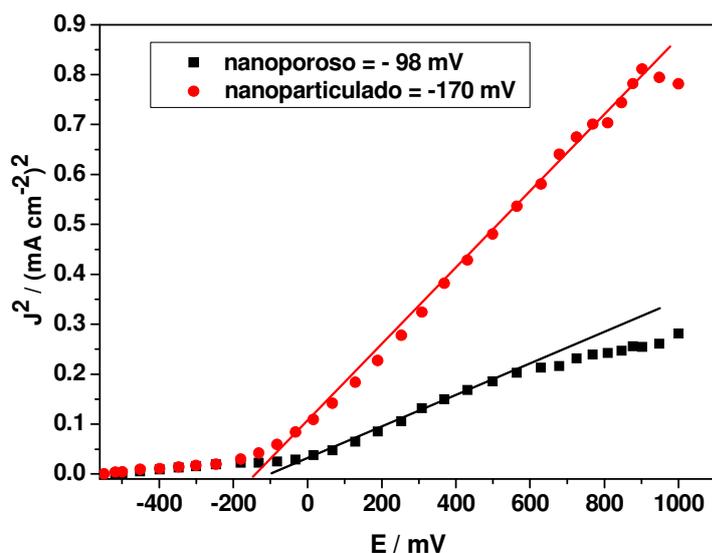
Para um semicondutor do tipo n, a dependência da fotocorrente em função do potencial é mostrada na **Figura 16**. Pode ser observado que para potenciais maiores que o potencial de banda plana, a fotocorrente aumenta até que todas as lacunas geradas pela incidência de luz alcancem a superfície do eletrodo. Se a reação com o sistema redox é suficientemente rápida na superfície, a geração de portadores de carga será a etapa determinante da reação e a corrente será constante nesta região [TRAPALIS, et al, 2009].

Quando a interface de um semicondutor do tipo n é irradiada com luz de energia maior que a da banda proibida, ocorre um aumento da densidade de corrente para valores de potencial maiores que o de banda plana; este aumento da densidade de corrente está associado à formação de pares elétron/buraco devido à iluminação do eletrodo. Dessa forma, o potencial de banda plana dos semicondutores foi calculado de acordo com a equação de Butler (equação 25) [BUTLER, 1977]:

$$I_f^2 = \left( \frac{2q\epsilon\epsilon_0 I_0^2 \alpha^2}{N_d} \right) (E - E_f) \quad (25)$$

em que  $I_f$  é a densidade de fotocorrente,  $q$  é a carga transferida por íon,  $\epsilon$  é a permissividade,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $I_0$  é a diferença de densidade de corrente,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptico,  $N_d$  é o número de doadores de carga,  $E$  é o potencial e  $E_f$  é o potencial de banda plana (flat-band).

Os resultados estão expressos na **Figura 17**. O potencial de banda plana é de fato a intersecção da região linear entre  $J^2$  e  $E$  que apresentaram valores de  $E_{fb} = -98$  mV e  $E_{fb} = -170$  mV, respectivamente, para os eletrodos nanoparticulado e nanoporoso [BUTLER, 1977].



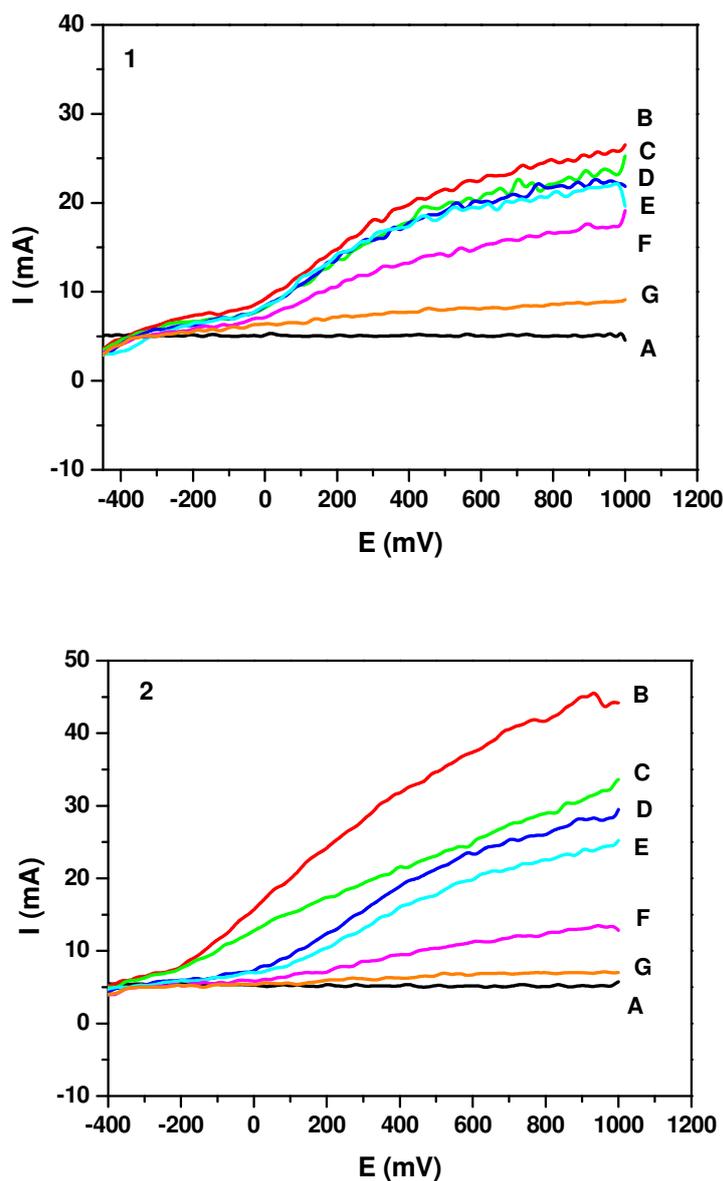
**Figura 17:** Gráfico da densidade de fotocorrente ao quadrado *versus* potencial aplicado obtido para os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH 2,0 para os eletrodos na forma de material nanoporoso (■) e nanoparticulado (●) irradiados com lâmpada de 80W. Velocidade de varredura = 10 mVs<sup>-1</sup>.

De acordo com Kalyanansundaram e Grätzel [KALYANANSUNDARAM, et al, 1998.] a redução da densidade eletrônica do TiO<sub>2</sub> na forma anatase quando comparada à do rutilo acarreta em diferenças significativas em várias propriedades físicas.  $E_{fb}^0$  é afetado pela estrutura cristalográfica do fotoanodo de TiO<sub>2</sub>, cujos valores são -0.2V (rutilo) e -0.4 V (anatase) versus NHE. Assim, o deslocamento no valor do potencial de banda plana de -160 mV do eletrodo nanoparticulado em relação ao nanoporoso pode refletir a influência da maior porcentagem da forma anatase na sua composição. Este fato implicará em uma maior fotocorrente devido à maior fotoatividade.

Esses resultados confirmam que a fotoatividade de ambos os eletrodos é bastante afetada pelo tamanho de partícula e composição da fase. Maior fotoatividade é observada para o eletrodo nanoparticulado, onde é observada uma maior área específica em função da redução do tamanho de partícula. Este fato melhora a eficiência de separação de cargas, aumenta a penetração da luz nas partículas de óxido que depende da porosidade do semiconductor resultando em uma grande melhora em sua eficiência.

#### 4.1.1.2 Efeito da concentração do corante IC nas curvas de fotocorrente

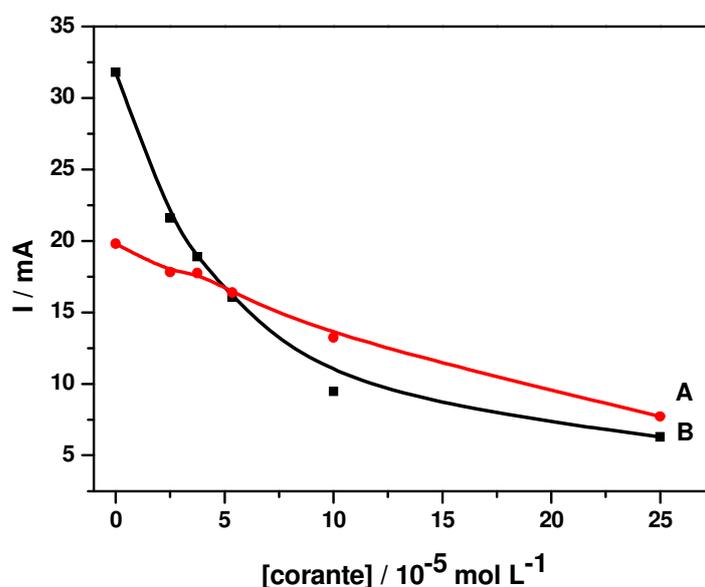
A seguir, investigou-se o efeito da concentração do corante entre 0 a  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  nas curvas de fotocorrente *versus* potencial obtidas para os eletrodos nanoporoso (1) e nanoparticulado (2) de Ti/TiO<sub>2</sub> em 0,1 mol  $L^{-1}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as quais são mostradas nas curvas 1 e 2 da **Figura 18**.



**Figura 18:** Influência da adição do corante IC nas curvas de fotocorrente versus potencial obtidas para os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> nanoporoso (1) e nanoparticulado (2) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol  $L^{-1}$  em pH 2 vs Ag/ AgCl (KCl saturado). Velocidade de varredura = 10  $mVs^{-1}$ , na ausência (A) e presença (B) de irradiação UV para: (C),  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  (D),  $3,75 \cdot 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  (E),  $5,35 \cdot 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  (F),  $10,0 \cdot 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  (G) e  $25,0 \cdot 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$ .

As curvas de fotocorrente vs potencial apresentam diminuição da corrente em função do aumento da concentração do corante na solução, como mostram as curvas B à G em ambos os eletrodos testados.

Os respectivos valores da fotocorrente tomados em potencial de 500 mV após cada adição do corante foram colocados em gráficos e mostrados na **Figura 19**.



**Figura 19:** Fotocorrente versus concentração do corante adicionado utilizando o eletrodo nanoporoso (A) e o eletrodo nanoparticulado (B), para as mesmas condições experimentais da Figura 18, no potencial de -500 mV a 1000 mV.

Há uma maior diminuição da corrente (B) nos eletrodos nanoparticulados evidenciando que o corante é mais fortemente adsorvido sobre a superfície do eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub>.

De acordo com a literatura [JIANG, et al, 2001.; Rajeshwar, 1997.; Oost, et al, 1996.; SABATÉ, et al, 1990.], a diminuição da fotocorrente em função do aumento da concentração de IC na solução poderia indicar a ocorrência de forte adsorção na superfície do TiO<sub>2</sub> ou perda de transparência da solução devido à sua maior coloração. O processo de oxidação fotoeletrocatalítica depende fortemente dos processos de adsorção, por isso o modelo de Langmuir- Hinshelwood (L-H) foi utilizado para descrever a cinética de fotooxidação do corante para ambos os eletrodos. O modelo L-H é descrito pela equação 26 abaixo:

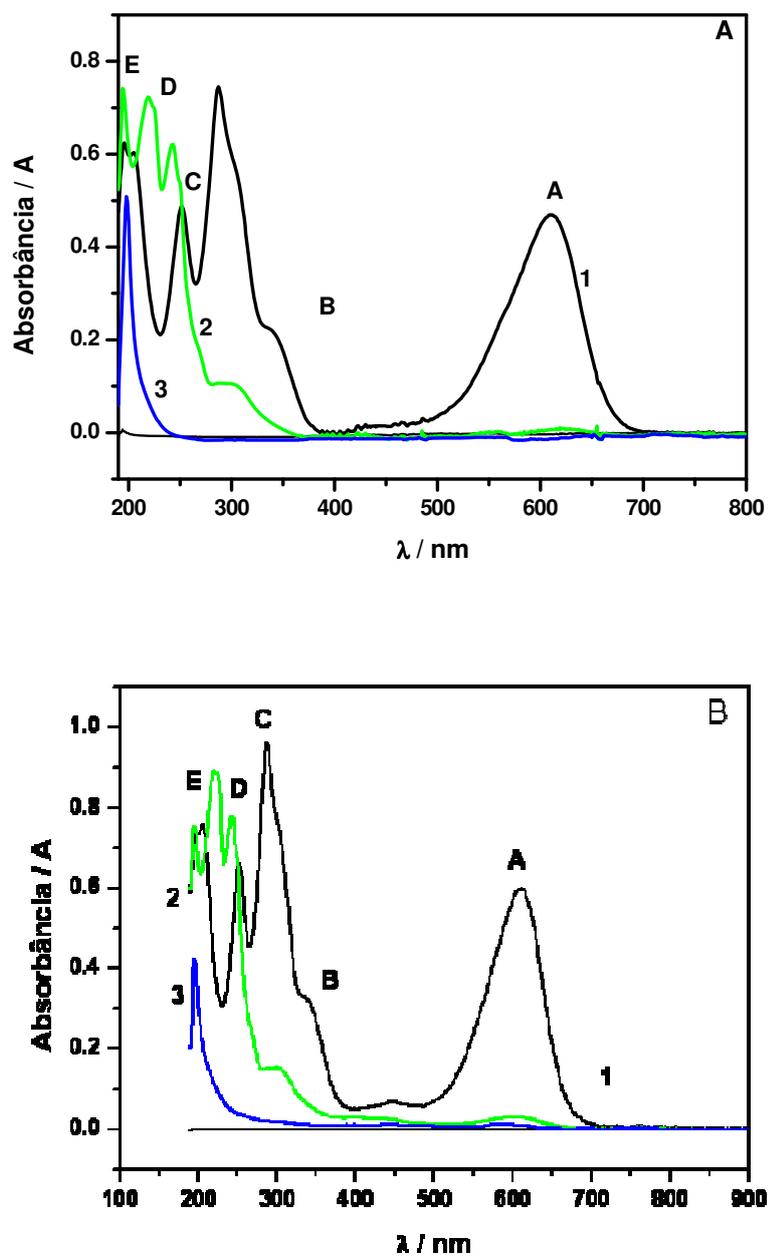
$$\frac{1}{I_{\text{fotocorrente}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKC} \quad (26)$$

onde  $k$  = constante de oxidação,  $K$  = constante de adsorção e  $C$  = a concentração da substância ( $\text{mol L}^{-1}$ ) [JIANG, et al, 2001.; Rajeshwar, 1997.; Oost, et al, 1996.; SABATÉ, et al, 1990.]. A relação  $1/I_f$  vs  $1/C$  é linear até  $1 \times 10^{-4} \text{mol L}^{-1}$  com coeficientes de regressão maiores que 0,988. Os valores das constantes de adsorção estimados pelo modelo são iguais a 0,0208 e 0,0724 para os eletrodos nanoporoso e nanoparticulado respectivamente. Estes resultados confirmam que a adsorção do corante IC é favorecida no eletrodo nanoparticulado, em que o tamanho de partícula na superfície eletródica é menor além da maior área superficial [TANG, et al, 1995].

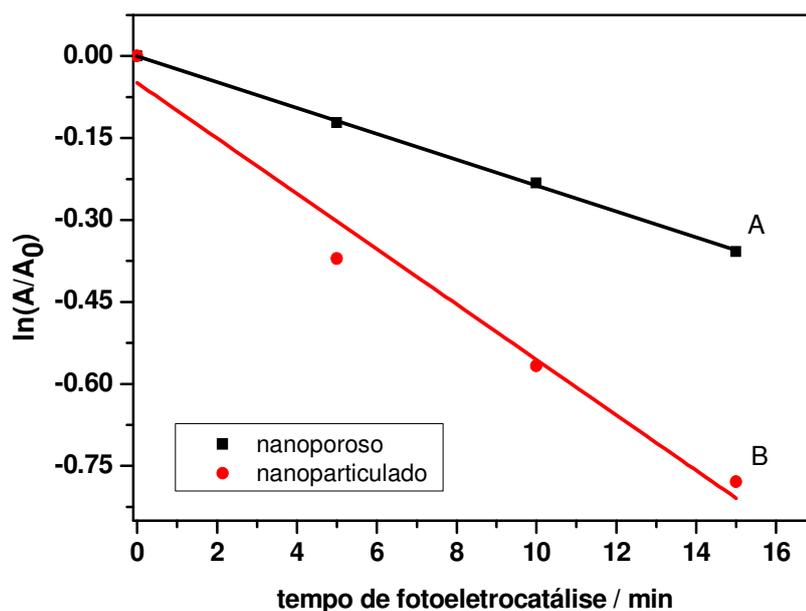
## **4.2 Oxidação fotoeletrocatalítica na oxidação do corante Índigo Carmim**

### **4.2.1 Otimização das condições experimentais**

A **Figura 20** mostra os espectros de UV-Vis obtidos para soluções  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{mol L}^{-1}$ , antes e durante 360 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico no eletrodo nanoporoso (curva A) e nanoparticulado (curva B), aplicando-se densidade de corrente de  $2 \text{mA cm}^{-2}$ . As bandas em 610 nm e 340 nm são atribuídas ao grupo cromóforo e as bandas em 286 nm e 245 nm aos grupos aromáticos presentes na molécula do corante. Após 150 min de fotoeletrocatalise (curva 2) observa-se total descoloração da solução em ambos os eletrodos e total remoção dos aromáticos na molécula após 360 minutos de fotoeletrocatalise. A cinética de degradação do corante IC foi determinada através da relação  $\ln[A/A_0]$  vs tempo de fotoeletrocatalise, em que  $A$  é a absorbância do corante em um determinado tempo e  $A_0$  a absorbância inicial do corante em 610 nm. Observa-se um decaimento segundo uma cinética de primeira ordem, como mostra a **Figura 21**. A constante de velocidade de degradação inicial do corante ( $k_1$ ) foi  $2,4 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$  no eletrodo nanoporoso e  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{min}^{-1}$  no eletrodo nanoparticulado, indicando que o mesmo deve estar sendo oxidado pelos radicais hidroxila gerados na superfície do eletrodo.



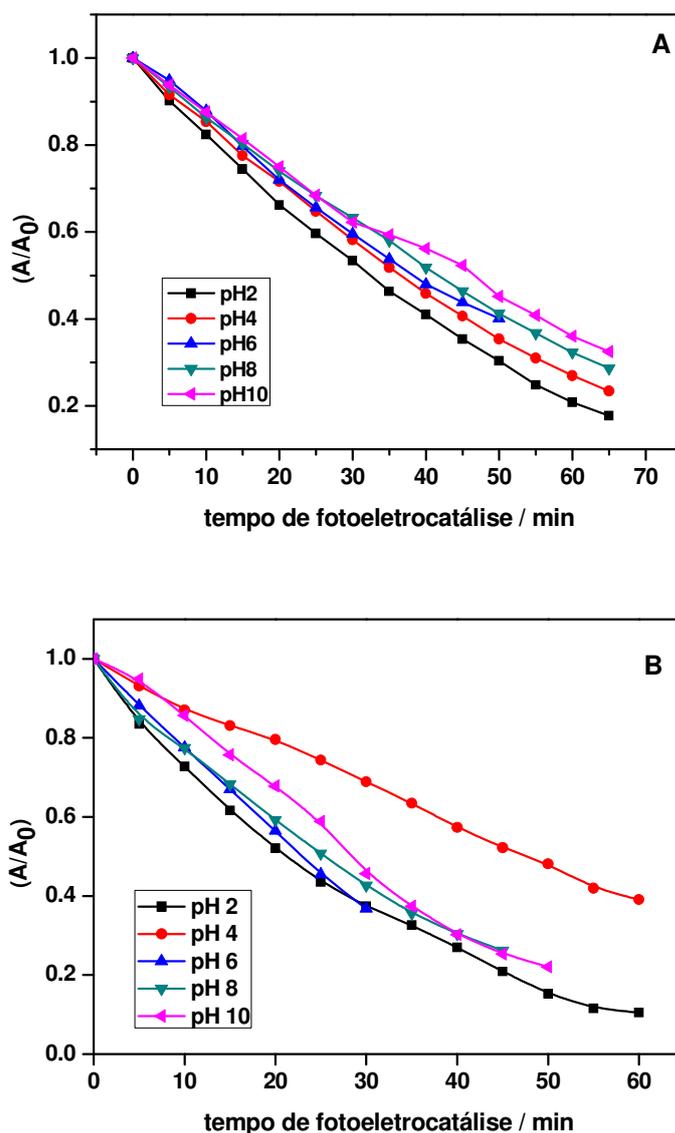
**Figura 20:** Espectro de absorção na região UV-Vis de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  antes (1) 150 min (2) e após o intervalo de 360 min (3) de fotoeletrocatalise sob densidade de corrente constante de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ , utilizando o eletrodo nanoporoso (A) e nanoparticulado (B).



**Figura 21:** Gráfico de  $\ln[A/A_0]$  versus tempo de fotoeletrocatalise de  $3,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente constante de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ , em  $610 \text{ nm}$  utilizando o eletrodo nanoporoso (A) e nanoparticulado (B).

#### 4.2.1.1 Influência do pH

A influência do pH no intervalo de 2,0 a 10,0 sobre o comportamento fotoeletrocatalítico do corante foi investigado testando-se soluções  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  para ambos os eletrodos. As amostras analisadas em todos os valores de pH por espectrofotometria UV-Vis mostram diminuição sucessiva da absorbância em função do tempo, como mostra a **Figura 22(A)** em eletrodo nanoporoso e **Figura 22(B)** eletrodo nanoparticulado.



**Figura 22:** Gráfico de  $A/A_0$  versus tempo de fotoeletrocatalise para os valores de pH de 2 a 10 do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente constante de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $610 \text{ nm}$  para o eletrodo nanoporoso (A) e nanoparticulado (B).

Os respectivos valores de  $\ln [A/A_0]$  foram obtidos para cada curva e relações lineares foram obtidas. As constantes de velocidade  $k_1$  (descoloração) obtidas através dos gráficos de  $\ln[A/A_0]$  vs tempo de fotoeletrocatalise ( $\lambda = 610 \text{ nm}$ ), nos diferentes valores de pH estudados são apresentados na **Tabela 3**.

**Tabela 3:** Tabela de constantes de velocidade de degradação ( $\text{min}^{-1}$ ) vs pH para a oxidação fotoeletrocatalítica em eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob densidade de corrente de 2 mA cm<sup>-2</sup> para o eletrodo nanoporoso (1) e nanoparticulado (2) em 610 nm.

pH	knanoporoso / min <sup>-1</sup>	knanoparticulado / min <sup>-1</sup>
2.0	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
4.0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
6.0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
8.0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
10.0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$

De acordo com os dados acima, é possível constatar que a velocidade de degradação é maior em pH 2,0, o qual foi escolhido como melhor condição experimental para a fotoeletrocatalise do corante IC para ambos os eletrodos. Estes resultados indicam que nestas condições experimentais a fotoeletrocatalise do corante foi favorecida provavelmente porque o corante na forma aniônica (pKa IC = 12,2) é mais fortemente adsorvido na superfície do eletrodo, uma vez que o titânio está carregado positivamente em valores de pH mais baixos que 5,0 devido ao potencial de carga zero do titânio em meio de sulfato ao redor de 5,3 [ZANONI, et al, 2003.].

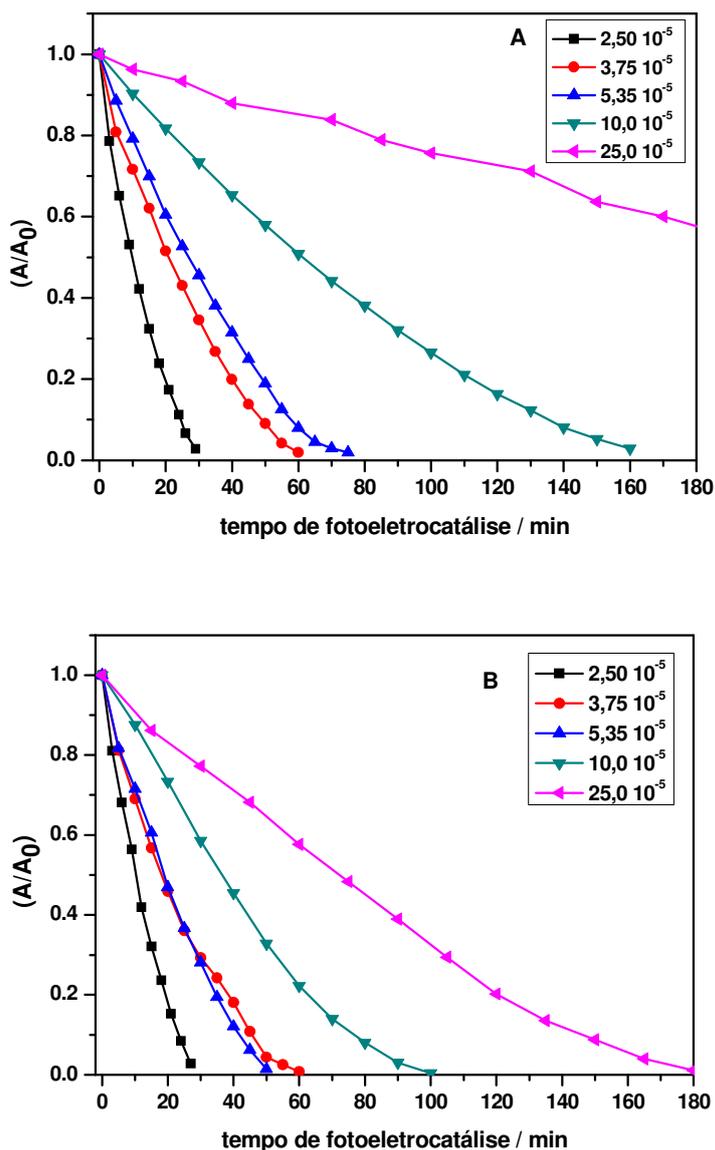
Em valores ácidos de pHs, pH < 5,0, o titânio está carregado positivamente e, como a carga do corante é negativa, ele se adsorve facilmente sobre a superfície de titânio do eletrodo de trabalho. Já para valores de pH > 5,0, o titânio está carregado negativamente, dificultando assim o processo de adsorção. Ainda observa-se na Tabela 2 que a velocidade de degradação do corante Índigo Carmim em pH 2, é 37% maior para o eletrodo nanoparticulado com relação ao eletrodo nanoporoso.

Estes resultados confirmam que no eletrodo nanoparticulado em meio ácido deve haver principalmente maior adsorção do corante em pH 2,0 aumentando a velocidade do processo de degradação do corante devido ao maior favorecimento na geração de radicais hidroxila.

#### **4.2.1.2 Influência da concentração**

A influência da concentração na descoloração do corante IC por fotoeletrocatalise sobre eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> foi estudada em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH 2,0 no intervalo

de  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $25,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente controlada de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ . Alíquotas do corante foram removidas do reator fotoeletrocatalítico e submetidas à análise espectrofotométrica na região de 200 a 900 nm. Através desta análise foi possível observar que para todas as concentrações houve mais de 90% de descoloração, porém o que variou foi o tempo necessário para a descoloração. Estes resultados de concentração versus tempo de fotoeletrocatalise estão dispostos na **Figura 23**.



**Figura 23:** Gráfico intervalo de concentração do corante IC vs tempo de fotoeletrocatalise em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $610 \text{ nm}$  para o eletrodo nanoporoso (A) e nanoparticulado (B).

Observa-se que o processo é mais efetivo em soluções com menores concentrações do corante. A cinética de degradação do corante foi avaliada e o decaimento nas bandas em 286 e 610 nm segue uma cinética de pseudo primeira ordem. As respectivas constantes de velocidade de degradação, para ambos os eletrodos estão dispostas na **Tabela 4**.

**Tabela 4:** Constantes de velocidade de degradação ( $\text{min}^{-1}$ ) em função das diferentes concentrações do corante IC estudadas em pH 2,0, em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente de  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  para os comprimentos de onda de 610 nm ( $k_1$ ) e 286 nm ( $k_2$ ) para o eletrodo nanoporoso (1) e nanoparticulado (2).

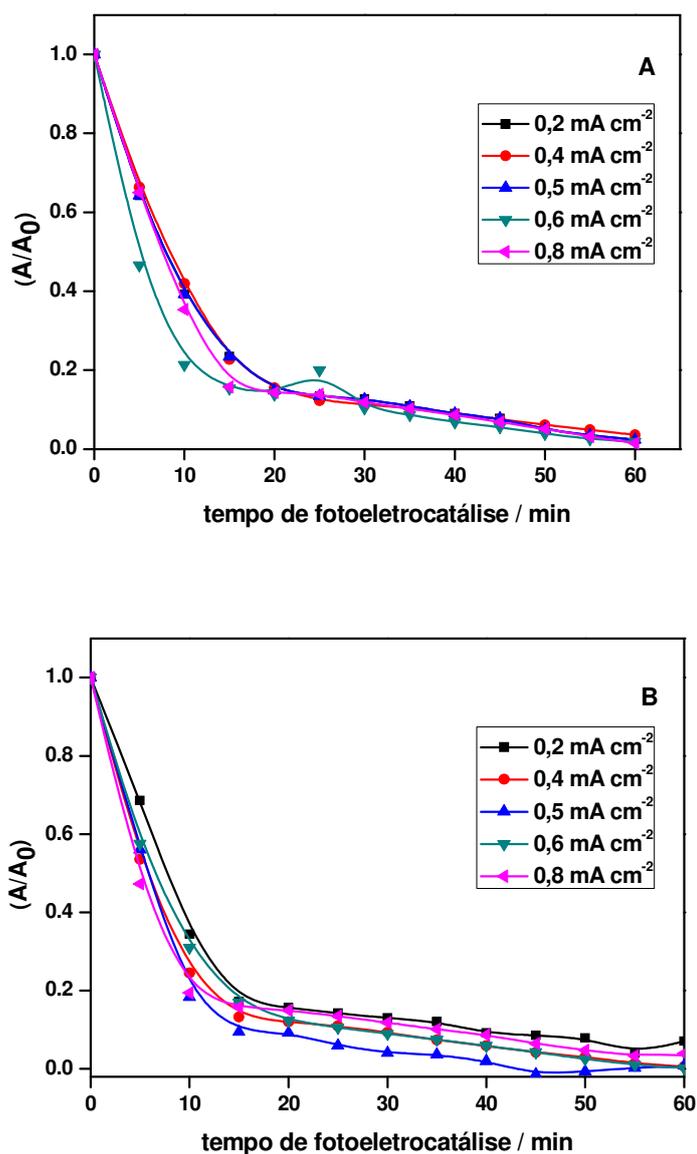
Concentração/ $\text{mol L}^{-1}$	nanoporoso		nanoparticulado	
	$k_1 / \text{min}^{-1}$	$k_2 / \text{min}^{-1}$	$k_1 / \text{min}^{-1}$	$k_2 / \text{min}^{-1}$
$2,50 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
$3,75 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
$5,35 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
$2,50 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$

Em geral, o eletrodo nanoparticulado resulta em maior velocidade de degradação de IC do que o eletrodo nanoporoso em todas as concentrações analisadas. Para todas as concentrações menores ou iguais à  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de IC. No entanto, em  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  observa-se uma velocidade compatível com o esperado. Ainda observa-se no eletrodo nanoparticulado uma constante de velocidade 18% maior do que no eletrodo nanoporoso.

Estes resultados comprovam que uma maior concentração do corante pode influenciar na absorção da radiação incidente sobre a superfície do eletrodo ou na adsorção do corante, e torna o método pouco eficiente em altas concentrações. Deste modo, conclui-se que a técnica poderia ser mais eficiente quando acoplada a outros processos de degradação prévios que diminuam a coloração da solução. Conclui-se também que para menores concentrações de corante o método tem maior eficiência.

### 4.2.1.3 Influência da densidade de corrente

O efeito da densidade de corrente sobre o processo fotoeletrocatalítico foi investigado monitorando-se a degradação de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente de 0,2; 0,4; 0,5; 0,6 e 0,8  $\text{mA cm}^{-2}$ , analisando-se alíquotas removidas durante 90 minutos de tratamento sobre eletrodo nanoporoso e nanoparticulado. Os resultados são apresentados na **Figura 24**.



**Figura 24:** Gráfico intervalo de densidade de corrente aplicada na degradação do corante IC vs tempo de fotoeletrocatalise em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em 286 nm para o eletrodo nanoporoso (A) e nanoparticulado (B).

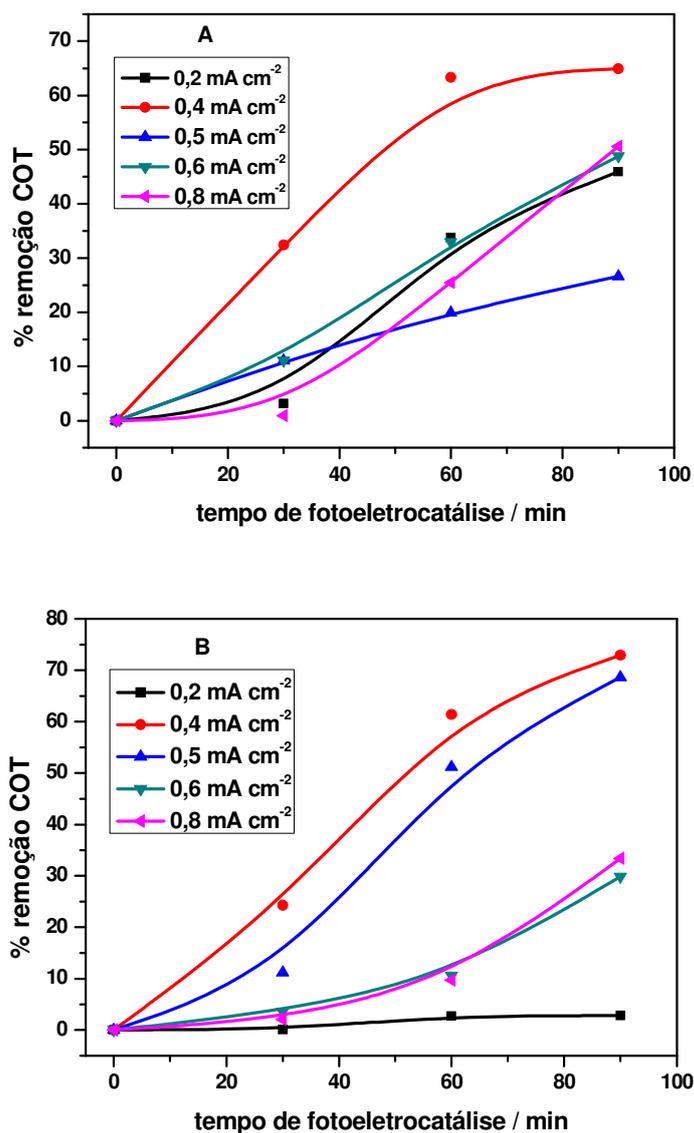
Os valores das constantes de velocidade para ambos os eletrodos foram calculados e os resultados estão expressos na **Tabela 5**. Embora haja rápida descoloração em qualquer valor de densidade de corrente avaliado, observa-se que a degradação em valores de densidade de corrente maiores que  $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$  gera um grande aumento no potencial gerado, maior que 10V. Isto pode levar à concomitante liberação de gás oxigênio pela oxidação da água que poderia competir com os radicais hidroxila diminuindo assim a eficiência do método.

**Tabela 5:** Constantes de velocidade de degradação ( $\text{min}^{-1}$ ) em função das diferentes densidades de corrente estudadas para  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 2,0 para os comprimentos de onda de 610 nm para os eletrodos nanoporoso (1) e nanoparticulado (2).

$\text{J/ mA cm}^{-2}$	$k_{\text{nanoporoso}} / \text{min}^{-1}$	$k_{\text{nanoparticulado}} / \text{min}^{-1}$
0.2	$16.4 \cdot 10^{-2}$	$27.1 \cdot 10^{-2}$
0.4	$17.5 \cdot 10^{-2}$	$33.0 \cdot 10^{-2}$
0.5	$16.4 \cdot 10^{-2}$	$27.6 \cdot 10^{-2}$
0.6	$28.5 \cdot 10^{-2}$	$24.2 \cdot 10^{-2}$
0.8	$27.9 \cdot 10^{-2}$	$37.1 \cdot 10^{-2}$

Analisando os dados da **Tabela 5**, nota-se que a descoloração é praticamente constante em baixos ou altos valores de densidade de corrente, isto indica que o processo fotoeletrocatalítico poderia ser mais eficiente em baixas densidades de corrente e, no entanto, observa-se ainda que os valores das constantes de velocidade de degradação são pelo menos duas vezes maiores no eletrodo nanoparticulado (B) do que no eletrodo nanoporoso (A). As constantes de velocidade de degradação sofrem um ligeiro aumento nos valores de densidade de corrente para o eletrodo nanoporoso e manteve-se constante para o eletrodo nanoparticulado.

A avaliação da remoção do teor de carbono orgânico total foi efetuada testando-se a oxidação fotoeletrocatalítica de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 2,0 sob densidade de corrente constante de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  e utilizando-se os eletrodos de  $\text{Ti/TiO}_2$  nanoporoso (A) e o eletrodo nanoparticulado (B). Os resultados obtidos são mostrados na **Figura 25**.



**Figura 25:** Gráfico da porcentagem de remoção de COT *versus* tempo de fotoeletrocatalise de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 2,0 sob densidade de corrente constante utilizando o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> nanoporoso (A) e o eletrodo nanoparticulado (B).

Observa-se que máxima mineralização é alcançada em  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  de densidade de corrente para ambos os eletrodos utilizados. Os valores de remoção de COT obtidos para os demais valores de densidade de corrente são inferiores a 50% e, portanto, pouco significativos. É possível ainda observar que para o eletrodo nanoporoso a partir de 60 min de tratamento fotoeletrocatalítico a remoção de COT atinge um valor limite ao redor de 60%.

Os maiores valores de constante de velocidade de mineralização são observados para  $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$  de densidade de corrente aplicada para ambos os eletrodos testados. O eletrodo nanoparticulado mostrou-se cerca de 20% mais veloz do que o eletrodo nanoporoso. Para maiores valores de densidade de corrente, os valores de constante de velocidade de mineralização são diminuídos.

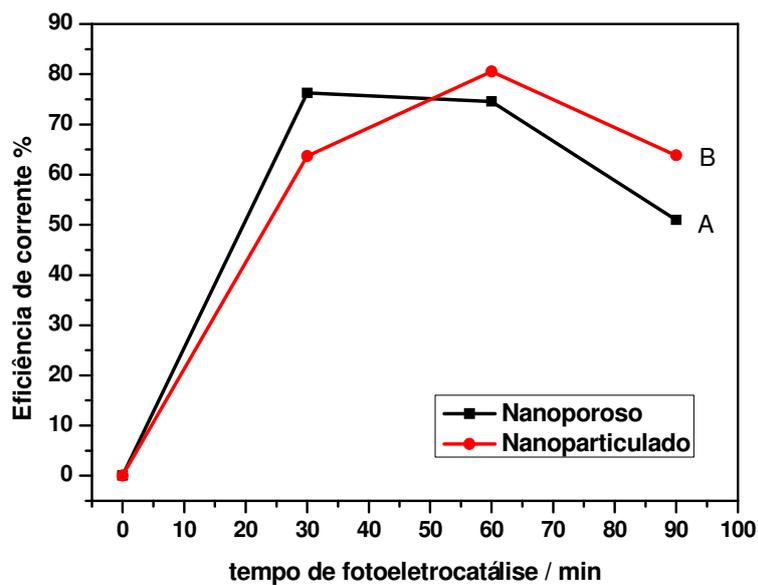
A seguir avaliou-se a eficiência de corrente envolvida no processo para testar melhor o efeito da densidade de corrente usada no processo de degradação do corante removido para cada solução utilizando radiação UV constante.

A eficiência de corrente em processos oxidativos eletroquímicos é definida como a fração de corrente usada para a oxidação de compostos orgânicos. Na oxidação de amostras complexas contendo vários compostos orgânicos, a eficiência de corrente é calculada considerando os valores da demanda química de oxigênio (COD) ou carbono orgânico total (COT) da amostra antes e após o tratamento eletroquímico. Portanto, a eficiência de corrente (CE) do processo no tratamento fotoeletroquímico foi calculada através da equação abaixo para cada eletrodo testando-se as diferentes densidades de corrente estudadas em função dos valores de carbono orgânico total. Segundo a literatura, a eficiência de corrente (CE) é dada pela equação 27 [RAJKUMAR, et al, 2005.; COSTA, et al, 2008.]:

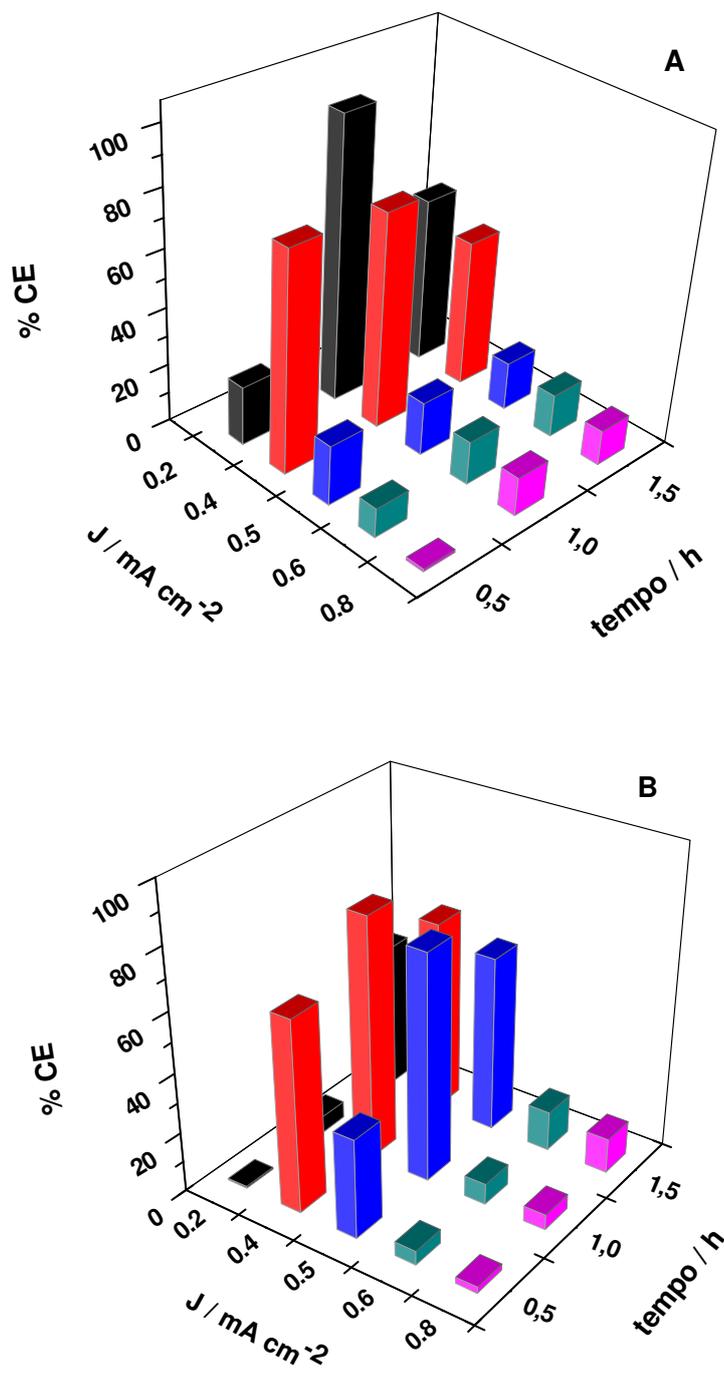
$$CE (\%) = \frac{[(COT_0) - (COT_t)]}{8 I \Delta t} FV100 \quad (27)$$

Onde  $(COT)_0$  e  $(COT)_t$  são os valores de carbono orgânico total ( $\text{g L}^{-1}$ ) nos tempos 0 e t, respectivamente, I é a densidade de corrente (A), F é constante de Faraday (26,8 Ah), V é o volume (L) e  $\Delta t$  é o tempo (h).

Os valores de eficiência de corrente para ambos os eletrodos estudados em função do tempo de fotoeletrocatalise sob densidade de corrente constante de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  foram calculados e colocados em gráficos na **Figura 26**.



**Figura 26:** Eficiência de corrente (CE) durante 90 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em pH 2,0 em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  para os eletrodos nanoporoso (A) e nanoparticulado (B).



**Figura 27:** Porcentagem de eficiência de corrente como função do tempo de fotoeletrocatalise em pH 2,0 em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, 5,35 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> IC para os experimentos sob as diferentes densidades de corrente estudadas (mA cm<sup>-2</sup>) para os eletrodos estudados nanoporoso (A) e nanoparticulado (B).

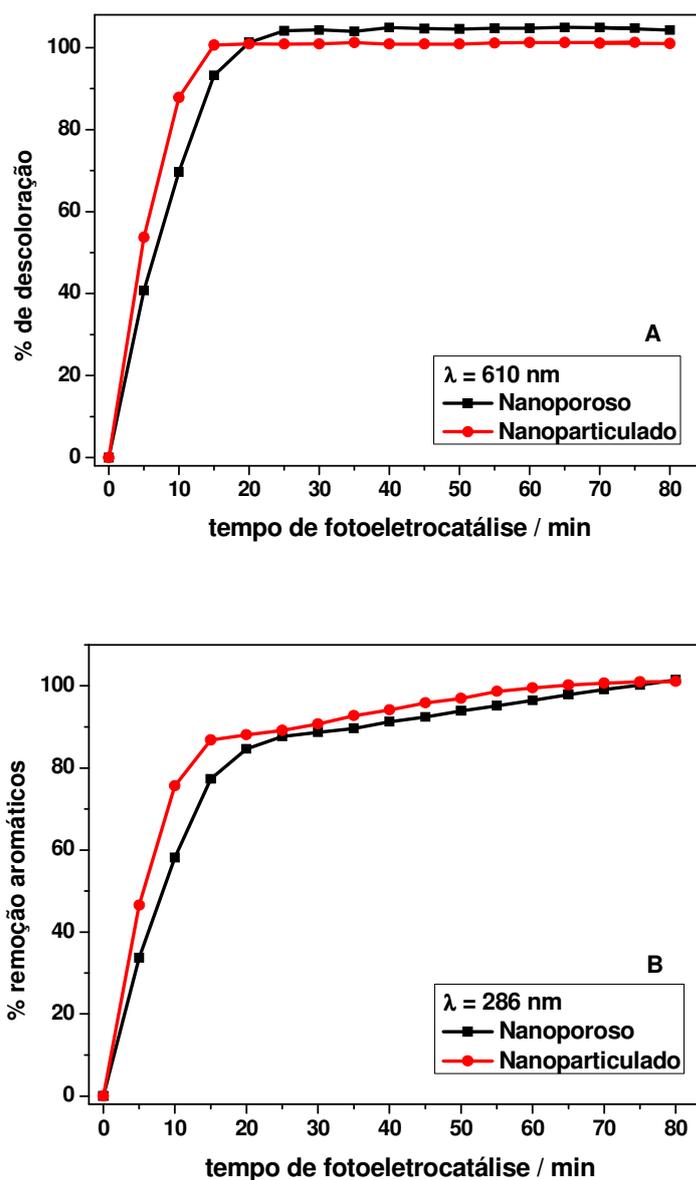
Ambos os eletrodos apresentam eficiência de corrente maiores que 70% após 30 minutos de fotoeletrocatalise. A máxima eficiência é obtida para  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  de densidade de corrente tanto para o eletrodo nanoporoso (75%) quanto para o eletrodo nanoparticulado (80%). A eficiência faradaica é diminuída sob valores maiores de densidade de corrente (**Figura 26**).

Em processos fotoeletroquímicos existem duas etapas que contribuem para a oxidação da matéria orgânica: a eletrólise e ativação do semicondutor. Como a intensidade de irradiação é sempre constante, a contribuição da eletrólise foi estudada a partir das diferentes densidades de corrente fornecidas ao sistema fotoeletroquímico. A **Figura 27** mostra que os valores de CE obtidos para as diferentes densidades de corrente estudadas diminuem com o aumento do tempo de tratamento e aumento dos valores de densidade de corrente (J) para ambos os eletrodos testados. De um modo geral, os maiores valores de CE foram obtidos em menores densidades de corrente aplicadas e os valores máximos foram obtidos em  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Estes resultados confirmam que alto valor de densidade de corrente pode resultar em perda de eficiência devido ao desprendimento de oxigênio e nos processos fotoeletrocatalíticos valores de densidade de corrente tão baixos quanto  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  leva a resultados excelentes.

#### ***4.2.2 Cinética de degradação do corante usando as condições otimizadas***

Deste modo, utilizando-se das melhores condições experimentais definidas previamente, realizou-se experimentos de fotoeletrocatalise para degradação do corante IC durante um período de 90 minutos, testando-se a eficiência do processo em ambos os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub>. Para isto, utilizou-se concentração de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do IC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 2,0 e densidade de corrente de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ . A porcentagem de descoloração correspondente à absorbância em 610 nm e remoção dos aromáticos em 286 nm durante este experimento são apresentadas na **Figura 28** para os eletrodos nanoporosos (A) e nanoparticulados (B).

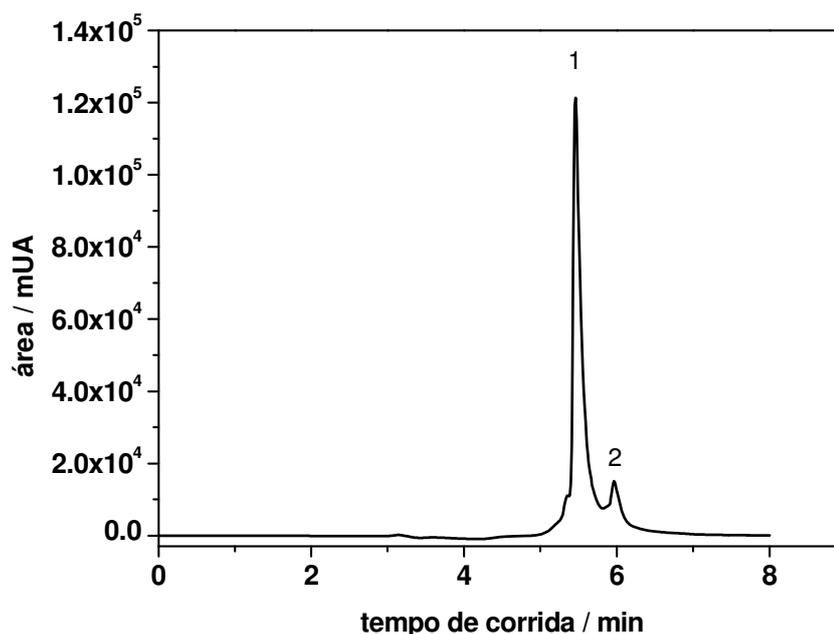


**Figura 28:** Gráfico da porcentagem de remoção das bandas de absorção em 610 nm (A) e 286 nm (B) do corante IC versus tempo de fotoeletrocatalise, concentração de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 2,0 sob densidade de corrente de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  utilizando o eletrodo nanoporoso e o nanoparticulado.

Observa-se na **Figura 28** que em ambos os eletrodos há 100% de remoção da cor e das outras bandas do espectro. As constantes de velocidade de descoloração (em 610 nm) foram obtidas (**Tabela 5**) e apresentam valores de  $33,0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para o eletrodo nanoparticulado enquanto que para o eletrodo nanoporoso foi de  $17,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , mostrando que o eletrodo nanoparticulado é cerca de 53% mais eficiente para a descoloração da solução.

### 4.2.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

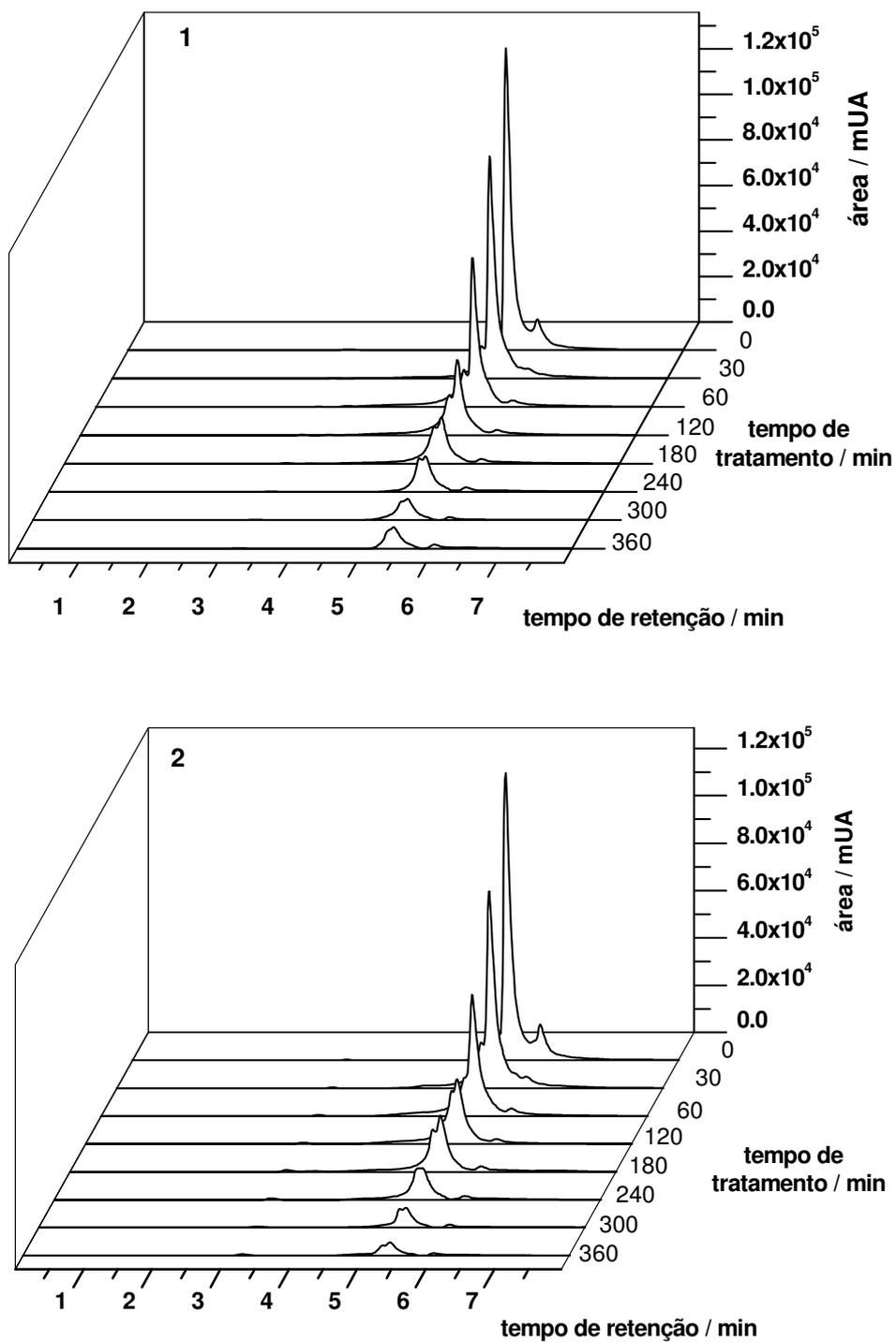
A otimização dos parâmetros cromatográficos quanto à influência da composição da fase móvel e de sua proporção também foram investigados com o intuito de observar a possível detecção de intermediários que observou em comprimentos de onda entre 290 a 800 nm. A **Figura 29** apresenta o cromatograma obtido antes e após a oxidação fotoeletrocatalítica de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC.



**Figura 29:** Cromatograma líquido de alta eficiência para  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em meio aquoso e detecção espectrofotométrica em 252 nm. Fase móvel tampão fosfato ( $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e metanol na proporção 70:30 e vazão de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ .

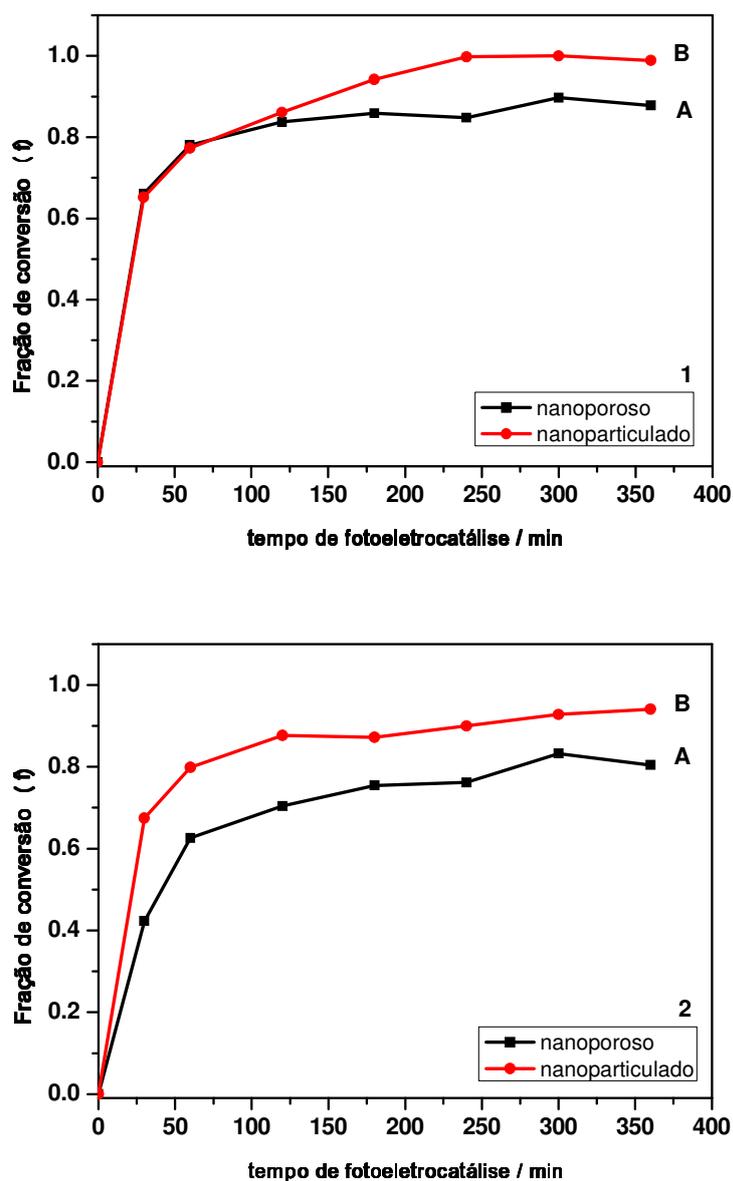
O cromatograma obtido apresenta dois picos bem definidos em tempos de retenção de 5,47 (1) e 5,97 (2) minutos, atribuídos ao corante e contaminante majoritário do corante IC. Os espectros na região do UV-Vis foram registrados para o corante e contaminante e apresentam características semelhantes, mostrados na **Figura 30**.

O efeito do tratamento fotoeletrocatalítico conduzido em eletrodos nanoporosos (1) e nanoparticulados (2) sobre os cromatogramas de corantes sob diferentes tempos de fotoeletrocatalise são mostrados na **Figura 30**.



**Figura 30:** Gráfico da área do pico no tempo de retenção 5,47 minutos do corante IC, pela técnica CLAE-DAD versus tempo de fotoeletrocatalise. Fase móvel: tampão fosfato ( $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e metanol na proporção 70:30. Fluxo de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  utilizando o eletrodo de Ti/TiO<sub>2</sub> nanoporoso (1) e o eletrodo nanoparticulado (2).

A fração de conversão de ambas as espécies em  $t_r = 5,47$  e  $t_r = 5,97$  min obtidos da relação  $f$  é apresentado na **Figura 31** para ambos os eletrodos. Esta relação é obtida através dos valores de absorvância do corante ( $f = (A-A_0)/A_0$ ). Há uma diminuição sucessiva da área dos picos com o aumento do tempo de tratamento fotoeletrocatalítico indicando que o tratamento é eficiente tanto para a degradação do corante IC quanto do contaminante. Também não se observa nenhum outro pico detectável em condições usadas de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção na região do UV-Vis .

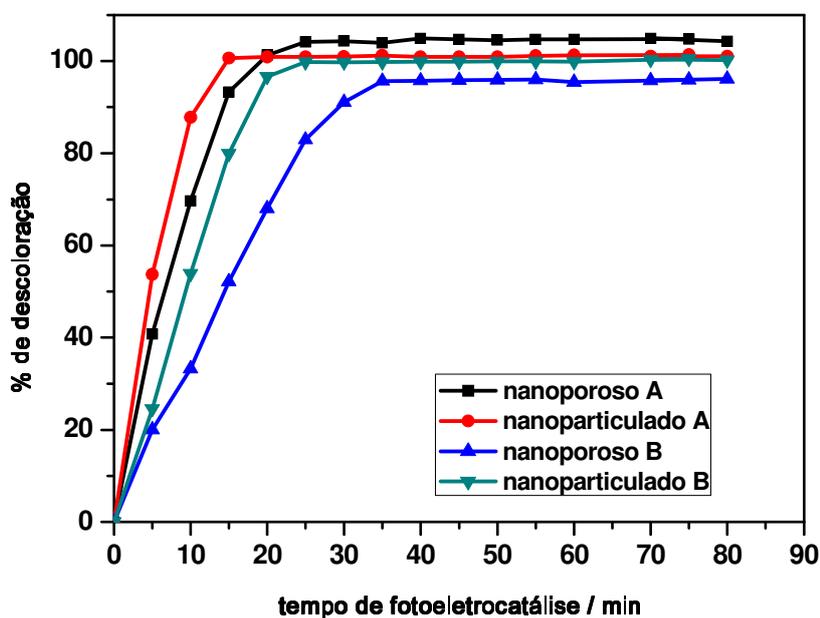


**Figura 31:** Remoção da área dos picos em  $t_r = 5,47$  minutos (1) e  $t_r = 5,97$  minutos (2) do corante IC, pela técnica CLAE-DAD versus tempo de fotoeletrocatalise. Fase móvel: tampão fosfato ( $3,0 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) e metanol na proporção 70:30. Fluxo de  $0,5$  mL min<sup>-1</sup> utilizando eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> nanoporoso (A) e nanoparticulado (B).

#### 4.2.4 Fotoeletrocatalise sob densidade de corrente constante e potencial constante

No intuito de comparar a performance dos eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> no modo potencial constante com o modo de densidade de corrente adotado no presente trabalho efetuou-se a oxidação fotoeletrocatalítica do corante IC durante 90 minutos para 5,35 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> do IC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH = 2,0, sob radiação UV e potencial constante de 1,0 V e eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodo de referência e com dois eletrodos com densidade de corrente constante de 0,4 mA cm<sup>-2</sup>.

Através da análise dos espectros de absorção UV-Vis correspondentes à oxidação do corante foram calculadas as porcentagens de remoção da coloração da solução ambos os eletrodos sob modo de densidade de corrente constante (A) e potencial constante (B) que estão apresentadas na **Figura 32**.



**Figura 32:** Gráfico da porcentagem de remoção das bandas de absorção em 610 nm do corante IC versus tempo de fotoeletrocatalise, concentração de 5,35 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> do corante IC em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 2 e eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) sob densidade de corrente constante 0,4 mA cm<sup>-2</sup> (A) e potencial constante de 1,0 V (B) utilizando os eletrodos nanoporoso e o nanoparticulado.

100 % de remoção da cor da solução é observado após 25 minutos de tratamento no eletrodo nanoparticulado enquanto que o eletrodo nanoporoso requer 35 minutos. A remoção dos centros aromáticos da molécula é mais lenta do que a remoção da coloração. Após 90 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico observa-se cerca de 90% de remoção para ambos os eletrodos.

As constantes de velocidade de degradação foram calculadas e comparadas para a oxidação fotoeletrocatalítica sob densidade de corrente constante e potencial constante. Os valores obtidos seguindo reação de cinética de pseudo primeira ordem são mostrados na **Tabela 6**.

**Tabela 6:** Tabela das constantes de velocidade de degradação ( $\text{min}^{-1}$ ) de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em pH 2,0 em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para os diferentes modos densidade de corrente ( $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e potencial (+1,0 V) para os comprimentos de onda de 610 nm ( $k_1$ ) e 286 nm ( $k_2$ ).

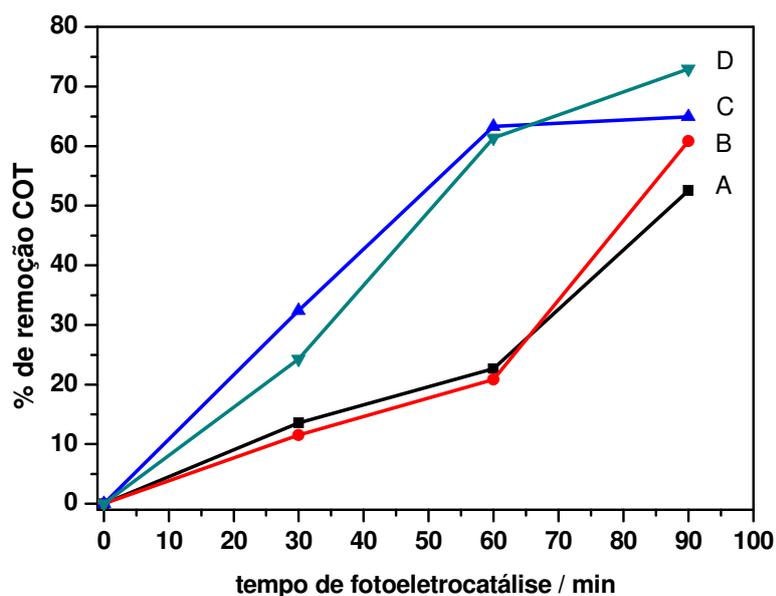
Modo	nanoporoso		nanoparticulado	
	$k_1 / \text{min}^{-1}$	$k_2 / \text{min}^{-1}$	$k_1 / \text{min}^{-1}$	$k_2 / \text{min}^{-1}$
Potencial	0,048	0,011	0,106	0,071
Densidade de corrente	0,175	0,098	0,330	0,137

Os valores de constantes de velocidade de degradação obtidos para ambos os processos em ambos os eletrodos são maiores no modo de densidade de corrente sugerindo maior eficiência para geração de gradiente de potencial e conseqüente separação de cargas. A aplicação de densidade de corrente constante de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  gera cerca de 6-8 V que são valores bem maiores do que 1,0 V que foi utilizado nos experimentos a potencial constante.

Em seguida, foi avaliada a remoção de carbono orgânico total em ambos os processos. Os valores de remoção de COT estão expressos na **Figura 32** para fotoeletrólises realizadas sob  $E = 1,0 \text{ V}$  e  $J = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Os valores são bastante semelhantes com bons índices de remoção de COT em ambos os fotoanodos sob potencial constante alcançando 52% de mineralização para o eletrodo nanoporoso e 60% no eletrodo nanoparticulado.

Esses valores foram comparados com os valores obtidos no modo densidade de corrente constante e estão expressos na **Figura 33**.



**Figura 33:** Porcentagem de remoção de COT versus tempo de fotoeletrocatalise de  $5,35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 2,0 e eletrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) utilizando os eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> sob potencial constante de +1,0 V nanoporoso (A) e o eletrodo nanoparticulado (B) e sob densidade de corrente constante de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  nanoporoso (C) e o eletrodo nanoparticulado (D).

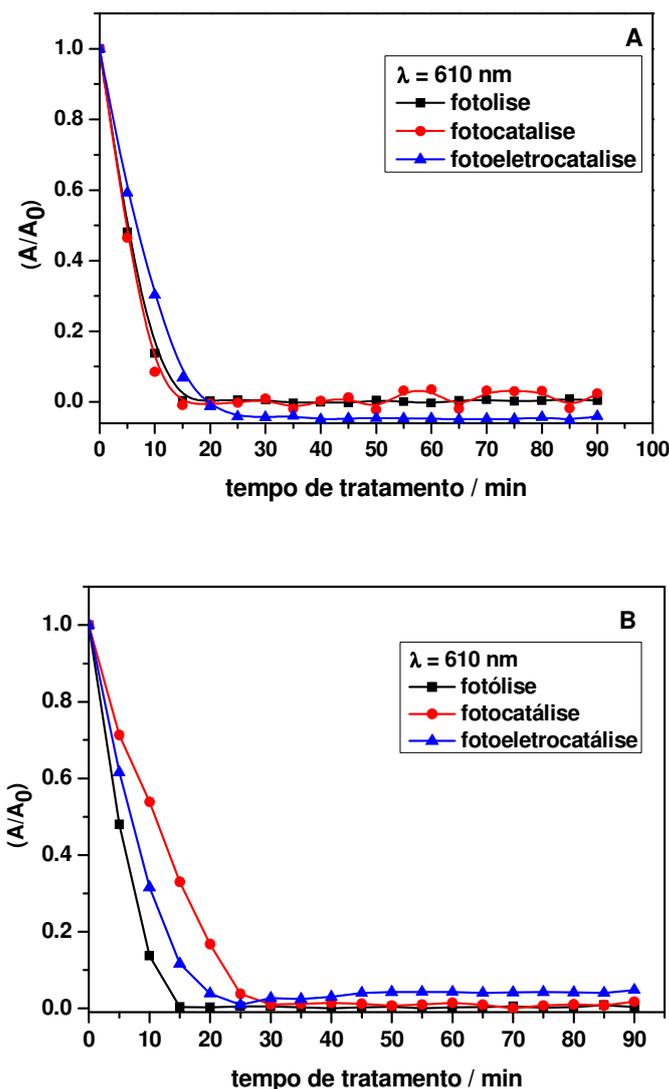
A remoção de COT proveniente da oxidação fotoeletrocatalítica do corante IC foi maior no modo de densidade de corrente constante quando comparada aos valores obtidos no modo potencial constante. Na presença do eletrodo nanoporoso o processo leva à 65% de mineralização no modo de densidade de corrente constante. O eletrodo nanoparticulado apresentou semelhante comportamento com 75% no modo densidade de corrente constante.

Estes valores são 13% no modo de densidade de corrente constante e ainda apresenta a vantagem de oferecer um sistema mais simples para o tratamento de efluente industrial.

#### **4.2.5 Degradação do corante Índigo Carmim por: fotólise, oxidação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica**

Nesta etapa do trabalho a eficiência da técnica fotoeletrocatalítica (fotocalisador + irradiação UV + densidade de corrente) foi comparada às técnicas de fotocátalise (fotocalisador + irradiação UV) e fotólise (irradiação UV) monitorando-se a degradação de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,0$  sob densidade de corrente de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  (fotoeletrocátalise).

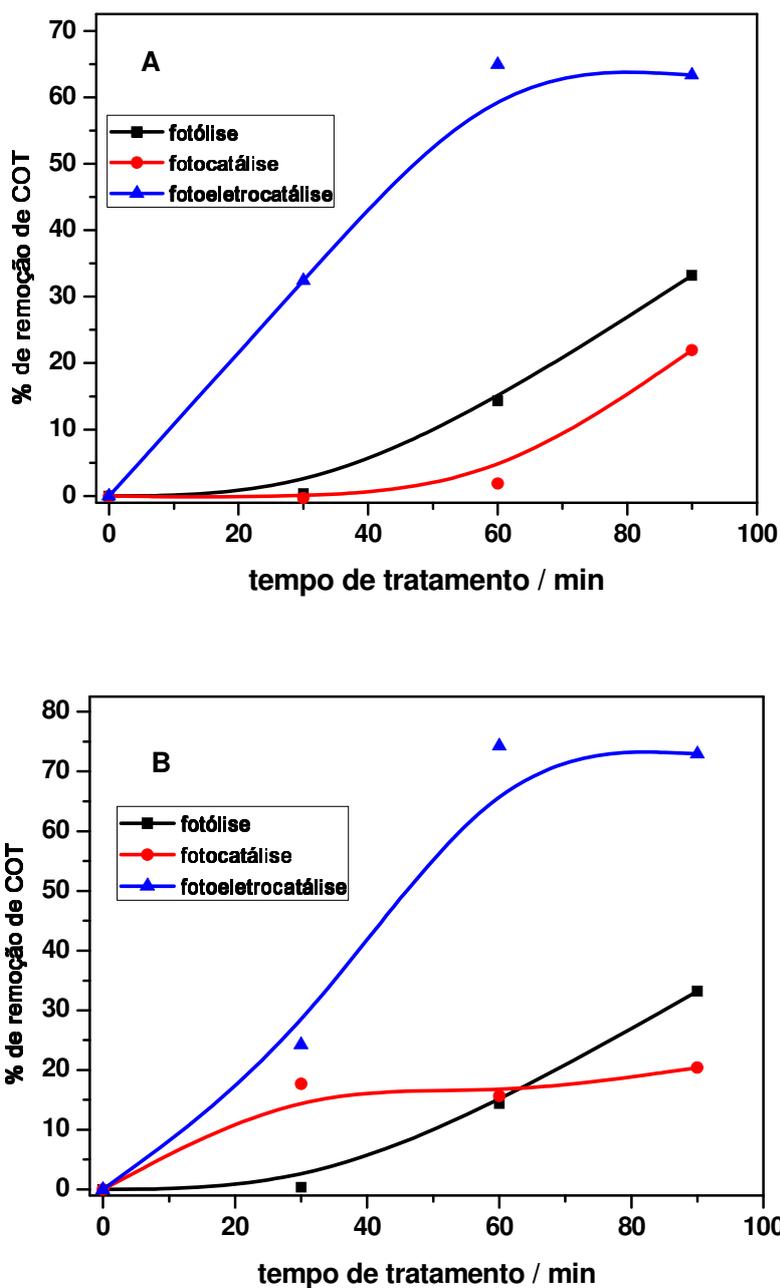
Os resultados obtidos para descoloração do corante (610 nm) usando os três processos são mostrados na **Figura 34** para os dois catalisadores nanoporoso e nanoparticulado. As constantes de velocidade de degradação foram calculadas e estão dispostas na **Tabela 7** para 610nm e 286nm. Observa-se que as constantes de velocidade de descoloração são bastante próximas tanto para o eletrodo nanoporoso quanto para o nanoparticulado, e também tanto para fotólise quanto para fotocátalise e fotoeletrocátalise. No entanto, as medidas de mineralização do corante apresentam grande variação como apontado pelas medidas de remoção de COT e apresentadas, na **Figura 34**.



**Figura 34:** Gráfico de  $A/A_0$  vs tempo do tratamento de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em 610 nm para os três diferentes métodos de tratamento testados durante 90 minutos para os eletrodos nanoporoso (A) e nanoparticulado (B).

**Tabela 7:** Tabela das constantes de velocidade de degradação ( $\text{min}^{-1}$ ) de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC, pH 2,0 em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para os diferentes métodos de tratamento estudados para os comprimentos de onda de 610 nm ( $k_1$ ) e 286 nm ( $k_2$ ). Durante a fotoeletrocatalise utilizou-se densidade de corrente de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Métodos de tratamento	nanoporoso		nanoparticulado	
	$k_1 / \text{min}^{-1}$	$k_2 / \text{min}^{-1}$	$k_1 / \text{min}^{-1}$	$k_2 / \text{min}^{-1}$
Fotólise	0,35	0,12	0,35	0,12
Fotocatálise	0,25	0,12	0,31	0,15
Fotoeletrocatalise	0,14	0,09	0,17	0,09



**Figura 35:** Remoção de carbono orgânico total durante tratamento de  $5,35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de sulfato de sódio,  $\text{pH}=2$  sob densidade de corrente de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ , após 90 minutos de tratamento utilizando-se fotólise (-▲-), fotocatalise (-●-) e fotoeletrocatalise (-■-) sobre eletrodos : nanoporoso (A) e nanoparticulado (B).

A análise da remoção de COT indica que para ambos os eletrodos (gráficos A e B da Figura 36) há uma grande diferença na eficiência no grau de mineralização do corante (**Figura 35**) em função do método usado. No sistema nanoparticulado atingiu-se 73% da remoção de carbono orgânico total (COT) no sistema fotoeletrocatalítico, enquanto a fotólise e fotocatalise atingem valores máximos de 20 a 30% após 90 minutos de tratamento, respectivamente. Comportamento semelhante foi observado para tratamento usando o eletrodo nanoporoso, quando a eficiência da fotoeletrocatalise é menor apresentando valores máximos de remoção de carbono orgânico total ao redor de 60%. Assim é possível concluir que a técnica de fotoeletrocatalise seria uma boa opção não apenas para descolorir a solução, mas também para mineralizar o material orgânico e o sistema baseado em eletrodos nanoparticulados em torno de 10% mais eficiente. Embora não se alcance 100% de eficiência na mineralização da matéria orgânica estes resultados são bastante satisfatórios e muito maiores que todos os outros métodos propostos na literatura para tratamento de IC.

## 5 Conclusão

O modo de preparação do sol-gel influencia no tamanho de partícula da solução de  $\text{TiO}_2$  e conseqüentemente nas características dos fotoanodos que apresentaram diferentes morfologias. Em ambos os eletrodos observa-se as fases anatase e rutilo do titânio em sua composição e maior porcentagem de anatase é encontrada na composição do eletrodo nanoparticulado em relação ao material nanoporoso. A superfície dos filmes analisadas por difração de raios x apresentou características nanoestruturais com alta densidade de grãos em dimensões nanométricas para o método sol-gel com hidrólise em meio alcoólico. O tamanho reduzido dos cristalitos no eletrodo nanoparticulado ocasionou em uma maior área superficial e porosidade adequada para serem utilizados como semicondutores fotoeletrocatalíticos e maior fotoatividade (27 mA maior que no eletrodo nanoporoso).

O uso de  $\text{Ti/TiO}_2$  nanoparticulado em sistemas fotoeletrocatalíticos mostrou-se como uma eficiente alternativa na descoloração de corantes alimentícios em baixas concentrações quando comparado com o material nanoporoso. A cinética de descoloração do corante segue lei de pseudo primeira ordem com constante velocidade de  $33,0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  degradação a qual é maior do que no sistema com eletrodo nanoporoso com constante de velocidade de  $17,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

O efeito da densidade de corrente sobre 90 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico foi investigado monitorando-se a degradação de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do corante IC em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  sob densidade de corrente de 0,2; 0,4; 0,5; 0,6 e 0,8  $\text{mA cm}^{-2}$  em sistemas com eletrodo nanoporoso e nanoparticulado. Os valores das constantes de velocidade de degradação para ambos os eletrodos seguem uma constante de velocidade de degradação de pseudo primeira ordem que aumenta com o aumento dos valores de densidade de corrente. No entanto, a eficiência do processo é maior sob baixa densidade de corrente, sugerindo que o processo fotoeletrocatalítico requer baixas densidades de corrente e os melhores valores são  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ .

As condições experimentais para a máxima degradação fotoeletrocatalítica do corante foi em pH 2 e concentração do corante na solução de  $5,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , usando lâmpada de vapor de mercúrio de 80W, na presença do eletrodo nanoparticulado sob densidade de corrente constante de  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  e contra eletrodo de rede de platina.

Estudos baseados na técnica de fotoeletrocatalise usando eletrodos de Ti/TiO<sub>2</sub> preparados de modos distintos conduzem a completa descoloração nas condições previamente definidas após cerca de 15 minutos, assim como um satisfatório índice de mineralização após 90 minutos de tratamento. Embora o método fotoeletrocatalítico descrito anteriormente não atinja as expectativas da máxima mineralização, possui taxas de degradação mais altas e maior porcentagem de remoção de COT quando comparadas com outros processos oxidativos. As medidas de UV indicam que no eletrodo nanoparticulado, a oxidação fotoeletrocatalítica do corante IC atinge 75% de remoção de COT, confirmando ser em média 25% mais eficiente que no eletrodo nanoporoso.

Bons resultados foram obtidos tanto no modo potencial quanto densidade de corrente constante. Entretanto, os estudos apontaram que o uso da densidade de corrente constante é mais simples, barato e fácil de adaptar em escala industrial por utilizar apenas dois eletrodos (trabalho e contra). Ambos os fotoeletrodos preparados pelo método sol-gel melhoraram a eficiência do processo fotoeletrocatalítico.

O uso de tais fotoeletrodos preparados pelo método sol-gel proposto pode ser uma eficiente alternativa tanto para a descoloração em baixas concentrações quanto para a remoção da carga orgânica. Tais fotoanodos podem ser uma eficiente alternativa na remoção de corantes alimentícios como contaminantes no tratamento de efluentes.

## 6 Bibliografia

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria n° 540/97, de 27 de outubro de 1997. Aprova o regulamento técnico: aditivos alimentares - definições, classificação e emprego. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 out. 1997. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=88>>. Acesso em: 02 dez. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução n° 382, de 05 de agosto de 1999. Aprova o regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo sua funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 13- molhos e condimentos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 ago. 1999a. Disponível: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=116&word=>>>. Acesso em: 02 dez. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução n° 388, de 05 de agosto de 1999. Aprova o regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 19 - sobremesas. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 ago. 1999b. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=122&word=>>>. Acesso em: 02 dez. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução n° 44, de 01 de janeiro de 1978. Estabelece as condições gerais de elaboração, classificação, apresentação, designação, composição e fatores essenciais de qualidade dos corantes empregados na produção de alimentos e bebidas. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 abr. 1978. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=10347&word=>>>. Acesso em: 02 dez. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução-RDC, n° 41, de 10 de agosto de 2009. Aprova o regulamento técnico sobre atribuição de aditivos e seus limites máximos para a subcategoria 16.1.1 bebidas alcoólicas. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 11 ago. 2009. Disponível em: <[ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpsessp/bibliote/informe\\_eletronico/2009/iels.ago.09/iels147/U\\_RS-MS-ANVISA-RDC-41\\_100809.pdf](ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpsessp/bibliote/informe_eletronico/2009/iels.ago.09/iels147/U_RS-MS-ANVISA-RDC-41_100809.pdf)>. Acesso em: 02 dez. 2009.

ALEBOYEH, A.; MOUSSA, Y.; ALEBOYEH, H. The effect of operational parameters on UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decolourisation of Acid Blue 74. **Dyes and Pigments**, v. 66, p. 129-134, 2005.

ANDRONIC, L.; DUTA, A. TiO<sub>2</sub> thin films for dyes photodegradation. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 6294-6297, 2007.

- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods, fundamentals and applications**. New York: Wiley, 1970. v. 4, 718 p.
- BARKA, N.; ASSABBANE, A.; NOUNAHB, A.; ICHOU, Y. A. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-coated non-woven fibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1054-1059, 2008.
- BICKLEY, R. I.; GONZALEZCARRENO, T.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R. J. D. A structural investigation of titanium dioxide photocatalyst. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, p. 178-190, 1991.
- BISCHOFF, B. L.; ANDERSON, M. A. Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO<sub>2</sub>). **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 1772-1778, 1995.
- BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. Buenos Aires: Digital Grafic, 2001. 164 p.
- BOCKRIS, J. O.' M.; REDDY, A. K. N. **Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area**. New York: Plenum, 1977. v. 2, 133 p.
- BONANCÊA, C. E. **Estudos dos mecanismos de fotodegradação de corantes sob dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas**. 2005. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- BRUNELLI, T. F. T.; GUARALDO, T. T.; PASCHOAL, F. M. M.; ZANONI, M. V. B. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 67-71, 2009.
- BURNSIDE, S. D.; SHKLOVER, V.; BARBE, C.; COMTE, P.; ARENDSE, F.; BROOKS, K.; GRATZEL, M. Self-organization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in thin films. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 2419-2425, 1998.
- BUTLER, M. A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 48, p. 1914-1920, 1977.
- BYRNE, J. A.; EGGINS, B. R. Photoelectrochemistry of oxalate on particulate TiO<sub>2</sub> electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 457, p. 61-72, 1998.
- CARNEIRO, P. A. **Determinação cromatográfica e degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso Dispersol Black CVS**. 2007. 179 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3807-3820, 2004.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

- CHEMSEDDINE, A.; MORITZ, T. Nanostructuring titania. Control over nanocrystal structure, size, shape, and organization. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2, p. 235-245, 1999.
- CIÊNCIA de alimentos no mundo globalizado: novos desafios, novas perspectivas. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DOS ALIMENTOS, 8., 2009, Campinas. **Resumos ...** Disponível em: <<http://jovempan.uol.com.br/videos/simposio-discute-o-fim-do-uso-de-corantes-artificiais-38013,1,0>> Acesso em: 02 dez. 2009.
- CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 1-18, jul./dez. 2002.
- CORANTES: tendência acentuada a favor dos naturais. **Revista Aditivos Ingredientes**, n. 11, p. 22-37, nov./dez. 2000.
- CORANTES naturais: várias tonalidades, várias aplicações. **Revista Engenharia de Alimentos**, n. 14, p. 20-23, jul. 1997.
- CORONADO, J. M.; ZORN, M. E.; TEJEDOR-TEJEDOR, I.; ANDERSON, M. A. Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO<sub>2</sub> thin films: a kinetic study on the influence of water vapor. **Applied Catalysis B: Chemistry**, v. 43, p. 329-344, 2003.
- COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 616-627, 2008.
- COSTA, L. L.; PRADO, A. G. S. TiO<sub>2</sub> nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 201, p. 45-49, 2009.
- CRISTANTE, V. M. **Utilização de filmes finos de TiO<sub>2</sub> obtidos via sol-gel, com posterior ancoramento do ligante 2-aminotiazol, na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos**. 2005. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- DAGAN, G.; TOMKIEWICZ, M. TiO<sub>2</sub> Aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 12651-12655, 1993.
- DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our food in the last and next millennium. **The International Journal of Food Science & Technology**, v. 35, p. 5-22, 2000.
- DROGUI, P.; ASSELIN, M.; BRAR, S. K.; BENMOUSSAB, H.; BLAIS, J-F. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 301-310, 2007.
- FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L. Mineralization of indigo carmine at neutral ph using a nanocomposite as a heterogeneous photo-fenton catalyst. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 159, p. 389-392, 2006.

FERREIRA, E. A. **Estudo de propriedades de filmes de óxidos anódicos crescidos em diferentes eletrólitos ácidos sobre o biomaterial Ti-50Zr at. %** . 2008. 138 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Departamento de Físico-Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

FILLAUDEAU, L.; BLANPAIN-AVET, P.; DAUFIN, G. Water, wastewater and waste management in brewing industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 463-471, 2006.

FINKLEA, H. O. **Semiconductor electrodes**. Amsterdam: Elsevier, 1988. 519 p.

FLOX, C.; AMMAR, S.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; VARGAS-ZAVALA, A. V.; ABDELHEDI, R. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of índigo carmine in acidic aqueous medium. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 93-104, 2006.

FORGACSA, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953-971, 2004.

FRAGA, L. E.; ANDERSON, M. A.; BEATRIZ, M. L. P. M. A.; PASCHOAL, F. M. M.; ROMÃO, L. P.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface water. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2069-2076, 2009.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 141, p. 47-56, 2001.

GERISCHER, H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 35, p. 1677-1699, 1990.

GHAMSARI, M. S.; BAHRAMIAN, A. R. High transparent sol-gel derived nanostructured TiO<sub>2</sub> thin film. **Materials Letters**, v. 62, p. 361- 36, 2008.

GOMBAC, V.; ROGATIS, L. D.; GASPAROTTO, A.; VICARIO, G.; MONTINI, T.; BARRECA, D.; BALDUCCI, G.; FORNASIERO, P.; TONDELLO, E.; GRAZIANI, M. TiO<sub>2</sub> nanopowders doped with boron and nitrogen for photocatalytic applications. **Chemical Physics**, v. 339, p. 111-123, 2007.

GRACIEN, E. B.; SHEN, J.; SUN, X. R.; LIU, D.; LI, M.; YAO, S.; SUN, J. Photocatalytic activity of manganese, chromium and cobalt-doped anatase titanium dioxide nanoporous electrodes produced by re-anodization method. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 5287-5297, 2007.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

- GUZEL-SEYDIM, Z. B.; GREENE, A. K.; SEYDIM, A. C. Use of ozone in food industry. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, v. 37, p. 453-460, 2004.
- HABIBI, M. H.; VOSOOGHIAN, H. Photocatalytic degradation of some organic sulfides as environmental pollutants using titanium dioxide suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 174, p. 45-52, 2005.
- HAFEZ, A.; KHEDR, M.; GADALLAH, H. Wastewater treatment and water reuse of food processing industries. Part II: techno-economic study of a membrane separation technique. **Desalination**, v. 214, p. 261-272, 2007.
- HERRMANN, J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115-129, 1999.
- HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO<sub>2</sub> visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2005. 109. f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- HIDAKA, H.; ASAI, Y.; ZHAO, J.; NOHARA, K.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photoelectrochemical decomposition of surfactants on a TiO<sub>2</sub>/TCO particulate film electrode assembly. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 8244-8248, 1995.
- IBHADON, A. O.; GREENWAY, G. M.; YUE, Y. Photocatalytic activity of surface modified TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles for azo-dye degradation. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 153-157, 2008.
- JAGER, A. V.; TAVARES, M. F. M. Determinação simultânea de cátions por eletroforese capilar: fundamentos e aplicações. **Química Nova**, v. 24, n 3, p. 363-373, 2001.
- JANG, H. D.; KIM, S-K.; KIM, S-J. Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 3, p. 141-147, 2001.
- JIANG, D.; ZHAO, H.; JIA, Z.; CAO, J.; JOHN, R. Photoelectrochemical behaviour of methanol oxidation at nanoporous TiO<sub>2</sub> film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 144, p. 197-204, 2001.
- KALYANANSUNDARAM, K.; GRATZEL, M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 77, p. 347-414, 1998.
- KAMINSKI, R. C.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F.; SANTILLI, C. V. Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol-gel powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 2175-2180, 2006.
- KAPOR, M. A.; YAMANAKA, H.; CARNEIRO, P. A.; ZANONI, M. B. V. Eletroanálise de corantes alimentícios: determinação de índigo carmim e tartazina. **Eclética Química**, v. 26, p. 53-68, 2001.

KATAYON, S.; NOOR, M. J. M. M.; AHMAD, J.; GHAN, L. A. A.; NAGAOKA, H.; AYA, H. Effects of mixed liquor suspended solid concentrations on membrane bioreactor efficiency for treatment of food industry wastewater. **Desalination**, v. 167, p. 153-158, 2004.

KLUG, H. P. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. 966 p.

KOSTEDT, W. L.; ISMAIL, A. A.; MAZYCK, D. W. Impact of heat treatment and composition of ZnO-TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic oxidation of an azo dye. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, p. 1483-1487, 2008.

LAFI, W. K.; AL-QODAH, Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, p. 489-497, 2006.

LEE, S. K.; ROBERTSON, P. K. J.; MILLS, A.; McSTAY, D.; ELLIOTT, N.; McPHAIL, D. The alteration of the structural properties and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> following exposure to non-linear irradiation sources. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 44, p. 173- 184, 2003.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-689, 1993.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. Q.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.

LIU, B.; WEN, L.; ZHAO, X. Efficient degradation of aqueous methyl orange over TiO<sub>2</sub> and CdS electrodes using photoelectrocatalysis under UV and visible light irradiation. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 120-123, 2009.

LUO, J.; HEPPEL, M. Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on WO<sub>3</sub> film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2913-2922, 2001.

MA, X-J.; XIA, H-L. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 386-390, 2009.

MACEDO, L. C.; ZAIA, D. A. M.; MOORE, G. J.; SANTANA, H. Degradation of leather dye on TiO<sub>2</sub>: a study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, p. 86-93, 2007.

MANDAL, T.; MAITY, S.; DASGUPTA, D.; DATTA, S. Advanced oxidation process and biotreatment: their roles in combined industrial wastewater treatment. **Desalination**, v. 250, p. 87-94, 2010.

- MARTÍN, M. M. B.; PÉREZ, J. A. S.; SÁNCHEZ, J. L. G.; LÓPEZ, J. L. C.; RODRÍGUEZ, S. M. Effect of pesticide concentration on the degradation process by combined solar photo-Fenton and biological treatment. **Water Research**, v. 43, p. 3838-3848, 2009.
- MARTIN, S. T.; HERRMANN, H.; CHOI, W.; HOFFMANN, M. R. Time-resolved microwave conductivity. Part 1.—TiO<sub>2</sub> photoreactivity and size quantization. **Journal of the Chemical Society Faraday Transactions**, v. 90, p. 3315-3322, 1994.
- MINIOTI, K. S.; SAKELLARIOU, C. F.; THOMAIDIS, N. S. Determination of 13 synthetic food colorants in water-soluble foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector. **Analytica Chimica Acta**, v. 583, p. 103-110, 2007.
- MITTAL, A.; MITTAL, J.; KURUP, L. Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, p. 591-602, 2006.
- NONÔ, R. S. **Preparação de filmes de TiO<sub>2</sub> para aplicação em células solares de corante**. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- OHTANI, B.; ZHANG, S.; HANDA, J.; KAJIWARA, H.; NISHIMOTO, S.; KAGIYA, T. Photocatalytic activity of titanium(IV) oxide prepared from titanium(IV) tetra-2-propoxide: reaction in aqueous silver salt solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 64, p. 223-230, 1992.
- OLIVA, Y. F.; AVALLE, L. B.; SANTOS, E.; CÁMARA, O. R. Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films on titanium substrates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 146, p. 175-188, 2002.
- OLIVEIRA, F. H.; OSUGI, M. E.; PASCHOAL, F. M. M.; PROFETI, D.; OLIVI, P.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical oxidation of an acid dye by active chlorine generated using Ti/Sn<sub>(1-x)</sub>Ir<sub>x</sub>O<sub>2</sub> electrodes. **The Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 583-592, 2007.
- OOST, C.; HOFFMANN, U. The synthesis of tertiary amyl methyl ether (tame): microkinetics of the reactions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 3, p. 329-340, 1996.
- OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Degradation of metallophthalocyanine dye by combined processes of electrochemistry and photoelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 25/26, p. 5261-5269, 2005.
- OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; CASTRO, F. J. V. de; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, p. 871-877, 2006.

- PASCHOAL, F. M. M. **Aplicações da técnica de fotoeletrocatalise na oxidação de corantes ácidos, corantes dispersos, surfactantes e na redução de Cr (VI) e bromato em efluentes usando eletrodos nanoporosos de Ti/TiO<sub>2</sub>**. 2008. 159 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- PASCHOAL, F. M. M.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytic oxidation of anionic surfactant used in leather industry on nanoporous Ti/TiO<sub>2</sub> electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 803-810, 2008.
- PASCHOAL, F. M. M.; ANDERSON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 531-537, 2009.
- PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R. de; REYES, J.; DURAN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. 83-90, 1999.
- PINTO, M. M. A utilização de corantes em bebidas lácteas, na dieta de crianças. **Revista Higiene Alimentar**, v. 17, n. 104/105, jan./fev. 2003.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, v. 14, p. 237-250, 2003.
- PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 268-273, 2007.
- QUEIJA, C.; QUEIRÓS, M. A.; RODRIGUES, L. M. A. cor dos alimentos. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 80, p. 6-11, 2001.
- RAJESHWAR; K.; IBANEZ, J. G. **Environmental electrochemistry**. San Diego: Academic Press, 1997. cap. 6, p. 499-623.
- RAJKUMAR, D.; KIM, J. G.; PALANIVELU, K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment. **Chemical Engineering Technology**, v. 28, p. 98-105, 2005.
- REDDY, K. M.; MANORAMA, S. V.; REDDY, A. R. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 239-245, 2002.
- ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, M.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.
- RODRIGUEZ, J.; GOMEZ, M.; LINDQUIST, S-E.; GRANQVIST, C. G. Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol over sputter deposited Ti oxide films. **Thin Solid Films**, v. 360, p. 250-255, 2000.

- SABATÉ, J., CERVERA-MARCH, S., SIMARRO, R. AND GIMÉNEZ, J. Photocatalytic production of hydrogen from sulfide and sulfite waste streams: a kinetic model for reactions occurring in illuminated suspensions of CdS. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 10, p. 3089-3096, 1990.
- SALINAS, R. D. **Alimentos e nutrição: introdução à bromatologia**. Porto Alegre: Artmed, 2002. 278 p.
- SCHUMANN, S. P. A.; POLÔNIO, M. L. T.; GONÇALVES, E. C. B. de A. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 534-539, jul./set. 2008.
- SCIALDONE, O.; GALIA, A.; GURRERI, L.; RANDAZZO, S. Electrochemical abatement of chloroethanes in water: reduction, oxidation and combined processes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 701-708, 2010.
- SCLAFANI, A.; HERRMANN, J. M. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 13655-13661, 1996.
- SERPONE, S.; EMELIE, M. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. **International Journal of Photoenergy**, v. 4, p. 91-131, 2002.
- SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO<sub>2</sub> visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- SIMÃO, A. M. **Aditivos para alimentos sob o aspecto toxicológico**. São Paulo: Nobel, 1985. 274 p.
- SINGH, M. Automation HPLC determination of uncombined intermediates of in FD and C red nº 40. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 72, n. 6, p. 1342-1347, 1982.
- SIRIANUNTAPIBOON, S. Bioresource treatment of wastewater containing Cl<sub>2</sub> residue by packed cage rotating biological contactor (RBC) system. **Technology**, v. 97, p. 1735-1744, 2006.
- SÚAREZ-PARRA, R.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, I.; RINCÓN, M. E.; LÓPEZ-AYALA, S.; ROLDÁN-AHUMADA, M. C. Visible light-induced degradation of blue textile azo dye on TiO<sub>2</sub>/CdO–ZnO coupled nanoporous films. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 76, p. 189-199, 2003.
- TAKAHASHI, M. Y.; YABIKU, H. Y.; MARSIGLIA, D. A. P. Determinação quantitativa de corantes artificiais em alimentos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 48, n. 1/2, p. 7-15, 1988.

- TANG, W. Z.; AN, H. UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4157-4170, 1995.
- TEIXEIRA, J. Cadeia volta a ter superávit. **Química e Derivados**, n. 412, p. 26-40, fev. 2003.
- TOLEDO, M. C.; BENTO, F. M. Corantes artificiais em alimentos não industrializados. **Revista Higiene Alimentar**, v. 8, n. 33, set. 1994.
- TRAPALIS, C.; TODOROVA, N.; ANASTASESCU, M.; ANASTASESCU, C.; STOICA, M.; GARTNER, M.; ZAHARESCU, M.; STOICA, T. Atomic force microscopy study of TiO<sub>2</sub> sol-gel films thermally treated under NH<sub>3</sub> atmosphere. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 6243-6247, 2009.
- TRIPATHI, M.; KHANNA, S. K.; DAS, M. A novel method for the determination of synthetic colors in icecream samples. **Journal of AOAC International**, v. 87, p. 657-663, 2004.
- VALIM, M. F. C. F. de A. **Avaliação do efeito de corantes orgânicos sintéticos artificiais na função respiratória mitocondrial**. 1989. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.
- VARGHESE, O. K. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 156-165, 2003.
- VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J-M. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. **Journal of Catalysis**, v. 201, p. 46-59, 2001.
- WATSON, S. S.; BEYDOUN, D.; SCOTT, J. A.; AMAL, R. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 95, p. 213-220, 2003.
- XU, Q.; ANDERSON, M. A. Synthesis of porosity controlled ceramic membranes. **Journal of Materials Research**, v. 6, p. 1073-1081, 1991.
- XU, Q.; ANDERSON, M. A. Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> xerogels. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, p. 1939-1945, 1994.
- XU, Y.; JIA, J.; ZHONGB, D.; WANG, Y. Degradation of dye wastewater in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO<sub>2</sub>/Ti anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 302-307, 2009.
- YANG, Y.; WU, Q.; GUO, Y.; HU, C.; WANG, E. Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible-light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 225, p. 203-212, 2005.
- YOLDAS, B. E. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. **Journal of Materials Science**, v. 21, p. 1087-1092, 1986.

ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of remazol brilliant orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, p. 55-63, 2003.

ZHANG, W.; AN, T.; XIAO, X.; FU, J.; SHENG, G.; CUI, M.; LI, G. Photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 255, p. 221-29, 2003.

ZHANG, Z. B.; WANG, C. C.; ZAKARIA, R.; YING, J. Y. Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v.102, p. 10871-10878, 1998.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2nd ed. New York: VCH Publishers, 1991. 496 p.