



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ZnO E
CuO SUPORTADOS EM Si PARA APLICAÇÃO EM
FOTOELECTROCATÁLISE**

Ana Paula Pereira da Rosa

Orientador: Prof. Dr. Amílcar Machulek Junior

Coorientador: Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante

Campo Grande - 2018



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ZnO E CuO SUPORTADOS EM Si PARA APLICAÇÃO EM FOTOELETROCATÁLISE

Ana Paula Pereira da Rosa

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para obtenção do título de Doutora em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Amílcar Machulek Junior

Coorientador: Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante

Campo Grande - 2018



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



FICHA CATALOGRÁFICA

DA ROSA, ANA PAULA PEREIRA

Síntese e caracterização de nanoestruturas de ZnO e CuO suportados em Si para aplicação em fotoeletrocatalise. – Campo Grande, 2018, 151f.

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Jr

Coorientador: Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante

Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

1. Fotoeletrocatalise; 2. ZnO; 3. Nanobastões; 4. CuO; 5. Semicondutor; 6. Dicloridrato de mitoxantrona; 7. Agente antineoplásico; 8. Reutilização; 9. Eletrodos; 10. Intermediários.



TERMO DE DEFESA

() – Dissertação (X) – Tese () – Qualificação

ALUNA
ANA PAULA PEREIRA DA COSTA

TÍTULO DO TRABALHO

Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de ZnO e CuO Suportados em Si para Aplicação em Fotoeletrocatalise.

Defesa de Tese de Doutorado submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado e Doutorado (Resolução nº 24/2018) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.

COMISSÃO EXAMINADORA

NOME	INSTITUIÇÃO DE ENSINO	ASSINATURA
Amilcar Machulek Junior	UFMS	
Daniela Cristina Manfroi Rodrigues	UEMS	
Eliandro Faoro	UFGD	
Gleison Antonio Casagrande	UFMS	
Heberton Wender Luiz dos Santos	UFMS	

Campo Grande, 02 de março de 2018.

“Dedicatória”

Aqueles que em momento algum me abandonaram, mesmo quando tudo parecia escuro e sem saída. A minha família que jamais duvidou ou deixou-me só, mesmo quando nem eu acreditava em mim. A vocês meus amores o meu mais sincero agradecimento e meu amor eterno. Agradeço a Deus todos os dias por tê-los em minha vida. Sem vocês eu não teria chegado até este momento.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sem ele nada disso teria sido possível.

Ao professor Dr. Amilcar Machulek Junior, pela paciência, orientação e esclarecimentos durante este período.

Ao Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante, por todo incentivo, puxões de orelha, auxílio e amizade. Muito obrigada.

Ao professor Dr. Enda McGlynn, da Dublin City University, por ter me recebido em seu grupo de pesquisa e ensinado tantas coisas durante o doutorado sanduíche.

Aos colegas Débora Antônio da Silva e Lucas de Melo da Silva pelo grande auxílio, colaboração e por compartilhar comigo seu conhecimento.

A colega e amiga Aline Garcia por todo apoio, finais de semana de trabalho e risadas no laboratório, pelas conversas sérias e pelas descontraídas e pelo ombro amigo que foi fundamental na fase final de todo este processo. Registro aqui meu agradecimento, reconhecimento e desejo de que a amizade se expanda para muito além do meio acadêmico.

A minha querida amiga Luciana Ravaglia que esteve comigo em tantos momentos. Obrigada pela sua amizade, pela companhia, pelo carinho e por todas as vezes que sentou ao meu lado e simplesmente me ouviu desabafar. Carregarei a memória de todas nossas conversas e a certeza de que muitos outros momentos ainda virão.

Aos companheiros de jornada do laboratório de pesquisa 6, que estiveram sempre presentes e, de uma forma ou outra, auxiliaram o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada.

À CAPES pelo apoio financeiro que possibilitou esta pesquisa e a UFMS por receber-me de braços abertos.

As minhas queridas irmãs Cristiane e Andréa, que incansavelmente estiveram ao meu lado madrugadas, manhãs, tardes e noites, sempre me incentivando e achando as soluções mais mirabolantes para os problemas. Obrigada por fazerem

meus dias e minha vida mais feliz, obrigada por jamais desistirem e por se fazerem presentes 24 h por dia mesmo com uma distância física de milhares de KM nos separando.

Aos meus sobrinhos, os anjos que enchem minha vida de esperança, de sorrisos e de amor.

A meus pais, que tanto me ensinaram, que seguraram minha mão quando aprendia a andar e que ainda hoje a seguram quando caio e preciso levantar. Não existem palavras que possam descrever todo meu amor e gratidão.

A minha avó Itália que tanto orou por esta neta e para esta neta. Teus carinhos, mimos, amores, orações e lições estão e sempre estarão comigo.

Ao homem que se fez presente todos os dias da minha vida nos últimos quatro anos, aquele que conquistou minha amizade e quando dei por mim, já havia conquistado meu coração. A ti Silvino, que foste parte fundamental nesta etapa, a ti que todos os dias me reforça que sou mais forte do que penso e que me faz crer ainda mais no amor, a ti o meu muito obrigada.

Epígrafe

“Entrega o teu caminho ao SENHOR, confia nele, e o mais ele o fará”

Salmo 37:5

“Com os pés na Terra e os olhos no céu”

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	18
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	19
RESUMO.....	20
ABSTRACT	22
1 INTRODUÇÃO	24
1.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	27
1.1.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	28
1.1.2 FOTOELECTROCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	31
1.2 ÓXIDO DE ZINCO	33
1.3 ÓXIDO DE COBRE (II).....	35
1.4 AZUL DE METILENO.....	38
1.5 MITOXANTRONA	39
1.6 OBJETIVO.....	41
1.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
2 DESENVOLVIMENTO	42
2.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	42
2.2 PARTE EXPERIMENTAL	43
2.2.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS	43
2.2.1.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE ZINCO	44
2.2.1.1.1 SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ZnO POR DEPOSIÇÃO EM BANHO QUÍMICO.....	44
2.2.1.1.2 SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ZnO POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA COM TRANSPORTE FASE DE VAPOR (RCTFV).....	47
2.2.1.2 SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE	48
2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS	49
2.2.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	49
2.2.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	50
2.2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS).....	52
2.2.2.5 VOLTAMETRIAS.....	55

2.2.2.5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	55
2.2.2.5.2 VOLTAMETRIA LINEAR.....	56
2.2.3. DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS.....	58
2.2.3.1 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO	59
2.2.3.1.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS DA SOLUÇÃO DE AZUL DE METILENO NA TAXA DE DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA.....	59
2. 2. 3. 1. 2 DEGRADAÇÃO DO AM UTILIZANDO LÂMPADA UVA 18 W COMO FONTE DE RADIAÇÃO.....	60
2. 2. 3. 1. 3 DEGRADAÇÃO DO AM UTILIZANDO SISTEMA FOTOELETROCATÁLISE/H ₂ O ₂	61
2.2.3.2 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO PARA MITOXANTRONA.....	61
2.2.4 ACOMPANHAMENTO DA DEGRADAÇÃO	62
2.2.4.1 ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	62
2.2.4.2 ANÁLISE DOS INTERMEDIÁRIOS RESULTANTES DA DEGRADAÇÃO DA MITOXANTRONA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR ELETROSPRAY (ESI-MS).....	65
2.2.4.3 ANÁLISE DE TOXICIDADE.....	65
2.2.4.3.1 ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS UTILIZANDO <i>ALLIUM CEPA</i> .	66
2.2.4.3.2 ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS UTILIZANDO <i>ARTEMIA SALINA</i>	69
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANONASTÕES DE ZnO SUPORTADOS EM FOLHAS DE Si	71
3.1.1 SÍNTESE DE NANONASTÕES DE ZnO SUPORTADOS EM FOLHAS DE Si.....	71
3.1.1.2 FORMAÇÃO DA PRIMEIRA CAMADA DE ZnO POR <i>DROP COATING</i>	71
3.1.1.3 SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ZnO POR BANHO QUÍMICO (DBQ)	73
3.1.1.4 SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ZnO VIA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA COM TRANSPORTE EM FASE DE VAPOR (RCTFV).....	74

3.1.2	MICROSCOPIA ELTRÔNICA DE VARREDURA PARA NANOESTRUTURAS DE ZnO.....	76
3.1.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ZnO.....	80
3.1.4	ESPECTROSCOPIA FOTOELTRÔNICA POR RAIOS X PARA ZnO..	82
3.1.5	ÂNGULO DE CONTATO: ZnO/DBQ E ZnO/RCTFV.....	84
3.1.6	INVESTIGAÇÃO DA FOTOATIVIDADE DO ZnO.....	85
3.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE COBRE	89
3.2.1	SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE	89
3.2.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CuO	90
3.2.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE CuO	93
3.2.4	ESPECTROSCOPIA FOTOELTRÔNICA POR RAIOS X PARA CuO	94
3.2.5	ÂNGULO DE CONTATO: NANOAGULHAS DE CuO.....	95
3.2.6	VOLTAMETRIAS CÍCLICA CuO.....	96
3.2.7	INVESTIGAÇÃO DA FOTOATIVIDADE DO CuO	97
3.3	ACOMPANHAMENTO DAS DEGRADAÇÕES.....	100
3.3.1	AVALIAÇÃO DOS ZnO SINTETIZADOS PARA FOTOELETRODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	100
3.3.1.1	DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO AM UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg DE 80 W COMO FONTE DE RADIAÇÃO	100
3.3.1.2	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO ZnO/DBQ COMO ELETRODO DE TRABALHO PARA A DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO AM UTILIZANDO LÂMPADA UVA.....	105
3.3.2	AVALIAÇÃO DOS CuO SINTETIZADOS PARA FOTOELETRODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO E MITOXANTRONA	107
3.3.2.1	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO CuO COMO ELETRODO DE TRABALHO PARA A DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO AM UTILIZANDO LÂMPADA UVA.....	107
3.3.2.2	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO CuO COMO ELETRODO DE TRABALHO PARA DEGRADAÇÃO DO AM, EM SISTEMA FOTOELETROCATALÍSE/H ₂ O ₂ UTILIZANDO LÂMPADA UVA.....	108

3.3.2.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO CuO COMO ELETRODO DE TRABALHO PARA DEGRADAÇÃO DA MTX, EM SISTEMA FOTOELECTROCATÁLISE/ H_2O_2 UTILIZANDO LÂMPADA UVA.....	111
3.4 IDENTIFICAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS RESULTANTES DA DEGRADAÇÃO DA MITOXANTRONA POR FOTOELECTROCATÁLISE/ H_2O_2 UTILIZANDO CuO COMO ELETRODO DE TRABALHO.....	113
3.5 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DA MITOXANTRONA.....	117
3.5.1 BIOENSAIOS COM <i>ALLIUM CEPA</i>	117
3.5.2 TESTES TOXICIDADE <i>ARTEMIA SALINA</i>	119
3.6 REUTILIZAÇÃO DOS ELETRODOS	120
4 CONCLUSÕES	124
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
7 APÊNDICE	145
7.1 ACTINOMETRIA QUÍMICA.....	145
7.2 ESPECTROS DE EMISSÃO LÂMPADA UVA E VAPOR DE Hg.....	148

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de publicações abordando processos oxidativos avançados desde o ano de 1999 (Fonte: http://www.sciencedirect.com ; data da pesquisa: 17/01/2018).	28
Figura 2: Fotoativação de uma partícula de semicondutor e mecanismo de degradação por fotocatalise heterogênea.	31
Figura 3: Ilustração do processo fotoeletrocatalítico utilizando TiO_2 como catalisador.	32
Figura 4: Número de publicações sobre ZnO relacionado à fotoeletrocatalise desde o ano de 1985 (Fonte: http://www.sciencedirect.com ; data da pesquisa: 14/01/2018).	35
Figura 5: Número de publicações sobre CuO em fotoeletrocatalise desde o ano de 1980 (Fonte: http://www.sciencedirect.com ; data da pesquisa: 14/01/2018).	37
Figura 6: Estrutura do azul de metileno.	38
Figura 7: Estrutura do dicloridrato de Mitoxantrona.	40
Figura 8: Folhas de Si antes de clivadas.	45
Figura 9: Esquema de <i>drop coating</i> . A) Formação da gota, B) Espalhamento da gota na superfície, C) secagem (Autoria própria, de acordo com o procedimento experimental realizado baseado em BYRNE et al., 2010a).	46
Figura 10: Esquema de síntese de ZnO por deposição em banho químico (Autoria própria, síntese baseada em Byrne et al., 2010a).	47
Figura 11: Ilustração do processo de redução carbotérmica com transporte em fase de vapor.	48
Figura 12: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura.	50
Figura 13: Produção de Raios X.	51
Figura 14: a) Diagrama esquemático do processo de XPS, fotoionização de um átomo pela ejeção de um elétron 1S; b) Espectro de XPS para o Sn.	52
Figura 15: Media do ângulo θ junto à borda da gota do líquido.	53
Figura 16: Gota de água deionizada pronta para medida de ângulo de contato.	54
Figura 17: Voltametria com varredura linear. a) variação do potencial em função do tempo; b) variação da corrente em função do tempo. Onde E (potencial do eletrodo).	56
Figura 18: Reator fotoeletroquímico para realização de investigação de fotoatividade por voltametria linear.	57

Figura 19: Degradações dos poluentes orgânicos.	58
Figura 20: Ilustração de reator fotoeletrocatalítico empregue nos experimentos de degradação.	60
Figura 21: Ilustração da atenuação de um feixe de radiação quando passa por uma solução absorvente.	63
Figura 22: Espectro de absorção MTX 20 mg L ⁻¹ , antes e após processo de fotoeletrodegradação.	64
Figura 23: Esquema de bioensaios com allium cepa (Baseado no procedimento experimental dos bioensaios com allium cepa descritos em KLAUK et al., 2017). ...	68
Figura 24: Ilustração da determinação de CI50 para análise de toxicidade por bioensaio com Allium cepa. A - média das três maiores raízes de cada cebola; B – Média das médias das raízes para cada cebola; C – média geral do grupo (Ceb.1:Ceb.5).....	68
Figura 25: Formação de Zn(OH) ₂ na superfície do Si durante a formação da primeira camada de ZnO por drop coating.....	72
Figura 26: Formação dos nanobastões de ZnO durante a RCTFV.....	76
Figura 27: Imagens de MEV para ZnO/DBQ: a e b: amostra 1; c: amostra 2; d: amostra 3.	77
Figura 28: Imagens de MEV para ZnO/RCTFV, sendo a-c: amostra 1 e d-e: amostra 2.	79
Figura 29: Difrátograma de raios X para ZnO/DBQ e ZnO/DBQ.....	80
Figura 30: Difrátograma de raios X para ZnO/DBQ (a) e para ZnO/RCTFV (b).....	81
Figura 31: Espectros de XPS para os nanobastões de ZnO via DBQ (A: espectro completo; B: Zn 2p) e RCTFV (C: espectro completo; D: Zn 2p).	83
Figura 32: Deconvolução dos picos do espectro de O1s para nanobastões de ZnO/DBQ.....	83
Figura 33: Curva de fotocorrente-potencial obtida para eletrodo de nanobastões de ZnO/DBQ, em Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , ΔE: 1 – 4,0 V, 5 mV s ⁻¹ , UVA 18W.....	86
Figura 34: Curva de fotocorrente-potencial obtida para eletrodo de nanobastões de ZnO/RCTFV, em Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , ΔE: 0 - 4,0 V, 5 mV s ⁻¹ , UVA 18W.	86
Figura 35: Mecanismo de fotoeletrocatalise e principal mecanismo de reação para semicondutores do tipo n.	88
Figura 36: Curva de fotocorrente-potencial obtida para placa de Si puro, em Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , ΔE: 0 - 4,0 V, 5 mV s ⁻¹ , UVA 18W.	89

Figura 37:Imagens de MEV para CuO sintetizados em 0,1 mol L ⁻¹ durante 35 minutos. a-c: (A mesma síntese, denominada de amostra 1); d – (uma nova síntese denominada de amostra 2).....	91
Figura 38: Imagens de MEV para CuO sintetizados em 0,1 mol L ⁻¹ durante 15 minutos.	92
Figura 39: Imagens de MEV para CuO sintetizados em 0,1 mol L ⁻¹ durante 20 minutos.	92
Figura 40: Imagens de MEV para CuO sintetizados em 0,2 mol L ⁻¹ durante 35 minutos (A-D).....	93
Figura 41: Difratoograma de raios X para amostra de CuO e identificação dos picos obtidos pelo programa Match!.....	94
Figura 42: Espectros de XPS para CuO. A- espectro completo de XPS para o óxido de cobre; B- Espectro de XPS de alta resolução para CuO.....	95
Figura 43: Voltamograma cíclico obtido para eletrodo de CuO e placa de Si puro, em Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , ΔE: - 0,5 - 2,5 V, 50 mV s ⁻¹	97
Figura 44: Curva de fotocorrente-potencial obtida para eletrodo de CuO, em Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , ΔE: 1-3,5 V, 5 mV s ⁻¹ , UVA 18W.	98
Figura 45: Mecanismo de fotoeletrocatalise e principal mecanismo de reação para semicondutores do tipo p.	99
Figura 46: A) Espectro de absorção do azul de metileno para concentração de 20 mg L ⁻¹ ; B) Curva analítica para determinação de AM por espectrofotometria UV-Visível, λ = 664 nm.	101
Figura 47: Degradação fotoeletrocatalítica de AM 20, 40 e 80 mg L ⁻¹ , em meio de Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , aplicando potencial de 0,6 V em ZnO/DBQ, lâmpada de vapor de Hg de 80 W.	102
Figura 48: Degradação fotoeletrocatalítica empregando Si puro, ZnO/DBQ e ZnO/RCTFV como eletrodo de trabalho e fotólise direta de AM 20 mg L ⁻¹ , em meio de Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , potencial aplicado de 0,6 V, lâmpada de vapor de Hg de 80 W.	103
Figura 49: Imagem de MEV para ZnO/RCTFV após processo de fotoeletrocatalise, a) sob aumento de 1.500 vezes; b) sob aumento de 10.000 vezes.	104
Figura 50: Imagem de MEV para ZnO/DBQ após processo de fotoeletrocatalise, sob aumento de 20.000 vezes.	105

Figura 51: Degradação fotoeletrocatalítica (utilizando ZnO/DBQ, como eletrodo de trabalho), aplicando-se potenciais de 0,6, 1,5 e 2,5 V e fotólise direta de 20 mg L ⁻¹ de AM, em meio de Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , lâmpada UVA 18 W.....	107
Figura 52: Degradação fotoeletrocatalítica (utilizando CuO, como eletrodo de trabalho), aplicando-se potenciais de 0,6, 1,5 e 2,5 V e fotólise direta de 20 mg L ⁻¹ de AM, em meio de Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , lâmpada UVA 18 W.....	108
Figura 53: Mecanismo de fotocatalise em uma partícula de CuO na presença de H ₂ O ₂	109
Figura 54: Degradação fotoeletrocatalítica/H ₂ O ₂ (tendo CuO, como eletrodo de trabalho), aplicando-se potencial de 1,5 V, fotocatalise/H ₂ O ₂ utilizando CuO como catalisador e fotólise direta/H ₂ O ₂ de 20 mg L ⁻¹ de AM, em meio de Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ , lâmpada UVA.....	111
Figura 55: A: Espectro de absorção do Dicloridrato de Mitoxantrona para concentração de 20 mg L ⁻¹ B: Curva analítica construída por absorção da MTX medida em 658 nm.	112
Figura 56: Degradação fotoeletrocatalítica/H ₂ O ₂ (utilizando CuO, como eletrodo de trabalho), aplicando-se potencial de 1,5 V, fotocatalise/H ₂ O ₂ utilizando CuO como catalisador e fotólise direta/H ₂ O ₂ de 20 mg L ⁻¹ de Mitoxantrona, em meio de Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹	113
Figura 57: Via proposta para degradação da MTX por processo de fotoeletrocatalise/H ₂ O ₂	117
Figura 58: Resultados de toxicidade aguda de soluções de mitoxantrona através de bioensaios com allium cepa. C = Controle; ST = Sem tratamento; FD = Fotólise Direta/H ₂ O ₂ ; FC = Fotocatalise/H ₂ O ₂ tendo CuO como catalisador; FE3h = Fotoeletrocatalise/H ₂ O ₂ durante 3 h, (eletrodo de trabalho de CuO); FE6h = Fotoeletrocatalise/H ₂ O ₂ durante 6h (eletrodo de trabalho CuO).	118
Figura 59: Reutilização dos eletrodos de CuO após três ciclos de degradação de 20 mg L ⁻¹ MTX. FE = Fotoeletrocatalise, FC = Fotocatalise.....	121
Figura 60: Curva analítica para determinação de [Fe ²⁺] por espectrofotometria UV-Visível, λ = 510 nm.	147
Figura 61: Taxa de formação de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada UVA 18W) de uma solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol L ⁻¹	148
Figura 62: Espectro eletromagnético para radiação UV.	149
Figura 63: Espectro de emissão lâmpada UVA 18W.	150

Figura 64: Espectro de emissão lâmpada Hg 125 W.	151
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas aplicações do CuO.	36
Tabela 2: Médias de ângulo de contato para os óxidos de nanobastões de ZnO.	84
Tabela 3: Média de ângulo de contato para CuO.....	96
Tabela 4: Compostos intermediários propostos durante o processo de degradação da MTX por fotoeletrocatalise/H ₂ O ₂	114
Tabela 5: CL50 e UT para testes de toxicidade do medicamento MTX, utilizando Artemia Salina, sob diferentes processos de degradação.	120
Tabela 6: Fases cristalinas do TiO ₂ P-25 Degussa e comprimentos de onda onde pode ser ativado.....	149

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ETA: Estação de tratamento de águas

POAs: Processos Oxidativos Avançados

FTO: Óxido de Estanho dopado com Flúor

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

DRX: Difração de Raios X

DBQ: Deposição por Banho Químico

RCTFV: Redução Carbotérmica com Transporte em Fase de Vapor

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

DCU: Dublin City University

E_B : Energia de Ligação

E_c : Energia Cinética

$h\nu$: Energia do Fóton

W : Função Trabalho

ZnO/DBQ: Nanobastões de Óxido de Zinco por Deposição em Banho Químico

ZnO/RCTFV: Nanobastões de Óxido de Zinco por Redução Carbotérmica com Transporte em Fase de Vapor

AM: Azul de Metileno

MTX: Dicloridrato de Mitoxantrona

RESUMO

ROSA, A. P. P. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de ZnO e CuO Suportados em Si Para Aplicação em Fotoeletrocatalise**. 2018. 151f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS.

Eletrodos nanoestruturados de ZnO e CuO foram sintetizados e imobilizados sobre placas de Si para a aplicação em fotoeletrocatalise. ZnO foi sintetizado por deposição em banho químico (DBQ) e redução carbotérmica com transporte em fase de vapor (RCTFV) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou a existência de nanoestruturas na superfície. As análises de difração de raios X (DRX) de ZnO, preparados por ambos métodos, mostraram ZnO na fase wurtzita e uma orientação preferencial c-axial no crescimento dos nanobastões. A presença de ZnO foi confirmada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e medidas de ângulo de contato (AC) mostraram que ZnO/DBQ possuiu um comportamento levemente hidrofóbico enquanto ZnO/RCTFV é hidrofílico. Ambos os ZnO se mostraram fotoativos, sendo que ZnO/DBQ mostrou fotocorrente resultante maior em relação ao ZnO/RCTFV. Para a degradação de Azul de Metileno (AM) (20 mg L^{-1} AM, $E = 0,6 \text{ V}$, lâmpada de vapor Hg/80 W (fluxo de fótons de $3,71 \times 10^{19}$ fótons s^{-1}) obteve-se 53% de remoção do composto alvo com ZnO/DBQ como eletrodo de trabalho, enquanto o eletrodo de ZnO/RCTFV removeu 43%. Entretanto, somente a fotólise direta degradou, 43% do AM. A baixa remoção do AM utilizando ZnO/RCTFV foi atrelada a desestruturação da superfície durante o processo de degradação. O teste de atividade catalítica utilizando ZnO/DBQ com lâmpada UVA/18 W (fluxo de fótons de $4,95 \times 10^{18}$ fótons s^{-1}) ($E = 1,5 \text{ V}$, 20 mg L^{-1} de AM) apresentou 6% de remoção do AM. Eletrodos de CuO sintetizados *via* banho químico apresentaram morfologia tipo agulha, caráter hidrofílico e fotoatividade, resultando em fotocorrente de $\sim 380 \mu\text{A}$. A existência de CuO na forma de tenorita foi evidenciada por DXR e os espectros de XPS mostraram presença de óxido de cobre II. As análises de atividade fotoeletrocatalítica do CuO, como eletrodo de trabalho, mostraram que o material só foi capaz de degradar satisfatoriamente o AM na presença de H_2O_2 (58% de degradação, lâmpada UVA/18 W, $E = 1,5 \text{ V}$). A fotoeletrodegradação do antineoplásico mitoxantrona (MTX) utilizando sistema fotoeletrocatalise/ H_2O_2 , tendo CuO como eletrodo de trabalho (UVA, $E = 1,5 \text{ V}$, 20 mg L^{-1} MTX) levou a 74% de degradação da MTX após três horas de experimento. Através da espectrometria de massas, 11 intermediários da MTX tiveram suas estruturas propostas pela primeira vez na literatura. Os testes de toxicidade da MTX (antes e após tratamento por fotoeletrocatalise/ H_2O_2) com *Artemia Salina* e *Allium Cepa*, mostraram diminuição na toxicidade aguda do meio conforme o antineoplásico foi degradado. Uma análise sobre a reutilização dos eletrodos de CuO foi realizada e obteve-se mais de 50% de degradação do fármaco após o mesmo eletrodo ter sido utilizado três vezes. Sendo assim, eletrodos de CuO suportados em silício apresentaram alta capacidade de serem utilizados como eletrodo de trabalho na degradação fotoeletrocatalítica/ H_2O_2 para remoção de compostos poluentes. Este fato abre um leque de possibilidades para aplicação de CuO no ramo da fotoeletrocatalise voltada para eliminação de compostos orgânicos presentes em águas residuais, tanto utilizando luz artificial quanto solar, visto que CuO é capaz de absorver na região do visível.

Palavras-chave: fotoeletrocatalise, ZnO, nanobastões; CuO, semicondutor, dicloridrato de mitoxantrona, agente antineoplásico; reutilização; eletrodos; intermediários.

ABSTRACT

ROSA, A. P. P. **Synthesis and Characterization of ZnO and CuO Nanostructures Supported in Si for Application in Photoelectrocatalysis**. 2018. 151f. Doctoral Thesis – Ph.D Program in Chemistry. Institute of Chemistry, Federal University of Mato Grosso do Sul, Campo Grande - MS.

Nanostructured ZnO and CuO electrodes were synthesized and immobilized on Si plates to photoelectrocatalysis application. ZnO was synthesized by chemical bath deposition (CBD) and carbothermal reduction with vapor phase transport (CR-VPT) and the scanning electron microscopy (SEM) showed the existence of nanostructures on the surface. X-ray diffraction (XRD) analyzes of ZnO, prepared by both methods, showed the ZnO wurtzite phase and a preferred c-axis orientation in the growth of the nanorods. The presence of ZnO was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and contact angle (CA) measurements showed that ZnO/CBD had a slightly hydrophobic behavior while ZnO/CR-VPT is hydrophilic. Both ZnO showed to be photoactive, with ZnO/CBD showing higher resultant photocurrent in relation to ZnO/CR-VPT. For the degradation of Methylene Blue (MB) (20 mg L^{-1} MB, $E = 0.6 \text{ V}$, Hg/80 W vapor lamp (photon flux of $3.71 \times 10^{19} \text{ photons s}^{-1}$), 53% of the compound was removed by ZnO/CBD as a working electrode, while the ZnO/CR-VPT electrode removed 43%. However, only direct photolysis degraded 43% of MB. The low removal of MB using ZnO/CR-VPT was coupled to surface disassembly during the degradation process. The catalytic activity test using ZnO/CBD with UVA/18 W lamp (photon flux of $4.95 \times 10^{18} \text{ photons s}^{-1}$) ($E = 1.5 \text{ V}$, 20 mg L^{-1} MB) showed 6% removal of MB. CuO electrodes synthesized through chemical bath presented needle-like morphology, hydrophilic character and photoactivity, resulting in $\sim 380 \text{ Ma}$ photocurrent. The presence of CuO in the tenorite form was evidenced by XRD and the spectra of XPS showed the presence of copper oxide II. The analysis of photoelectrocatalytic activity of CuO, as a working electrode, showed that the material was only able to satisfactorily degrade the MB in the presence of H_2O_2 (58% degradation, UVA/18 W lamp, $E = 1.5 \text{ V}$). The photoelectrodegradation of antineoplastic mitoxantrone (MTX) using photoelectrocatalysis system/ H_2O_2 , with CuO as working electrode (UVA, $E = 1.5 \text{ V}$, 20 mg L^{-1} MTX) led to 74% degradation of MTX after three hours of experiment. Through mass spectrometry, 11 MTX intermediates had their structures proposed for the first time in the literature. The toxicity tests of MTX (before and after photoelectrocatalysis/ H_2O_2 treatment) with *Artemia Salina* and *Allium Cepa* showed a decrease in the acute toxicity of the medium as the antineoplastic was degraded. An analysis of the reuse of the CuO electrodes was performed and obtained more than 50% degradation of the drug after the same electrode was used three times. Therefore, CuO electrodes supported in silicon presented high capacity to be used as a working electrode in the photoelectrocatalytic/ H_2O_2 degradation for the removal of polluting compounds. This fact opens a range of possibilities for the application of CuO in the field of photoelectrocatalysis aiming at the elimination of organic compounds present in wastewater, both using artificial and solar light, since CuO is able to absorb in the visible region.

Keywords: photoelectrocatalysis, ZnO, nanorods; CuO, semiconductor, mitoxantrone, antineoplastic agente; reusability; electrodes, intermediates.

1 INTRODUÇÃO

“Só percebemos o valor da água depois que a fonte seca”.

Provérbio popular

Desde criança ouve-se que “água é vida”. Entretanto, depois de escutar a mesma frase repetidas vezes, ela acaba tornando-se banal. Com o passar dos anos acostuma-se com essa sentença, esquecendo sua importância e veracidade. Há uma significativa preocupação com o meio ambiente de forma geral e uma ideia filosófica de salvar o planeta. O interessante e entristecedor é que deve-se salvá-lo de seus próprios habitantes. Todos os esforços em consertar o que fez-se de errado estão interligados, onde cada pequena “gota” serve para aumentar o nível desse mar de conhecimentos que um dia levará à novas terras... Espera-se que saiba-se manter o que for reconquistado.

O planeta Terra não é chamado carinhosamente de “planeta água” sem uma boa razão. Sabemos que cerca de dois terços da superfície é recoberta por água. A questão é que desses dois terços, somente 3% aproximadamente dessa água é própria para o consumo humano. Além disso, como se isso por si só já não fosse um problema, desses quase 3% apenas 2% são de águas acessíveis em rios, lagos e águas subterrâneas (CORCORAN et al., 2010). Tendo uma quantidade tão pequena de água própria para o consumo disponível, aliada ao aumento populacional, desenvolvimento industrial e tecnológico, consumo desenfreado de produtos, que conseqüentemente levam ao aumento de efluentes e poluição nos afluentes, pode-se dizer que, a cada dia que passa, enfrenta-se uma crescente crise mundial de qualidade de água (CORCORAN et al., 2010; BETHI et al., 2016). “Cerca de 1 bilhão de pessoas não possuem acesso à abastecimento de água potável e por volta de 2,6 bilhões não tem saneamento básico (IBHADON; FITZPATRICK, 2013)”.

Os tratamentos convencionais combinam processos físicos e químicos no intuito de remover sujeiras, vírus e bactérias presentes na água. As etapas geralmente aplicadas em uma estação de tratamento de água (ETA) englobam: pré-cloração, pré-

alcalinização, coagulação (adição de sulfato de alumínio ou férrico para aglutinar as partículas de sujeira), floculação, decantação, filtração (usando filtros compostos de pedras, areia e carvão antracito), pós-alcalinização, desinfecção (uso de cloro para remover vírus e bactérias) e fluoretação (<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47>).

Anos atrás, essas etapas eram suficientes para a remoção de sujeiras e obtenção de uma água considerada ideal para o consumo. Porém, com o crescente desenvolvimento de tecnologia e o aumento populacional, que acarreta uma fabricação cada vez maior de diversos produtos, entre eles os que contêm substâncias nocivas ao meio ambiente, tais como, produtos de higiene pessoal, medicamentos, produtos utilizados na fabricação de plásticos, anticoncepcionais, entre outros, atualmente existe uma gama de outras substâncias sendo lançadas nos corpos hídricos, que não estavam presentes quando o processo de tratamento foi desenvolvido (GOGATE; PANDIT, 2004, GIL et al., 2018). A maioria dos poluentes orgânicos persistentes são recalcitrantes e, mesmo que encontrados em concentrações muito baixas (nível traço), podem produzir efeitos perigosos devido a sua bioacumulação que acarreta toxicidade, e dependendo do tipo de composto pode provocar carcinogenicidade e mutagenicidade (GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018). Tais compostos eventualmente acabam passando pelo processo de tratamento de água e/ou esgoto persistindo mesmo depois de todas as etapas convencionais (GOGATE; PANDIT, 2004, GIL et al., 2018; GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018).

A maioria desses compostos que não são removidos completamente nos processos convencionais de tratamento de águas se enquadram nos chamados contaminantes emergentes (CE). Essas substâncias podem ser definidas como uma classe de produtos químicos não regulamentados, cujos efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente ainda não são suficientemente conhecidos (BARRIOS-ESTRADA et al., 2018; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Estes contaminantes podem acumular no ambiente aquático devido à incapacidade das plantas de tratamento convencionais de águas em degradá-los (PETROVIC; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003; GIL et al., 2017). Estes compostos são encontrados em solo, água e ar, em efluentes domésticos, industriais, hospitalares, efluentes

provenientes de atividade agrícola, pecuária e até mesmo ocorrendo em diferentes espécies de plantas (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Diversas substâncias são consideradas contaminantes emergentes, tais como: fármacos, compostos usados em produtos de higiene pessoal (ex: protetores solares), pesticidas; drogas ilícitas (BARRIOS-ESTRADA et al., 2018, GIL et al., 2017; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017) disruptores endócrinos (BARRIOS-ESTRADA et al., 2018) hormônios, alquilfenóis e seus derivados, sucralose e outros adoçantes artificiais, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas; retardantes de chama bromados; compostos perfluorados; siloxanos; benzotriazóis; ácidos naftênicos; percloratos; dioxinas; nanomateriais e microplásticos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Conhecer os danos que estes compostos podem causar e avaliar formas de remover completamente ou degradar estes produtos pode evitar problemas à saúde e ao meio ambiente em geral (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Muitos dos efeitos relacionados aos contaminantes emergentes são atribuídos à exposição crônica a esses compostos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017), “que não precisam ser necessariamente persistentes, uma vez que a taxa de transformação e remoção deles é atenuada pela introdução contínua desses compostos no meio ambiente” (PETROVIC; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003).

Com a necessidade da remoção desses compostos da água que chega até à torneira das casas, lavouras e animais, nas últimas décadas houve um crescimento significativo nas pesquisas de métodos que fossem hábeis em eliminar essas moléculas (GIL, et al., 2017; IBHADON; FITZPATRICK, 2013; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017). Uma das tecnologias mais promissoras são os chamados processos oxidativos avançados (POA's) (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017). “Comparados as técnicas de tratamento convencionais, os POA's são mais eficientes e capazes de degradar compostos orgânicos recalcitrantes” (BETHI et al., 2016)

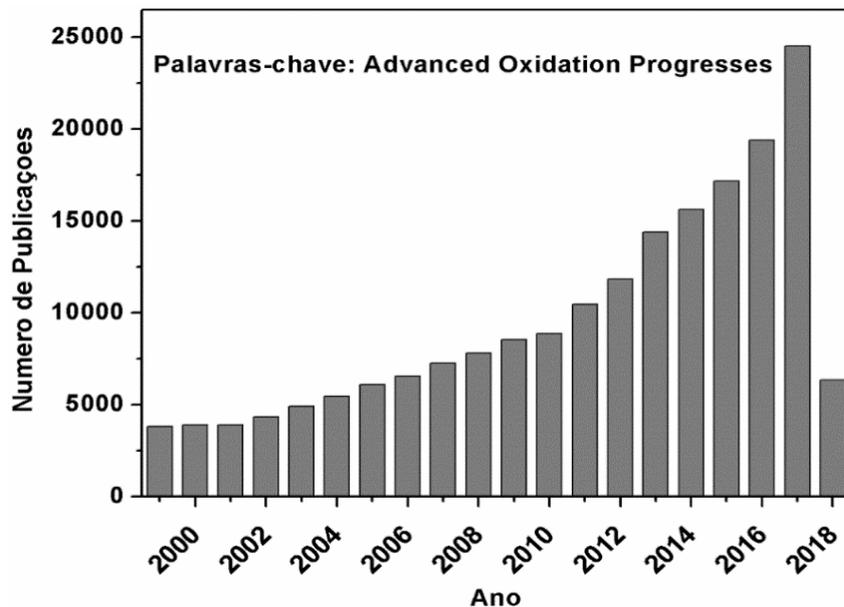
1.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POA's, caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, íons inorgânicos e água. Baseiam-se na geração *in situ* de espécies transitórias altamente reativas (i.e. H_2O_2 , HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , O_3), principalmente radicais hidroxila (HO^\bullet), para degradação e possível mineralização de compostos orgânicos (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017; CHONG et al., 2010; ESPLUGAS et al., 2002; PERA-TITUS et al., 2004). Os radicais HO^\bullet tem potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V (LEGRINI, et al, 1993) e um curto tempo de vida, podendo ser rapidamente auto eliminados do sistema de tratamento (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017). São altamente reativos, atacando as moléculas orgânicas rapidamente e de forma não seletiva (BETHI et al., 2016).

“Os POA's são chamados como tecnologias versáteis, devido a possibilidade de gerar radicais hidroxila de diferentes formas” (BEHTI et al.,2016). “Os mais utilizados são os sistemas químicos, fotoquímicos e fotocatalíticos, como H_2O_2 com radiação UVC ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), ozônio e processos baseados em ozônio (O_3 , O_3/UVC , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), processos baseados em dióxido de titânio (TiO_2/UV e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e os métodos baseados na reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)” (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017).

Nos últimos anos, observou-se um aumento no número de trabalhos científicos publicados evidenciando os POA's como processos promissores e eficazes na destruição de poluentes, tais como, antibióticos, medicamentos, antiepiléticos, pesticidas, 1,4-dioxano, clorofenol e alquilfenol (CRAPULLI et al., 2014; GUELFY et al., 2016; CAVALCANTE et al., 2015; SANCHES; CRESPO; PEREIRA, 2010; DA SILVA et al., 2016; YAHIAOUI et al., 2011; GOZZI, et al., 2017; WANG, et al., 2018a; DENG et al., 2013; KWON et al., 2012; YAHYA et al., 2014). A Figura 1 mostra o número de publicações com as palavras-chave: Advanced Oxidation Processes, desde o ano de 1999. Nota-se um aumento significativo no uso de POA's desde 2010, sendo que somente no ano de 2017 houveram mais de 24500 trabalhos publicados abordando este tema.

Figura 1: Número de publicações abordando processos oxidativos avançados desde o ano de 1999 (Fonte: <http://www.sciencedirect.com>; data da pesquisa: 17/01/2018).



Fonte: Próprio autor, 2018.

Dentre os POA's, a fotoeletrocatalise é foco neste estudo.

1.1.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O processo de fotocatalise envolve reações na superfície de um material semicondutor utilizado como catalisador, que sob iluminação adequada é capaz de gerar transportadores de carga, ou seja, transferir um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do semicondutor. Para que um elétron seja transferido da BV para a BC, o catalisador deve ser iluminado por uma fonte de radiação que possua energia maior ou igual que a energia de *band gap* do semicondutor (fonte de radiação que emita na região

em que o catalisador absorve). Uma vez formadas, as lacunas podem participar de reações que levarão à formação do radical HO* *in situ*. Estes radicais HO* possuem elevada capacidade oxidativa, sendo não seletivos e aptos a degradar uma ampla variedade de compostos orgânicos. A fotocatalise heterogênea utiliza catalisadores que apresentam baixo custo, baixa toxicidade e facilidade de obtenção além de haver a possibilidade de não apenas degradar os compostos orgânicos do meio como também levar à mineralização dos mesmos (formação de íons inorgânicos, CO₂ e

H₂O) (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017; CHONG et al., 2010; MENG; ZHANG, LI, 2015). Entretanto, a rápida recombinação do par elétron/lacuna formado se apresenta como uma grande desvantagem para aplicação da fotocatalise (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017; CHONG et al., 2010; MENG; ZHANG, LI, 2015).

Após a fotoativação (Equação 1), uma série de reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do material (Equações (2) – (9)) (CHONG, et al., 2010).

Formação do par elétron / lacuna (fotoexcitação) (CHONG, et al., 2010):



“Na ausência de uma espécie receptora de elétrons, o par elétron-lacuna pode sofrer recombinação, onde o elétron da banda de condução volta rapidamente para a banda de valência (nanosegundos) liberando energia na forma de calor (Equação (2)). Evitar este passo é crucial para o desenvolvimento do processo fotocatalítico” (CHONG, et al., 2010).



“A presença de O₂ no sistema pode inibir a recombinação do par elétron/lacuna, levando à formação do íon radical superóxido (O₂^{•-})” Equação (3) (CHONG, et al., 2010).



“O radical O₂^{•-} pode sofrer protonação, formando o radical hidroperoxila, HO₂[•] (Equação (4)), que subsequentemente, leva a formação de H₂O₂“ (Equações (5) e (6)) (CHONG, et al., 2010).

Protonação do radical superóxido (CHONG, et al., 2010):



Formação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) Equação 5-6 (CHONG, et al., 2010):



O radical HO[•] pode ser gerado pela quebra do H₂O₂ (dependendo do comprimento de onda da lâmpada utilizada como fonte de radiação) e pela oxidação da lacuna na banda de valência com água ou íons hidroxila (OH⁻) do meio (Equação (7)) (CHONG, et al., 2010).



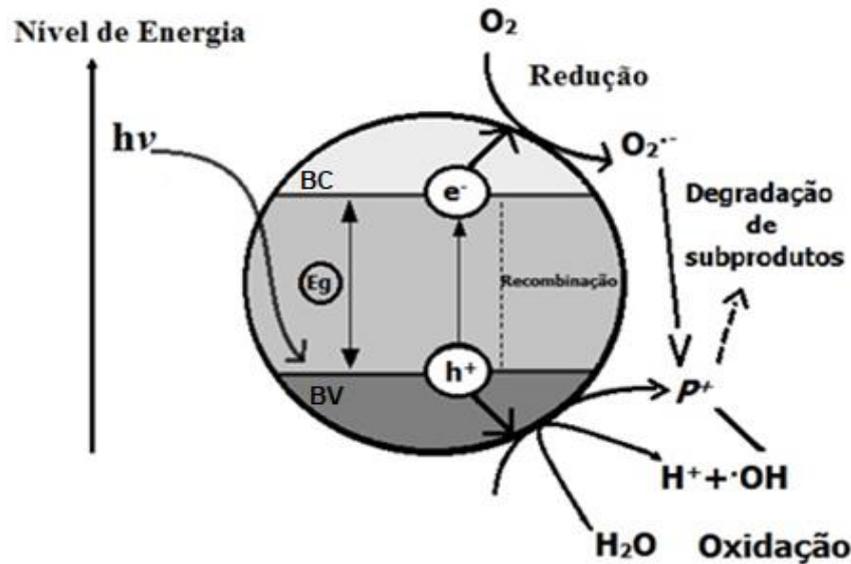
A fotodegradação dos compostos orgânicos pode ocorrer pelo ataque do radical HO[•] gerado no processo (Equação (8)) ou por oxidação direta pela lacuna na banda de valência (Equação (9)) (CHONG, et al., 2010):



Os radicais HO₂[•] e O₂^{•-} formados no meio também podem atacar o composto orgânico levando à sua degradação. Mesmo radical O₂^{•-} tendo potencial de oxidação de 1,77 V, ainda assim podem atacar moléculas orgânicas presentes no meio (MENG; ZHANG, LI, 2015).

A Figura 2 ilustra o processo de fotoativação de uma partícula de semicondutor e o mecanismo de degradação por fotocatalise heterogênea.

Figura 2: Fotoativação de uma partícula de semiconductor e mecanismo de degradação por fotocatalise heterogênea.



Fonte: Adaptada de CHONG, et al., 2010.

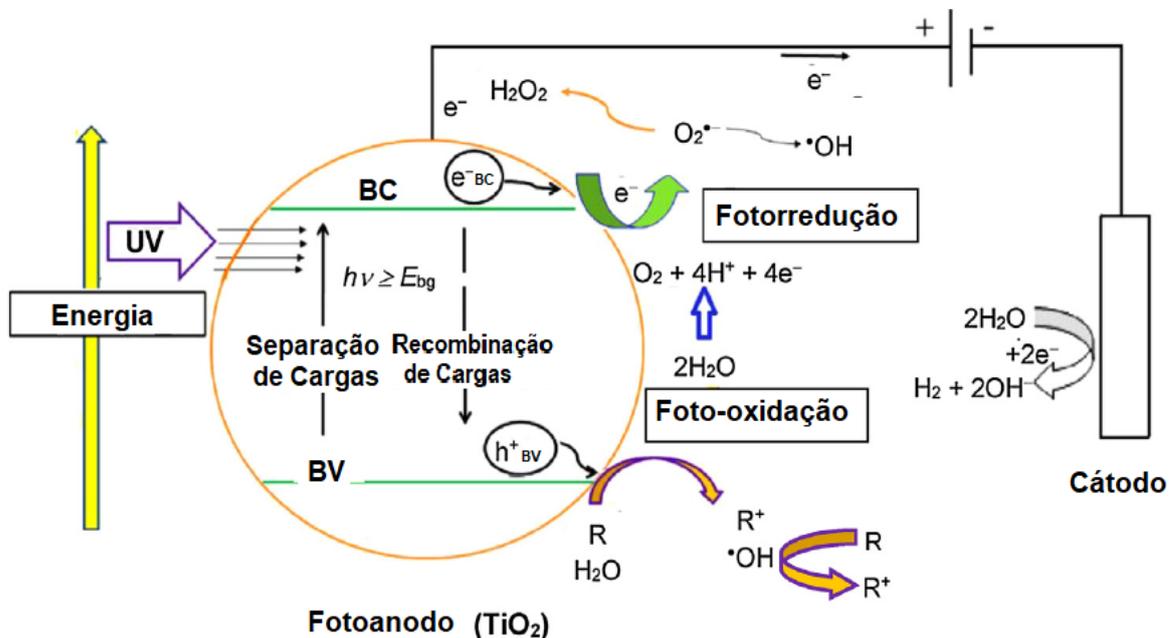
Entretanto, a utilização de catalisadores para o tratamento de água ainda apresenta uma série de dificuldades técnicas. A remoção do catalisador após o processo permanece sendo um grande obstáculo para a aplicação no uso industrial (CHONG, et al., 2010). Por isso, o desenvolvimento de catalisadores imobilizados sobre um substrato é de suma importância. Outra possibilidade para melhorar o processo é a aplicação de um potencial externo para reduzir a recombinação do par elétron-lacuna, denominada fotoeletrocatalise heterogênea.

1.1.2 FOTOELETROCATÁLISE HETEROGÊNEA

Em um sistema de fotoeletrocatalise, quando o par elétron/lacuna é formado devido a incidência de luz sobre o catalisador, a recombinação destas cargas fotogeradas pode ser minimizada através da aplicação de um potencial no semiconductor utilizado como eletrodo de trabalho (QIU; ZHANG; ZHAO, 2012; LIANOS, 2017; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017). Em um semiconductor do tipo n, a aplicação de um potencial adequado no eletrodo faz com que os elétrons fotogerados sejam levados ao contra eletrodo e as lacunas migrem para a superfície

do catalisador participando de reações de oxidação enquanto que reações de redução ocorrem na superfície do contra eletrodo. A inibição da recombinação dos pares elétron/lacuna aumenta a propriedade fotocatalítica do material e a velocidade de reação. (QIU; ZHANG; ZHAO, 2012; LIANOS, 2017; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017). A Figura 3 ilustra o processo fotoeletrocatalítico utilizando TiO_2 como catalisador.

Figura 3: Ilustração do processo fotoeletrocatalítico utilizando TiO_2 como catalisador.



Fonte: Adaptado de GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017.

Entre os semicondutores a serem aplicados em fotocatalise e fotoeletrocatalise, dióxido de titânio (TiO_2) é o mais amplamente investigado, devido à sua alta fotoatividade, baixo custo, baixa toxicidade e boa estabilidade química e térmica (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017; PELAEZ et al., 2012). É um semicondutor do tipo n, onde a fase mais ativa, conhecida como anatase, apresenta um *band gap* de 3,2 eV (PELAEZ et al., 2012). “Para dar início ao processo de degradação utilizando TiO_2 anatase como catalisador, o material necessita ser iluminado com luz de comprimento de onda que exceda o *band gap* do óxido (3,2 eV), o que significa luz com $\lambda < 387$ nm. Existem lâmpadas UV que são capazes de ativar o TiO_2 , porém, quando pensa-se na utilização da luz solar como fonte de radiação, um empecilho surge limitando o uso do TiO_2 . A parte UV na luz solar natural representa apenas 5-

8% do espectro o que leva a limitação do uso do TiO_2 como catalisador para tratamento de água quando utilizada luz solar como fonte de radiação” (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

Como alternativa para utilização de TiO_2 como catalisador, semicondutores de óxido de zinco (ZnO) e óxido de cobre (CuO) foram foco de investigação nesta pesquisa.

1.2 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) possui várias aplicações, é comumente utilizado como pigmento em tintas, um dos componentes do cimento, vidros, pneus, colas, tinta branca, reagentes, papel de fotocópia, retardante de chamas, fungicidas, cosméticos e cimento dental (MCGLYNN; HENRY; MOSNIER, 2010). A sua ampla utilização pode ser explicada por vários fatores, como coloração branca do material, atividade química, capacidade de bloquear UV, condutividade térmica e bioatividade. O ZnO é amplamente utilizado em produtos cosméticos e farmacêuticos, incluindo pomadas e protetor solar. Além disso, é utilizado em diversos setores tecnológicos, tais como, indústria de semicondutores, principalmente na manufatura de varistores, também como óxido condutor transparente, fotocondutor e substância fosforescente (MCGLYNN; HENRY; MOSNIER, 2010).

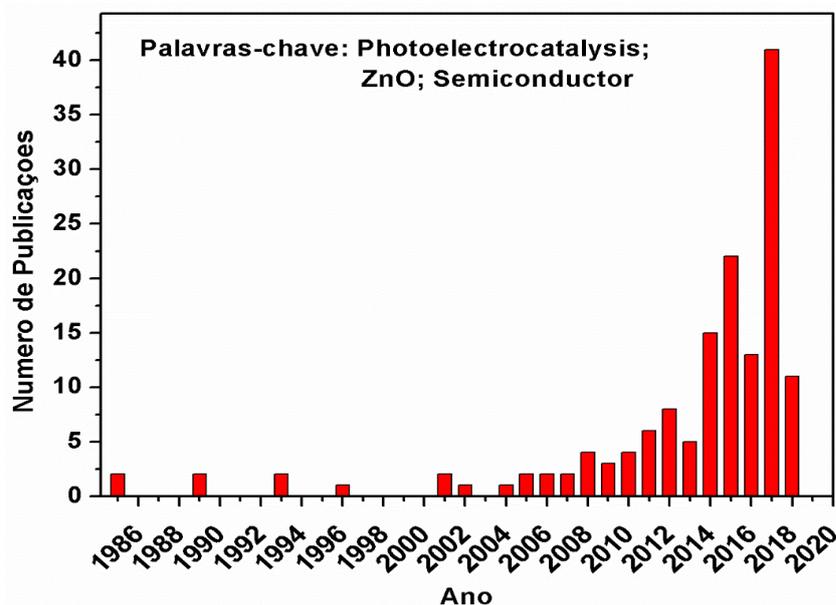
O foco maior na pesquisa sobre ZnO tem sido a síntese de nanoestruturas caracterização e aplicação desses materiais, principalmente devido a facilidade para se sintetizar este ZnO sobre uma ampla gama de substratos e temperaturas. (MCGLYNN; HENRY; MOSNIER, 2010). Entretanto, a morfologia do ZnO é sensível aos parâmetros de síntese adotados: temperatura, pressão, substrato, fluxo de gás. Um dos principais desafios na pesquisa de nanoestruturas de ZnO é controlar a síntese para que a morfologia desejada recubra uma larga área superficial e, através desse controle, garantir a reprodutibilidade do ZnO sintetizado. O controle da síntese, a reprodutibilidade e a síntese sobre grandes áreas superficiais, tem sido o maior foco de estudos dos pesquisadores que trabalham com ZnO e suas aplicações. Somente resolvendo esta questão, é que as morfologias descobertas poderão ser utilizadas em dispositivos em escala comercial (MCGLYNN; HENRY; MOSNIER, 2010).

Um método amplamente utilizado para a síntese de nanoestruturas de ZnO é a deposição através de banho químico. Em linhas gerais, o crescimento de nanoestruturas de ZnO na superfície de um substrato *via* deposição em banho químico, pode ser explicado da seguinte maneira: uma solução contendo íons Zn^{2+} e um agente complexante (tendo um meio alcalino, preferencialmente $pH > 9,0$, e a solução supersaturada do agente complexante), leva à formação do que os pesquisadores chamam de unidades formadoras, ou complexos solúveis estáveis sob essas condições, que reagirão favoravelmente com a superfície do substrato imerso na solução (em muitos casos já com uma camada de ZnO pré-depositada) levando a formação das nanoestruturas de ZnO suportadas. A formação das nanoestruturas ocorre por duas etapas: nucleação, seguida de crescimento do ZnO (Xu et al., 2006; SAEED; O'BRIEN, 1995; MOSAYEBI; AZIZIAN; HAJIAN, 2015; YAMABI; IMAI, 2002; PETERSON; FIELDS; GREGG, 2004; LI et al., 1999). Alguns exemplos de precursores que podem ser utilizados como fonte de Zn^{2+} são: $Zn(NO_3)_2$ (PETERSON; FIELDS; GREGG, 2004), $ZnCl_2$ (Xu et al., 2006; TAUNK et al., 2015) e $Zn(CH_3COO)_2$ (LI et al., 1999; SAEED; O'BRIEN, 1995; MOSAYEBI; AZIZIAN; HAJIAN, 2015); e como agentes complexantes: solução de amônia (LI et al., 1999; Xu et al., 2006;), NaOH (MOSAYEBI; AZIZIAN; HAJIAN, 2015; TAUNK et al., 2015; PETERSON; FIELDS; GREGG, 2004), etilenodiamina (SAEED; O'BRIEN, 1995), trietanolamina (TAUNK et al., 2015), entre outros.

Quando o foco é a fotocatalise e fotoeletrocatalise utilizando ZnO como catalisador, poucos são os trabalhos encontrados. A Figura 4 mostra o número de trabalhos resultantes, após uma pesquisa no banco de dados *Science Direct*, utilizando as palavras-chave: ZnO, fotoeletrocatalise e semicondutores. Nota-se crescimento gradual na utilização deste tipo de material em sistemas fotoeletrocatalíticos a partir do ano de 2010, no entanto, continua sendo uma aplicação pouco explorada, comprovada por 149 artigos, até a data da pesquisa (14/01/2018), em comparação ao TiO_2 que foi encontrado 524 artigos na mesma base de dados utilizando as mesmas palavras-chaves, somente trocando ZnO por TiO_2 . Dentre estes trabalhos, do melhor do nosso conhecimento, foi encontrado somente o trabalho de Lin et. al., 2015, que utiliza nanobastões de ZnO na degradação fotoeletrocatalítica do fármaco paracetamol (50 mg/L).

Neste trabalho de Lin et. al., 2015, nanobastões de óxido de zinco sobre filmes de óxido de estanho dopado com fúor (FTO) foram sintetizados *via* método hidrotérmico e o processo fotoeletrocatalítico foi realizado utilizando sistema de três eletrodos. Com área ativa do fotoanodo 1 cm², aplicando-se 0,6 V durante 20h e uma lâmpada de 365 nm como fonte de radiação (Xe 300W equipada com monocromador). Após 20h de experimento, os pesquisadores obtiveram 62% de degradação do paracetamol.

Figura 4: Número de publicações sobre ZnO relacionado à fotoeletrocatalise desde o ano de 1985 (Fonte: <http://www.sciencedirect.com>; data da pesquisa: 14/01/2018).



Fonte: Próprio autor, 2018.

1.3 ÓXIDO DE COBRE (II)

Óxido de cobre (II) é um material semicondutor do tipo p de baixo *band gap* (1,2 eV *in bulk*) e aplicado como base para vários supercondutores de alta temperatura. Nos últimos anos tem sido extensivamente estudado devido a sua possibilidade de aplicação em vários campos, como demonstrado na Tabela 1 (ZHANG, et. al., 2014). Estudos recente tem demonstrado que CuO em nanoescala pode ser usado para preparar nanocompósitos orgânico-inorgânico com alta condutividade térmica, alta

condutividade elétrica, alta resistência mecânica, durabilidade em altas temperaturas e muito mais (ZHANG, et. al., 2014).

Tabela 1: Algumas aplicações do CuO.

Tipo de utilização	Referência
Baterias de lítio recarregáveis	DANG et al., 2017; MOHAPATRA et al., 2016; WANG et al., 2014)
Células solares	YU; CHIEN; WANG, 2016; LI et al., 2017a),
Sensores de gás	WIMMER-TEUBENBACHER et al., 2017
Biosensores	(MOLAZEMHOSSEINI et al., 2017; YUAN et al., 2017)
Fotodetectores	(WANG et al., 2011; CHAHROUR et al., 2016)
Materiais energéticos	YIN et al. 2017a
Emissão de campo	HU et al., 2015
Supercapacitores	KRISHNAMOORTY; KIM, 2013; MOOSAVIFARD et al., 2014
Remoção de poluentes inorgânicos	SAMAD et al., 2016; GUPTA et al., 2016
Fotocatálise	BELAISSA et al., 2016; ZHANG et al., 2017; XU et al., 2017

Fonte: Tabela baseada nas aplicações listadas em ZHANG et al., 2014.

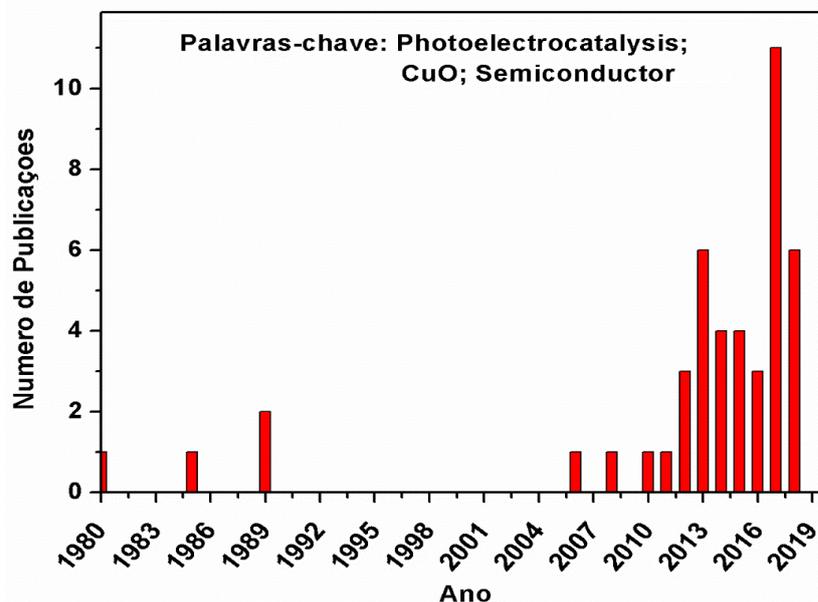
Assim como acontece com o ZnO, também para o CuO, poucos são os trabalhos encontrados utilizando este material como catalisador em fotoeletrocatalise para degradação de compostos orgânicos (Figura 5). Apesar das promissoras propriedades do óxido, o emprego no processo fotoeletrocatalítico ainda é pouco explorado. Em uma pesquisa realizada no banco de dados *Science Direct*, apenas 45 artigos foram encontrados com as palavras-chave: fotoeletrocatalise, CuO e semicondutor nos últimos 37 anos. Dentre estes estudos encontrados, apenas dois trabalhos foram encontrados, neste banco de dados com as palavras-chave selecionadas, utilizando CuO nanoestruturado par aplicação em fotoeletrocatalise.

ESWAR; SINGH, MADRAS, 2018, em sua pesquisa, utilizaram nanopartículas de CuO em um sistema combinado, tendo eletrodos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), platina e SCE como trabalho, contra e referência, respectivamente, para

a degradação simultânea do antibiótico tetraciclina e da bactéria *E. coli*. Em outro trabalho, ESWAR et al., 2018, utilizaram CuO imobilizado sobre folhas de cobre e FTO como eletrodo de trabalho em fotoeletrocatalise para inativação fotoeletrocatalítica de bactérias. A pesquisa no banco de dados *Science Direct*, utilizando as palavras chave fotoeletrocatalise, CuO e semiconductor, mostrou somente um trabalho que utiliza CuO como um dopante para outras estruturas (VALDEZ et al., 2012;) sendo o uso de Cu como parte integrante de outro material, TiO₂ por exemplo (HUA et al. 2016; ZHANG et al., 2013; XIE et al., 2017; LIMA et al., 2017; LEE et al., 2018). BRITO; ZANONI, 2017 e BRITO, HUDARI; ZANONI, 2018, relatam o uso de CuO como material componente de semicondutores do tipo p-n.

Até a data da pesquisa no banco de dados *Science Direct*, nenhum trabalho utilizando CuO suportado como eletrodo de trabalho na degradação fotoeletrocatalítica de agentes antineoplásicos foi encontrado.

Figura 5: Número de publicações sobre CuO em fotoeletrocatalise desde o ano de 1980 (Fonte: <http://www.sciencedirect.com>; data da pesquisa: 14/01/2018).



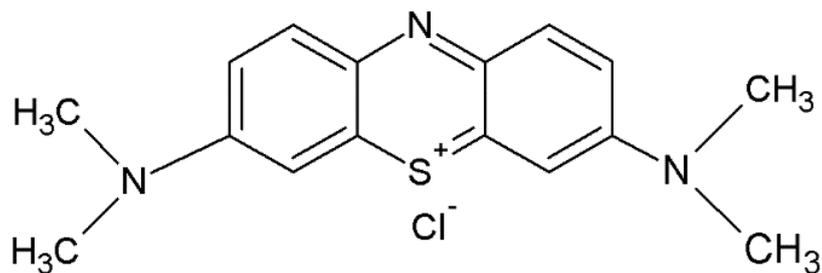
Fonte: Próprio autor, 2018.

1.4 AZUL DE METILENO

Corantes são amplamente utilizados na indústria (têxtil, de couro, papel, plástico, etc.) e conseqüentemente, seu descarte em corpos hídricos ocorre na mesma escala. Essa grande quantidade de material descartado no meio ambiente causa preocupações em relação aos seus efeitos à saúde em geral o fato de gerar coloração na água faz com que as pessoas rapidamente associem a cor à qualidade de água (RAFATULLAH, et. al., 2010).

O azul de metileno (AM) é um corante a base de anilina, sintetizado pela primeira vez em 1876, por Henrich Caro, para tingir algodão (YANG, et. al., 2017). Atualmente, AM (Figura 6) é a substância mais comumente utilizada para colorir algodão, madeira e seda. Quando em contato com os olhos, é capaz de causar queimaduras, que podem ser responsáveis por danos permanentes para os olhos de humanos e animais. A inalação pode provocar períodos de respiração rápida ou difícil enquanto que a ingestão, leva a sensação de queimadura, podendo causar também náusea, vômito, transpiração aguda, confusão mental e metemoglobinemia (RAFATULLAH, et. al., 2010). Atualmente, é amplamente utilizado na indústria farmacêutica sendo capaz de ser utilizado para tratamento de um espectro de doenças cada vez maior (YANG, et. al., 2017).

Figura 6: Estrutura do azul de metileno.



Fonte: Próprio autor, 2018.

1.5 MITOXANTRONA

A quantidade de medicamentos que se produz anualmente em todo o mundo é imensa, medicamentos estes destinados á tratamento de doenças não somente em seres humanos como também em animais. Por serem sintetizados para o combate de enfermidades, acabam que quando descartados no meio ambiente, mesmo que em quantidades muito pequenas, tornam-se potencialmente tóxicos e muitas vezes são biocomumulativos (SANTOS, et al., 2010).

Essas moléculas podem ter origem em:

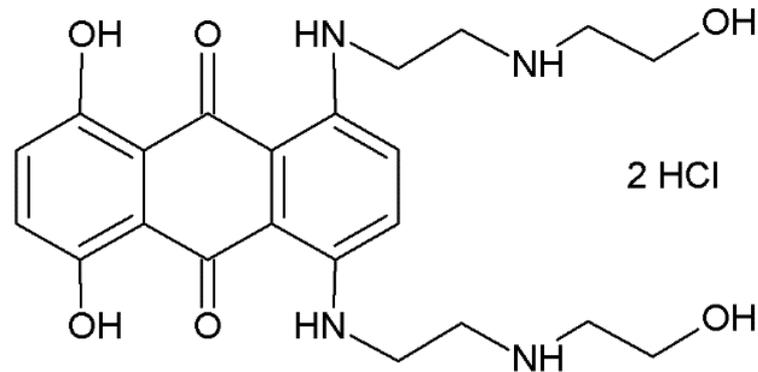
- “medicamentos humanos, com uso doméstico e hospitalar” (DESTRIEUX, et al., 2017);
- “medicamentos veterinários, com uso doméstico e agrícola” (DESTRIEUX, et al., 2017);
- “produção de resíduos de fármacos pelas indústrias químico-farmacêuticas” (DESTRIEUX, et al., 2017).

Os chamados agentes antineoplásicos, são desenvolvidos para tratamento de câncer, sendo assim, trabalham no combate de células que estão em proliferação descontrolada. Quando em contato com células normais, podem apresentar o mesmo tipo de ação e deterioração de células saudáveis (SANTOS, et al., 2010).

Mitoxantrona (MTX) é uma droga de antracenodiona que intercala o DNA e inibe a topoisomerase II (KIMBROUGH, et al., 2012). Foi desenvolvida no final os anos 70, como um agente antineoplásico. Utilizada para o tratamento de várias doenças malignas como câncer de mama (NEUHAUS; KIESEIER; HARTUNG, 2006; NUSSBAUMER, et. al., 2011) câncer de próstata avançado, linfoma (NUSSBAUMER, et. al., 2011; NEUHAUS; KIESEIER; HARTUNG, 2006), leucemia (NEUHAUS; KIESEIER; HARTUNG, 2006; KIMBROUGH, et al., 2012; NUSSBAUMER, et. al., 2011) e algumas vezes para esclerose múltipla secundária progressiva (KIMBROUGH, et al., 2012).

Mitoxantrona (Figura 7) ou dicloridrato de 1,4-Diidroxi-5,8-bis-[[2-[(2-hidroxietil)-amino]-etil]amino] antraquinona ($C_{22}H_{28}N_4O_6 \cdot 2HCl$), é um derivado sintético da antracenodiona relacionado às antraciclinas doxorubicina e daunorrubicina (NEUHAUS; KIESEIER; HARTUNG, 2006).

Figura 7: Estrutura do dicloridrato de Mitoxantrona.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Embora tenha sido recuperada (em fezes e urinas de pacientes) em baixas porcentagens após a administração, a MTX pode permanecer por até 9 meses no corpo de pacientes com câncer (NEUHAUS; KIESEIER; HARTUNG, 2006).

Desta forma, é de suma importância, a investigação de métodos alternativos de tratamento para a eliminação eficiente deste contaminante e seus metabólicos em águas residuais.

Em uma pesquisa feita no banco de dados *Web of Science*, somente um trabalho foi encontrado utilizando processos oxidativos avançados para degradar este contaminante. CAVANCANTE, et al., 2013 em sua pesquisa, degradaram a mitoxantrona utilizando processos Fenton, foto-Fenton, foto-Fenton solar e UV/H₂O₂, onde alcançaram uma mineralização do composto de 72,82 e 90% para degradações *via* foto-Fenton e UV/H₂O₂. Além disso, os pesquisadores indicaram, por meio de medidas voltamétricas e espectrofotométricas, a provável formação de um complexo da MTX com Ferro (III).

Pensando na necessidade de se melhorar a qualidade da água disponível para consumo, este trabalho aborda uma pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de água, que sejam eficazes em degradar compostos poluentes persistentes.

1.6 OBJETIVO

Sintetizar óxidos nanoestruturados de Zn e Cu e investigar sua atividade fotoeletrocatalítica para a degradação de contaminantes orgânicos.

1.6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de nanobastões de ZnO suportados em Si, com área geométrica média de 6,5 cm²;
- Caracterização do óxido de zinco, *via* espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, ângulo de contato, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e investigação da fotoatividade por voltametria linear;
- Síntese de CuO suportados em Si, com área geométrica de média de 6,5 cm²;
- Caracterização do óxido de cobre *via* espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, ângulo de contato, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, voltametria cíclica e investigação da fotoatividade por voltametria linear;
- Estudo da degradação do corante azul de metileno *via* fotoeletrocatalise;
- Estudo da degradação do agente antineoplásico mitoxantrona *via* fotoeletrocatalise;
- Estudo da reutilização dos eletrodos de CuO suportados em Si;
- Análise da toxicidade dos produtos de degradação da MTX;
- Análise dos intermediários formados durante a fotoeletrodegradação da MTX por espectrometria de massas.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Neste tópico encontram-se listados os materiais e equipamentos utilizados durante a pesquisa.

- Silício polido ultrapuro, orientação (100), Wacker-Chemitronic GMBH
- Etanol absoluto, Emsure, 99%, Merck
- Acetato de Zinco, 99%, Riedel-de Haën
- Hidróxido de sódio, 99%, Analar Normapur
- Nitrato de zinco hexahidratado, 99,998%, Puratronic
- Óxido de zinco, 99,9%, metal basis, Purtronic
- Grafite, pó de alta pureza (99,999%), mesh 200, Alfa Aesar
- Ácido Sulfúrico, 95-98%, Aldrich
- Solução de amônia, 28-30%, Emsure, Merck
- Cloreto de cobre dihidratado, $\text{Cl}_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, $\geq 99,00\%$
- Acetato de níquel tetrahidratado, 98%, Adrich;
- Ácido Oxálico Dihidratado, PA, Vetec;
- Nitrato de ferro III (ICO) Nonahidratado, PA, Vetec;
- Sulfato ferroso, PA, Vetec;
- Ácido acético (glacial), PA, Vetec;
- Acetato de sódio trihidratado, 99%, Vetec;
- 1,10 - Fenantrolina monohidratada (ORTO), 99,5%, Vetec;
- Azul de metileno, PA, Dinâmica;
- Dicloridrato de Mitoxantrona, 98,01%, Quiral Química do Brasil S/A;

- Lâmpada de vapor de mercúrio 80 W, OSRAN;
- Lâmpada UVA azul, OSRAN DELUX, 18 W;
- Agitador magnético com aquecimento, Corning PC-420D;
- Banho de ultrassom, T80, Agar Scientific
- Forno Lenton Thermal Designs, controlador de fluxo de gás Analyt GFC 17;
- Microscópio eletrônico de varredura, SEM; Carl-Zeiss EVO Series;
- Difratorômetro, XRD Bruker AXS D8 Advance Texture Diffractometer;
- XPS com um analisador de energia de elétrons VG Microtech;
- Medidor de ângulo de contato Cam-Micro,Tantec;
- Medidor ângulo FTA comercial (First Tem Angstroms EUA) 200;
- Potenciostato Versa Stat II (Princeton Applied Research);
- Banho termostatizado, Marconi, MA-184;
- Espectrofotômetro de luz visível (320-1000 nm), IL 226, KASUAKI;
- Bomba peristáltica, MA 2400/4M, Marconi;

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS

Foram sintetizados óxidos de zinco e cobre, com o intuito de utilizá-los como fotocatalisadores na degradação de compostos orgânicos persistentes. Para facilitar a compreensão de cada processo, os detalhes das sínteses foram descritos separadamente. Os óxidos de ZnO foram sintetizados *via* deposição em banho químico (DBQ) e por redução carbotérmica com transporte em fase e vapor (RCTFV) (utilizando óxidos de ZnO preparados *via* DBQ como substrato para esta síntese). CuO foi obtido por deposição em banho químico.

2.2.1.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE ZINCO

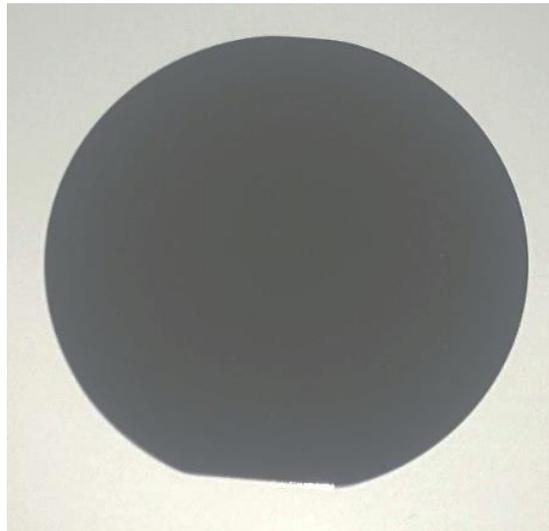
Os nanobastões de óxido de zinco suportados em Si, foram sintetizados através dos métodos deposição em banho químico (DBQ) e redução carbotérmica com transporte em fase de vapor (RCTFV) combinada com DBQ, baseados em BYRNE et al., 2010a.

2.2.1.1.1 SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ZnO POR DEPOSIÇÃO EM BANHO QUÍMICO

O método de deposição em banho químico é relativamente barato, simples e não requer equipamentos caros para sua execução. O substrato utilizado não precisa apresentar condutividade elétrica para que a deposição ocorra e os parâmetros de síntese são simples de controlar (LOKHANDE et al., 2009). Geralmente trabalha-se em baixas temperaturas (25 - 92°C) e utilizando precursores metálicos (complexados com amônia, por exemplo). O processo passa por uma fase de nucleação da solução seguida da formação de precipitado na superfície do substrato. Pode-se obter filmes com morfologia e propriedades específicas e pré-determinada se souber quais as condições experimentais alterar. (LOKHANDE et al., 2009). Controlar o tamanho, formato e orientação dos cristais de ZnO é pré-requisito para a formação materiais com elevada área superficial, tornando os filmes interessantes para aplicações em muitos tipos de dispositivos, incluindo optoeletrônicos e fotovoltaicos (MCGLYNN; HENRY; MOSNIER, 2010).

Para dar início à síntese de ZnO, folhas de Si (Figura 8), foram clivadas retangularmente de forma a comporem uma área geométrica média de 6,5 cm². Após cortadas no tamanho desejado, passaram por um processo de limpeza, para eliminação de possíveis impurezas. As folhas de Si foram imersas em etanol e mantidas em banho de ultrassom durante 5 minutos. Posteriormente, foram secas em jato de gás nitrogênio (Procedimento baseado em Byrne et al., 2010a).

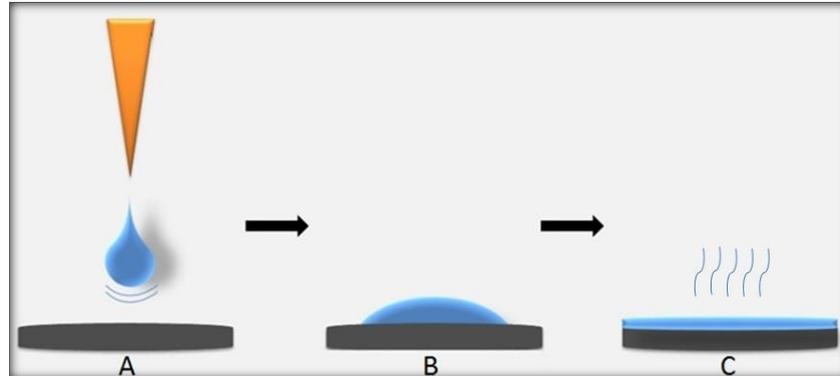
Figura 8:Folhas de Si antes de clivadas.



Fonte: próprio autor, 2018.

Após a secagem, mediu-se a área geométrica das folhas de Si individualmente. Sabendo-se este valor, calculou-se o volume de acetato de zinco a ser depositado por *drop coating* (Figura 9) na superfície de cada uma das folhas. Para este cálculo, foram utilizados $3,75 \mu\text{L}$ por cm^2 de solução $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de acetato de zinco em etanol absoluto por cm^2 de Si. Em estudo prévio, BYRNE et al., 2010b reporta que $3,75 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ de acetato de zinco $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ resulta em bom recobrimento da superfície levando a uma camada inicial de ZnO bem formada que parece ser passo determinante para formação de nanobastões de ZnO mais alinhados e organizados. LEE et al., 2007 também reportam $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de acetato de zinco em etanol como solução utilizada para obtenção de uma boa camada semente de ZnO. Por exemplo, para a construção de um eletrodo com área geométrica de $6,5 \text{ cm}^2$ foi depositado $24,375 \mu\text{L}$ de solução $0,0050 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de zinco.

Figura 9: Esquema de *drop coating*. A) Formação da gota, B) Espalhamento da gota na superfície, C) secagem (Autoria própria, de acordo com o procedimento experimental realizado baseado em BYRNE et al., 2010a).

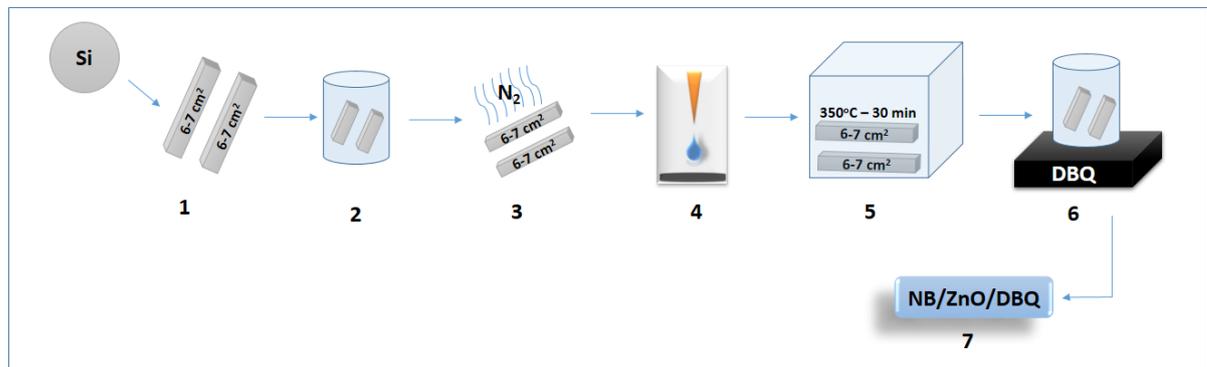


Fonte: próprio autor, 2018.

Determinados os volumes de solução de acetato de zinco em etanol para cada folha de Si, pipetou-se a solução e gotejou-se sobre as superfícies, deixando em repouso durante 20 segundos, permitindo assim, que a solução se distribísse uniformemente sobre a folha de Si. Após esta etapa, lavou-se a região com etanol absoluto e secou-se com fluxo de gás nitrogênio. Este procedimento foi realizado cinco vezes seguidas em cada amostra, para garantir um bom recobrimento da superfície do Si pelo acetato de zinco. Posteriormente, as folhas passaram por um tratamento térmico em ar atmosférico à 350°C durante 30 minutos, a fim de nuclear uma camada semente de ZnO. BYRNE et al., 2010b e LEE et al., 2007 mostraram que o aquecimento do substrato a 350°C (após etapa de *drop coating*) leva a formação de um filme de ZnO na superfície do Si.

A próxima etapa foi o preparo do banho químico. Para este procedimento, preparou-se soluções separadamente de 0,02 mol L⁻¹ de Zn(NO₃)₂ e 0,8 mol L⁻¹ de NaOH, cada uma perfazendo metade do volume final do banho (200 mL). Uma vez solubilizadas, adicionou-se lentamente a solução de nitrato de zinco à solução de hidróxido de sódio sob vigorosa agitação. Preparado o banho, as folhas contendo a camada de ZnO pré-depositada, foram mantidas imersas na solução, à 70°C durante 25 minutos. Após este tempo, as folhas foram lavadas com água deionizada e secas com gás nitrogênio. Uma visão resumida do processo de DBQ pode ser vista no esquema da Figura 10.

Figura 10: Esquema de síntese de ZnO por deposição em banho químico (Autoria própria, síntese baseada em Byrne et al.,2010a).



- 1 - Corte das Folhas de Silício;
- 2 - Lavagem em Etanol em banho de ultrassom durante 5 minutos;
- 3 - Secagem em N₂;
- 4 - Drop-coating – lavagem em etanol-secagem N₂ (5 vezes todas as etapas);
- 5 - Tratamento Térmico (350°C – 30 min);
- 6 - Deposição por banho químico [Zn(NO₃)₂ 0,02 mol L⁻¹/ NaOH 0,80 mol L⁻¹ – 25 min – 70°C];
- 7 - Nanobastões de ZnO sintetizados por deposição em banho químico.

Fonte: próprio autor, 2018.

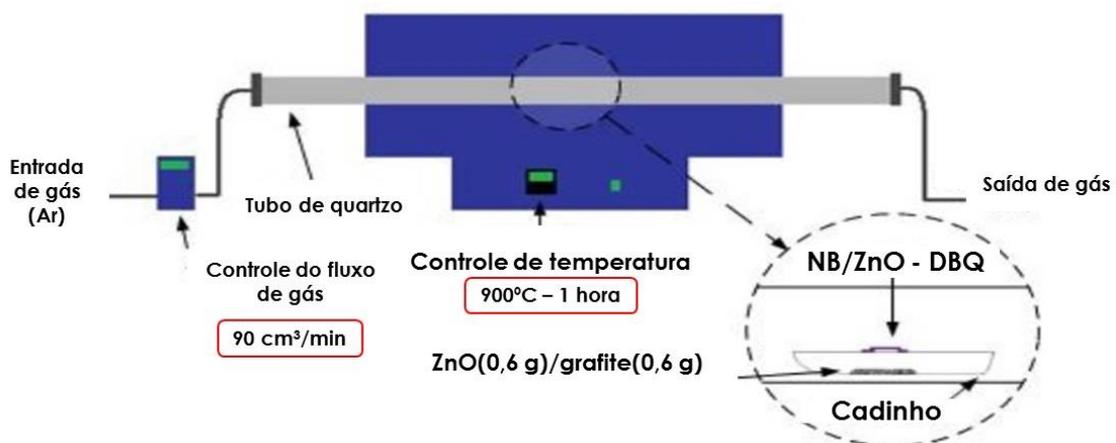
2.2.1.1.2 SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ZnO POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA COM TRANSPORTE FASE DE VAPOR (RCTFV)

Geralmente, nas sínteses por transporte em fase de vapor, os substratos são posicionados em um forno, acima ou próximo (na direção do fluxo de gás) de uma fonte de Zn elementar. Esta fonte de Zn pode ser um pó de Zn ou ZnO misturado com um agente redutor (grafite, por exemplo). Durante a síntese, o gás de arraste leva os vapores de Zn até o substrato, onde ocorre uma reação de oxidação para depositar as nanoestruturas (YAN; TAY; MIELE, 2008; WEIMANN et al., 2008; TRAD et al., 2010; OH et al., 2010; ZHENG et al., 2008; YOU et al., 2017). Duas rotas sintéticas podem ser utilizadas: sólido-liquido-vapor (onde os substratos são recobertos com um catalisador (p.e. Au), sendo fundido na temperatura de deposição (YANG, et al., 2002; LI et al, 2006) e sólido vapor (onde o vapor de Zn é adsorvido na superfície do substrato, sendo diretamente oxidado) (BYRNE, 2012).

Massas iguais (0,60 g) de óxido de zinco e grafite foram pesadas e misturadas para formarem um pó homogêneo de coloração cinza. Esta mistura de ZnO/grafite foi disposta dentro de um cadinho de alumina, no tamanho exato das placas contendo

nanobastões de ZnO previamente sintetizados por DBQ. Após a distribuição do pó dentro do cadinho, as placas de Si contendo nanobastões de ZnO foram dispostas sobre a região contendo o pó de ZnO/grafite, de forma que quando fosse levado ao forno, os vapores provenientes do pó ascendessem diretamente sobre os nanobastões de ZnO sintetizados por DBQ. O cadinho foi então colocado dentro de um tubo de quartzo e levado à um forno, sob atmosfera de argônio, e aquecido à 900°C durante uma hora. Depois do processo de RCTFV, deixou-se o material esfriar em temperatura ambiente (~25°C). A Figura 11 ilustra as etapas realizadas no processo de síntese por redução carbotérmica com transporte em fase de vapor.

Figura 11: Ilustração do processo de redução carbotérmica com transporte em fase de vapor.



Fonte: Adaptado de BYRNE, D., 2012, p. 25.

2.2.1.2 SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE

Filmes nanoestruturados de cobre foram sintetizados em banho químico, baseados em BAYANSAL et al., 2012.

Folhas de Si foram clivadas (área geométrica média 6,5 cm²) e lavadas em etanol em banho de ultrassom durante cinco minutos. Após a lavagem, foram enxaguadas em água deionizada e secas em ar atmosférico. Uma solução de 0,10 mol L⁻¹ de cloreto de cobre dihidratado foi preparada e mantida sob agitação, em temperatura ambiente (~25°C) durante uma hora, para a completa dissolução do sal.

Depois de homogeneizada, o pH da solução foi ajustado, sob agitação constante, para aproximadamente 10, com solução de amônia 28-30%.

Uma vez que a solução se encontrava no pH desejado, as placas de Si previamente lavadas foram imersas na solução e mantidas em 90°C durante 35 minutos. Após o aquecimento, as placas foram lavadas em água deionizada durante 5 minutos no ultrassom e secas em temperatura ambiente.

Também foram realizadas sínteses durante 15 e 20 minutos mantendo concentração de cloreto de cobre em 0,10 mol L⁻¹ e síntese durante 35 minutos em solução de cloreto de cobre 0,20 mol L⁻¹.

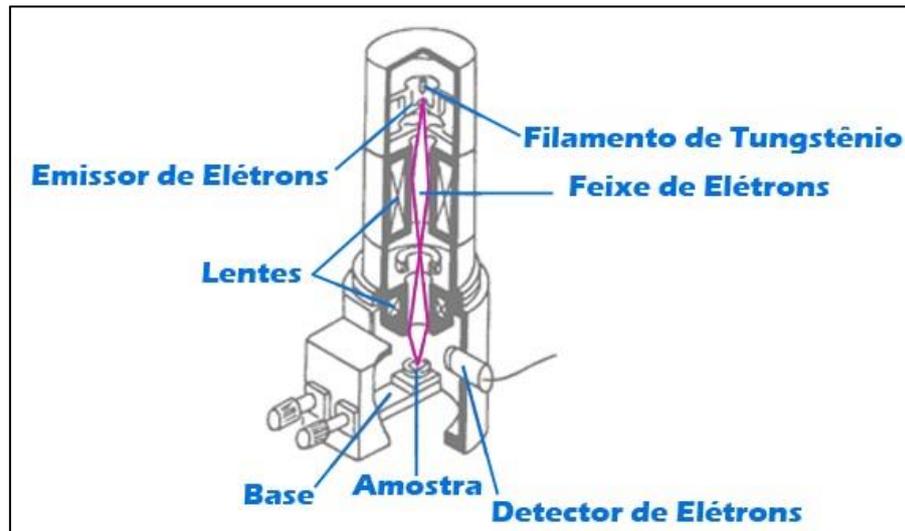
2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS

2.2.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia das superfícies dos óxidos sintetizados foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As imagens em um microscópio eletrônico de varredura são formadas após a superfície da amostra ser varrida por um feixe de elétrons (geralmente gerados por um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV). Ao atingir a superfície da amostra o feixe de elétrons gera diferentes sinais (como elétrons secundários e/ou retroespalhados) provenientes do material em análise e estes sinais são captados por um detector e convertidos em imagem. Como cada amostra interage de maneira específica com o feixe de elétrons, diferentes imagens são formadas de acordo com a morfologia apresentada (DEDAVID; GOMES; MACHADO; 2007). A Figura 12 mostra o esquema de um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 12: Esquema de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: (http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/figuras/esquema_mev.gif).

As medidas de microscopia eletrônica de varredura dos óxidos (Zn e Cu), foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Carl-Zeiss EVO series, no departamento de Física da Dublin City University (DCU) na cidade de Dublin, IE. As amostras são constituídas de material semicondutor, o que dispensou a necessidade de recobrimento.

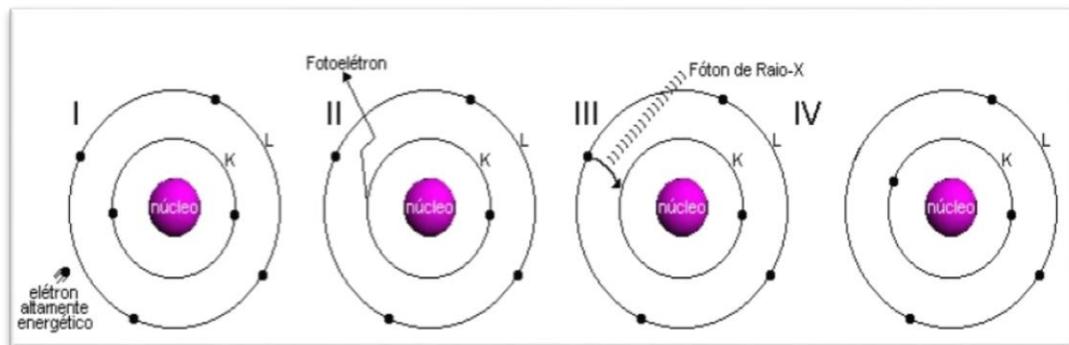
Imagens de MEV dos ZnO (ambas as sínteses) após processo de degradação, foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, na cidade de Campo Grande-MS.

2.2.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A descoberta da composição de um material através da análise de difração de raios X é possível devido ao fato de que cada material exibe um padrão específico de difração. A geração de raios X ocorre através da desaceleração de uma partícula de alta energia cinética (Figura 13). Quando um elétron de alta energia colide com um alvo metálico, um elétron de uma camada mais interna do material é ejetado como um fotoelétron, o que leva a falta de um elétron nessa camada. Para que a camada mais interna fique completa, um elétron de uma camada mais externa migra para a camada

mais interna, preenchendo-a. A migração do elétron de uma camada de mais externa para uma camada mais interna, leva a liberação de energia na forma de um fóton de raios X. Cada camada possui uma energia, o que leva a diferentes transições de energia, que variam de acordo com o átomo estudado, sendo assim, cada elemento produz uma radiação característica em diferentes comprimentos de onda (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Figura 13: Produção de Raios X.



Fonte: Adaptado de BLEICHER; SASAKI, 2000.

As análises de difração de Raios X (DRX), dos óxidos de zinco foram realizadas no departamento de Física da Dublin City University (DCU), em um difratômetro de raios X, XRD Bruker AXS D8 Advance Texture Diffractometer, com tubo de cobre – incidência $1,541874 \text{ \AA}$ como fonte de raios X.

As análises de difração de Raios X dos óxidos de cobre foram realizadas em um intervalo de $20-80^\circ$ (2θ), com intervalos de $0,020^\circ$, tendo como fonte de raios X uma linha de $K\alpha$ de cobre com um comprimento de onda médio efetivo de 1.541874 \AA , obtido com um difratômetro de raios X, Advance Texture Diffractometer Bruker AXS D8. O software Match! foi utilizado para realizar a identificação dos picos das amostras de CuO.

Esta técnica possibilitou a verificação da fase cristalina dos óxidos sintetizados.

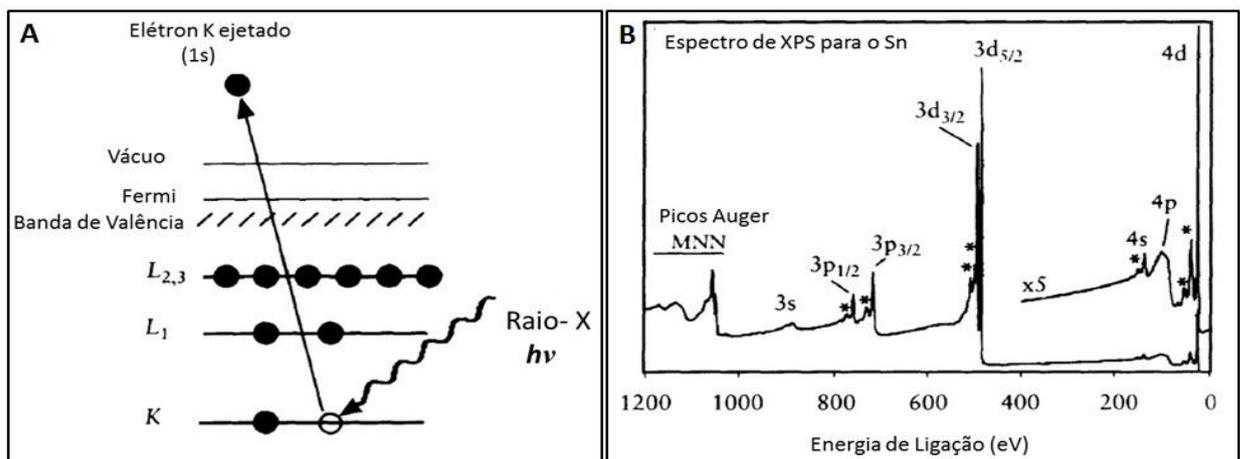
2.2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

Na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X a ejeção de um elétron de um nível central por um fóton de raios X é analisada (Figura 14-a). Os espectros de XPS apresentam a energia de ligação de cada elemento presente na amostra *versus* a intensidade dessa energia (Figura 14-b) (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003). A energia de ligação de cada átomo não é medida pelo espectrômetro, porém, através da correlação com a energia cinética do elétron (medida pelo equipamento), e possível a identificação do elétron tanto em relação ao elemento quanto ao nível atômico de energia (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003). A Equação 10 mostra a correlação entre as energias, onde: E_B = energia de ligação; E_K = energia cinética do elétron; $h\nu$ = energia do fóton e W = função trabalho do espectrômetro (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003).

$$E_B = h\nu - E_K - W$$

Equação 10

Figura 14: a) Diagrama esquemático do processo de XPS, fotoionização de um átomo pela ejeção de um elétron 1S; b) Espectro de XPS para o Sn.



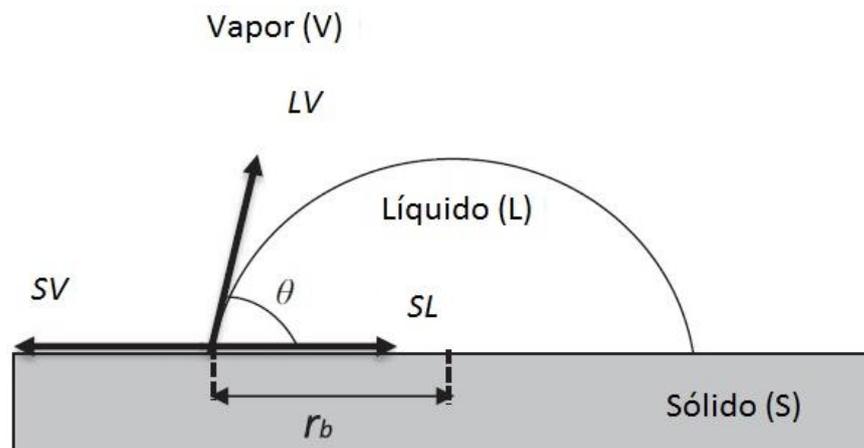
Fonte: Adaptado de WATTS; WOLSTENHOLME, 2003.

A espectroscopia fotoeletrônica por raios X foi utilizada para analisar a composição química da superfície dos óxidos. As análises para nanobastões de ZnO (DBQ; RCTFV) e filmes de CuO suportados em Si, foram realizadas no departamento de Física da Dublin City University (DCU). As análises de XPS foram realizadas utilizando um espectrômetro eletrônico VG Microtech a uma pressão de base de 1×10^{-9} mbar. Utilizou-se uma fonte de raios X Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV), com energia de banda passante de 20 eV e resolução global de 1,2 eV. Todas as análises de pico apresentadas neste estudo foram realizadas usando o programa de software de ajuste da curva AAnalyzer versão 1.20.

2.2.2.4 TÉCNICA DE ÂNGULO DE CONTATO

Ângulo de contato é medido no ponto de contato entre três fases (encontro entre líquido-gás; gás-sólido e sólido-líquido), que se formam quando uma gota de água repousa sobre uma superfície (Figura 15). Quando a medida da tangente no ponto triplo resultar em um $\theta < 10^\circ$, o líquido possui uma boa interação com a superfície e irá se espalhar, molhando-a quase ou completamente, se o $\theta > 90^\circ$, existe pouca interação entre a superfície e o líquido, ou seja, a gota permanecerá como gota ou se espalhará pouco sobre o material, sendo o ângulo entre 10° e 90° , a superfície apresenta uma boa molhabilidade (ERBIL, H.Y, 2014).

Figura 15: Medida do ângulo θ junto à borda da gota do líquido.



Fonte: Adaptado de ERBIL, H.Y, 2014, p. 326.

Para medição do ângulo de contato de uma superfície plana, a superfície é colocada sobre uma base, cuja altura e deslocamento podem ser alterados. Através de uma seringa, uma gota de água de volume definido é liberada sobre o material a ser analisado. Com o auxílio de uma câmera, uma foto da gota é tomada e então, utilizando de softwares específicos, o ângulo formado no ponto em que ocorre o encontro entre as fases sólido, o líquido e o gás é medido (ERBIL, H.Y, 2014).

A Figura 16 mostra uma imagem de uma gota no momento da medida do ângulo de contato.

Figura 16: Gota de água deionizada pronta para medida de ângulo de contato.



Fonte: Fotografia próprio autor, 2018.

As medidas de ângulo de contato para CuO foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). Utilizou-se um medidor de ângulo de contato modelo Cam Micro da marca Tantec. Para cada amostra foram obtidas 5 fotografias distintas de gotas d'água aplicadas sobre as amostras secas. Uma vez que foram obtidos os ângulos de contato de ambos os lados da fotografia (lado direito e esquerdo da gota d'água), foram realizadas 10 diferentes medidas de ângulo de contato para cada amostra. Foi utilizado o software de tratamento de imagem GIMP 2.6.8 para aferição do ângulo de contato.

Medidas de ângulo de contato para os ZnO/CBD e ZnO/RCTFV foram realizadas no departamento de Física da Dublin City University (DCU). Um medidor de ângulo de contato FTA comercial (First Tem Angstroms EUA) 200, com um fluxo de $1,5 \mu\text{L s}^{-1}$ foi utilizado. Foram registradas 10 fotografias diferentes para cada amostra e os ângulos foram medidos com o auxílio do software FTA32.

2.2.2.5 VOLTAMETRIAS

Voltametria, de maneira simplista, consiste na medição da corrente resultante em uma célula eletroquímica em condições de completa polarização, enquanto um potencial, que varia sistematicamente, é aplicado no eletrodo de trabalho. Conforme o potencial é aplicado, reações de oxidação ou redução podem ocorrer na superfície do eletrodo, sendo que a velocidade dessas reações depende da velocidade de transferência de massa do analito para o eletrodo. (SKOOG et al., 2006).

2.2.2.5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica mede a resposta da corrente em função da aplicação de um potencial no eletrodo de trabalho, de um determinado potencial A até um potencial B e deste potencial B de volta ao potencial A inicial, compondo desta forma um ciclo. As medidas podem ser feitas envolvendo um ou vários ciclos. A excitação é feita na forma de uma onda triangular, que produz a varredura no sentido direto e depois no sentido inverso. Os potenciais de inversão podem ser escolhidos de forma a se observar a oxidação ou redução de uma ou mais espécies. Varreduras diretas ocorrem na direção de potenciais mais negativos e varreduras inversas ocorrem na direção de potenciais mais positivos. Geralmente vários ciclos são empregados durante os experimentos de voltametria e estes ciclos podem variar de 1 ms, ou menos, a 100 s ou mais (SKOOG et al., 2006).

Muito utilizada para o estudo de reações redox, detecção de intermediários de reação e para observar as reações envolvendo produtos formados nos eletrodos (SKOOG et al., 2006). Segundo SKOOG et al., 2006, “A principal utilização da voltametria cíclica se dá no sentido de gerar informações qualitativas sobre processos eletroquímicos sob diferentes condições”.

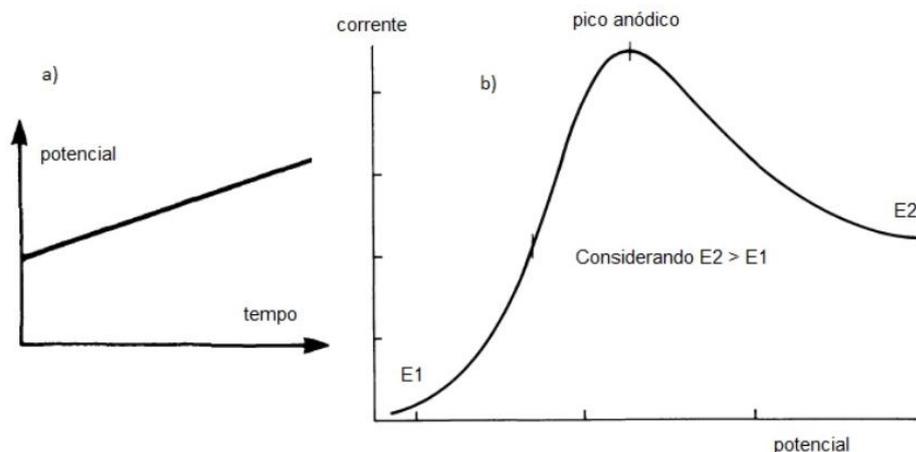
A técnica de voltametria cíclica foi realizada em um Potenciostato AUTOLAB adotando-se um sistema de três eletrodos, tendo uma rede de Pt como contra eletrodo, eletrodo de Ag/AgCl KCl 3,0 mol L⁻¹ (Microelectrode Inc.) como eletrodo de referência e óxidos de CuO suportados em Si e placas de Si sem modificação como eletrodo de trabalho. As condições experimentais foram: intervalo de potencial de – 0,5 a + 2,5 V, tempo de equilíbrio de 120 s e velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹. Como eletrólito de suporte utilizou-se uma solução de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. O sistema foi mantido sob agitação constante.

2.2.2.5.2 VOLTAMETRIA LINEAR

A investigação da fotoatividade dos óxidos foi estudada através da técnica de voltametria linear, com e sem irradiação.

Em uma varredura linear, o potencial no eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo (PACHECO et al., 2013; SKOOG, et al., 2006). A corrente é medida de forma direta, em função do potencial aplicado, desta forma a corrente total medida possui contribuições tanto da corrente faradáica (desejável) quanto da corrente capacitiva (ruído), (PACHECO et al. 2013) A figura 17 mostra o comportamento do potencial e corrente durante uma voltametria linear.

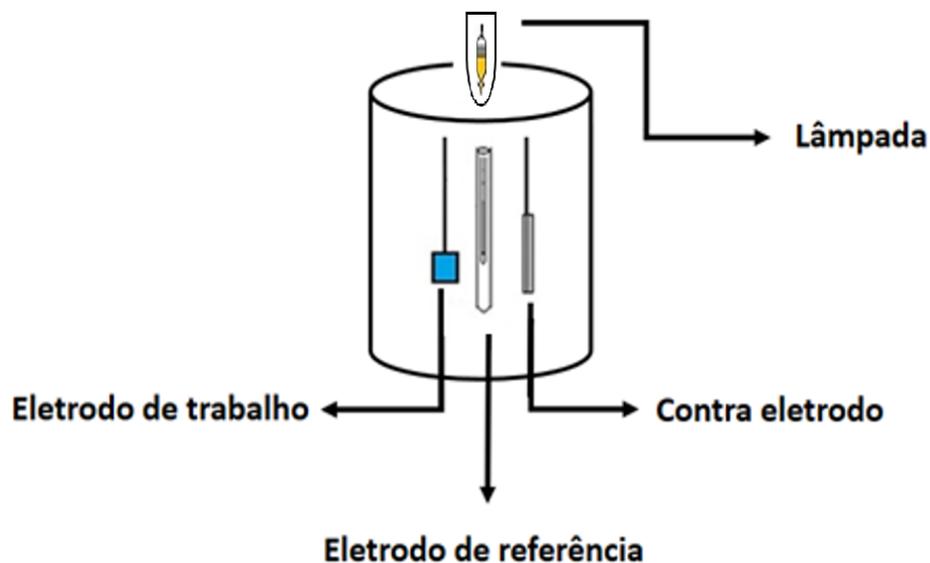
Figura 17: Voltametria com varredura linear. a) variação do potencial em função do tempo; b) variação da corrente em função do tempo. Onde E (potencial do eletrodo).



Fonte: Pacheco, et. al., 2013.

A técnica de voltametria linear foi realizada para analisar a fotoatividade dos óxidos. Utilizou-se um Potenciostato VersaStat II (Princeton AppliedResearch), equipado com um registrador modelo ECHM. As condições experimentais para os óxidos de ZnO/DBQ, ZnO/RCTFV e CuO suportados em Si e, placas de Si sem alteração foram: intervalo de potencial de $-0,5$ a $+3,5$ V, tempo de equilíbrio de 15 s e velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} . Como eletrólito de suporte utilizou-se 350 mL de uma solução de Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Foram utilizados uma rede de Pt, como eletrodo auxiliar, eletrodo de Ag/AgCl, KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Microelectrode Inc.), como eletrodo de referência e óxidos de CuO, ZnO/DBQ e ZnO/RCTFV, suportados em Si e, placas de Si sem aplicação de óxido como eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência foi utilizado dentro de um capilar de Luggin. Como fonte de radiação, utilizou-se uma lâmpada UVA de 18 W (o espectro de emissão da lâmpada UVA encontra-se no Apêndice 7.2). O sistema foi mantido sob agitação constante e a lâmpada imersa na solução, com o auxílio de um tubo de vidro. Todos os ensaios foram realizados na presença e na ausência de radiação. A Figura 18 ilustra o sistema montado.

Figura 18: Reator fotoeletroquímico para realização de investigação de fotoatividade por voltametria linear.

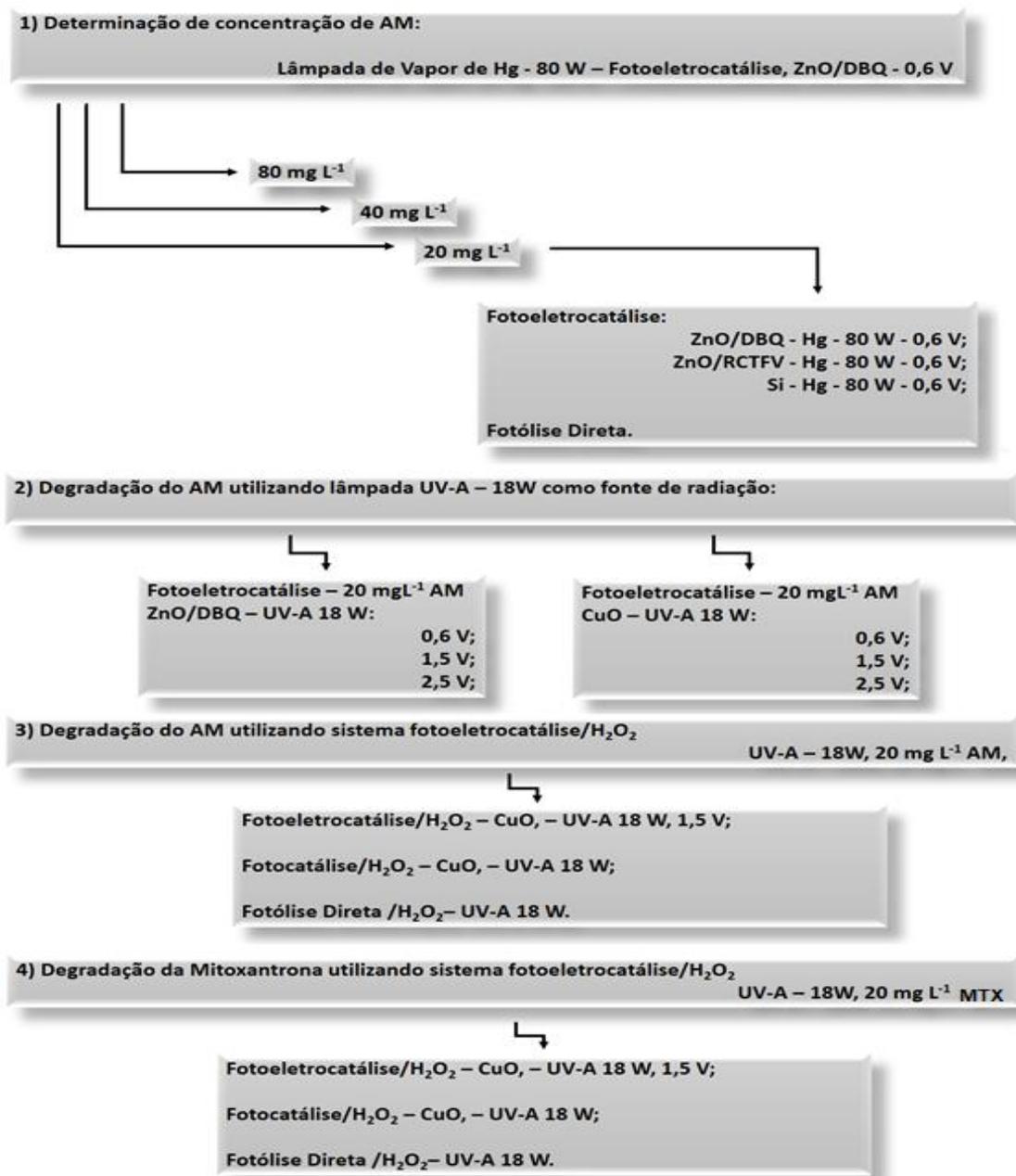


Fonte: Próprio autor, 2018.

2.2.3. DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

A Figura 19 ilustra um esquema de todos os experimentos de degradações e do azul de metileno (AM) e do cloridrato de mitoxantrona (MTX) por fotoeletrocatalise e para fins de comparação, por fotocatalise e e fotólise direta.

Figura 19: Degradações dos poluentes orgânicos.



Fonte: Próprio autor, 2018.

2.2.3.1 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO PARA O AZUL DE METILENO

2.2.3.1.1 Estudo da influência de diferentes concentrações iniciais da solução de azul de metileno na taxa de degradação fotoeletrocatalítica

Foram realizados experimentos de fotoeletrocatalise utilizando nanobastões de ZnO sintetizados por DBQ (ZnO/BDQ) como eletrodo de trabalho, com diferentes concentrações da solução inicial de AM a fim de investigar a melhor concentração de composto orgânico a ser utilizada nos estudos posteriores.

As fotoeletrodegradações foram realizadas em um reator fotoeletrocatalítico, composto de três eletrodos: fio de platina como contra eletrodo, ZnO/DBQ, como eletrodo de trabalho e eletrodo de Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹, como eletrodo de referência. A solução foi mantida sob agitação constante e irradiação durante 180 minutos. Foram degradadas, por meio da técnica de cronoamperometria, soluções de 80, 40 e 20 mg L⁻¹ de azul de metileno em 350 mL de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, aplicando-se potencial de 0,6 V (potencial reportado anteriormente na literatura por LIN et al., 2015), através Potenciostato VersaStat II (Princeton Applied Research), equipado com um registrador modelo ECHM. Como fonte de radiação utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W, localizada em um tubo de quartzo, com entrada e saída de água, possibilitando a refrigeração do sistema (mantendo a solução de trabalho em ~25°C). Amostras foram coletadas (1 mL) nos tempos 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos.

Nestes primeiros ensaios, com o eletrodo de trabalho de ZnO sintetizado pelo método de RCTFV foi avaliado a degradação do AM por fotoeletrocatalise, conforme procedimento descrito anteriormente com 20 mg L⁻¹ de AM.

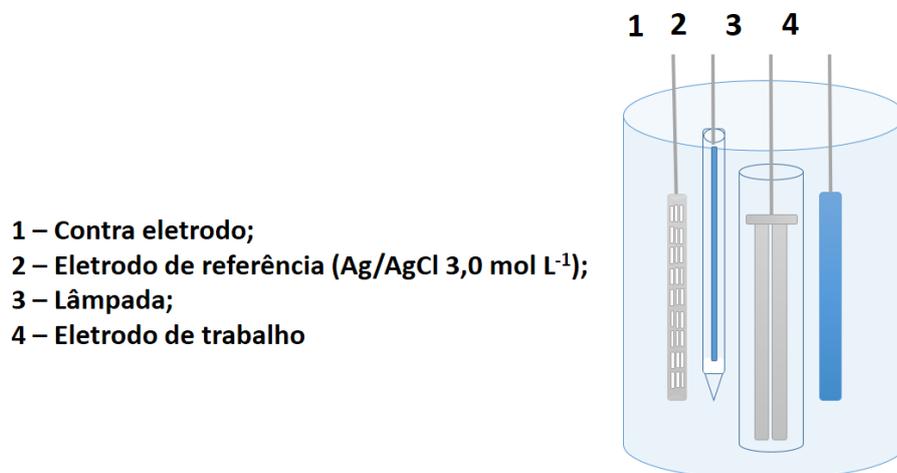
Para comparação, foi realizado experimento de fotoeletrocatalise de solução de 20 mg L⁻¹ de AM utilizando placas de Si puro (material de suporte) e também foi verificado o efeito da fonte de radiação realizando experimentos somente por fotólise direta.

O experimento de fotólise direta, foi realizado através da degradação de 20 mg L⁻¹ de AM, utilizando-se apenas a lâmpada de vapor de Hg como fonte de radiação, sem aplicação de potencial e sem a presença dos eletrodos em solução.

2. 2. 3. 1. 2 Degradação do AM utilizando lâmpada UVA 18 W como fonte de radiação

Os ensaios fotoeletrocatalíticos foram realizados por meio da técnica de cronoamperometria, utilizando soluções de 20 mg L⁻¹ de azul de metileno em 350 mL de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, aplicando-se potenciais de 0,6, 1,5 ou 2,5 V, através de um Potenciostato VersaStat II (Princeton Applied Research), equipado com um registrador modelo ECHM. Como fonte de radiação utilizou-se uma lâmpada UVA 18W (fluxo de fótons: 4.9516x10¹⁸ fótons s⁻¹, medido por actimetria química, Apêndice 7.1) no interior de um tubo de vidro. O sistema foi composto de três eletrodos: fio de platina como contra eletrodo, ZnO/DBQ e CuO suportados em Si, como eletrodo de trabalho e eletrodo de Ag/AgCl, KCl 3,0 mol L⁻¹, como eletrodo de referência. A solução foi mantida sob agitação e irradiação constante durante 180 minutos. Amostras foram coletadas nos tempos 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. A Figura 20 ilustra o esquema do sistema de degradação fotoeletrocatalítica.

Figura 20: Ilustração de reator fotoeletrocatalítico empregue nos experimentos de degradação.



Fonte: Próprio autor, 2018.

2. 2. 3. 1. 3 Degradação do AM utilizando sistema fotoeletrocatalise/H₂O₂

As degradações fotoeletrocatalíticas foram realizadas em um reator fotoeletrocatalítico conforme mostrado na Figura 20, utilizando agora somente CuO sintetizado sobre Si como eletrodo de trabalho. O sistema foi mantido sob agitação e irradiação constante. Foram degradadas, soluções de 20 mg L⁻¹ de azul de metileno em 350 mL de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, aplicando-se potencial de 1,5 V, através de cronoamperometria. Como fonte de radiação utilizou-se uma lâmpada UVA 18 W, localizada no interior de um tubo de vidro. Uma solução de 100 mg L⁻¹ H₂O₂ (35 mL) foi adicionada ao sistema, durante 35 minutos, com o auxílio de uma bomba peristáltica, com um fluxo de 1 mL por minuto. O tempo total destes experimentos foram de 60 minutos e amostras foram coletadas em tempos pré-determinados.

Para degradação por fotólise direta as condições experimentais foram as mesmas que as aplicadas nos experimentos de fotoeletrocatalise, diferenciando-se apenas pelo fato de não serem utilizados eletrodos, sendo assim, somente a fonte de radiação (lâmpada UVA de 18W) encontrava-se em contato com a solução de trabalho.

O sistema de degradação fotocatalítica foi mantido praticamente sob as mesmas condições experimentais aplicadas aos ensaios de fotoeletrocatalise, exceto que neste caso não se aplicou potencial, porém, os eletrodos foram mantidos sob irradiação (lâmpada UVA de 18W) e em contato com a solução de trabalho.

Uma vez que o sistema de fotoeletrocatalise/H₂O₂ apresentou boa taxa de degradação para o AM, realizou-se um estudo para verificar a eficiência dos eletrodos sintetizados na degradação fotoeletrocatalítica do cloridrato de mitoxantrona, um agente antineoplásico utilizado para o tratamento de diversos tipos de câncer.

2.2.3.2 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO PARA MITOXANTRONA

As degradações fotoeletrocatalíticas assistidas por H₂O₂ de 20 mg L⁻¹ de MTX foram realizadas sob as mesmas condições utilizadas para o AM (tópico 2. 2. 3. 1. 3).

Nestes experimentos utilizou-se lâmpadas de UVA 18 W como fonte de radiação e potencial aplicado foi de 1,5 V (selecionado após experimentos de degradação variando o potencial).

As fotocatalises heterogêneas realizadas com o CuO sintetizado sobre Si, foram realizadas da mesma forma que as fotoeletrocatalises, tendo lâmpada UVA como fonte de radiação, entretanto, sem aplicação de potencial.

O sistema de fotólise direta foi mantido praticamente sob as mesmas condições experimentais aplicadas aos ensaios de fotocatalise, excluindo-se apenas a presença do eletrodo de CuO sintetizado imobilizado sobre o Si, em contato com a solução de trabalho.

2.2.4 ACOMPANHAMENTO DA DEGRADAÇÃO

2.2.4.1 ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Quando um feixe de luz passa por uma determinada solução, dependendo da composição da solução, essa amostra pode absorver ou não essa luz. Isto porque, cada espécie molecular é capaz de absorver frequências características da radiação eletromagnética. Ao utilizar-se da técnica de espectroscopia de absorção, a quantidade de luz absorvida em determinado comprimento de onda é medida. (SKOOG et al., 2006). Como cada espécie absorve em um comprimento de onda específico e a intensidade da absorção pode ser relacionada a quantidade de espécies presentes, esta técnica pode fornecer tanto informações de cunho qualitativo quando quantitativo (SKOOG et al., 2006).

A lei de Beer-Lambert, diz que o decréscimo da intensidade da radiação eletromagnética incidente depende da concentração das moléculas absorventes presentes e do caminho óptico (caminho pelo qual a luz passa). Quanto maior o caminho óptico, para uma determinada concentração, maior será a atenuação e quanto maior a concentração (para um caminho óptico específico) maior a atenuação (SKOOG et al., 2006).

A Equação 11 mostra que a transmitância (T) da solução é a fração da radiação incidente que é transmitida pela solução (SKOOG et al., 2006).

$$T = P_0 / P \quad \text{Equação 11}$$

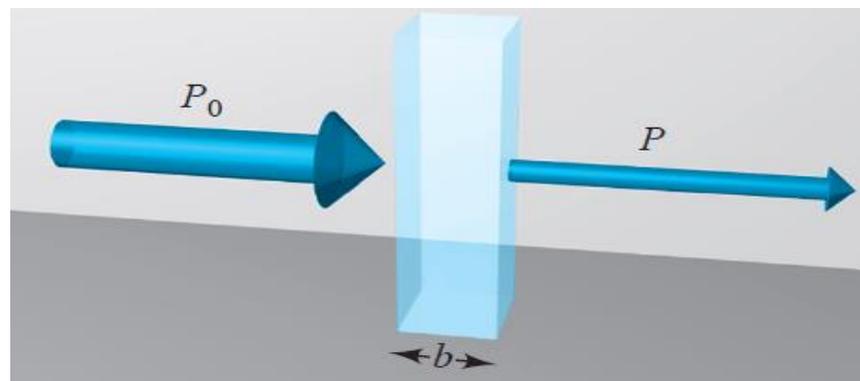
Onde, P_0 é a transmitância antes de incidir na amostra e P é a transmitância após atravessar a amostra (SKOOG et al., 2006).

A absorbância A de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica (Equação 12) (SKOOG et al., 2006).

$$A = -\log de T = \log P_0 / P \quad \text{Equação 12}$$

A figura 21 mostra a atenuação de um feixe de radiação eletromagnética quando passa por uma solução que possui espécies capazes de absorver essa radiação (SKOOG et al., 2006).

Figura 21: Ilustração da atenuação de um feixe de radiação quando passa por uma solução absorvente.



Fonte: Adaptado de SKOOG et al., 2006.

Sendo a absorbância diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente c e ao caminho óptico b , temos que: (Equação 13) (SKOOG et al., 2006).

$$A = abc \quad \text{Equação 13}$$

a = absortividade (SKOOG et al., 2006)

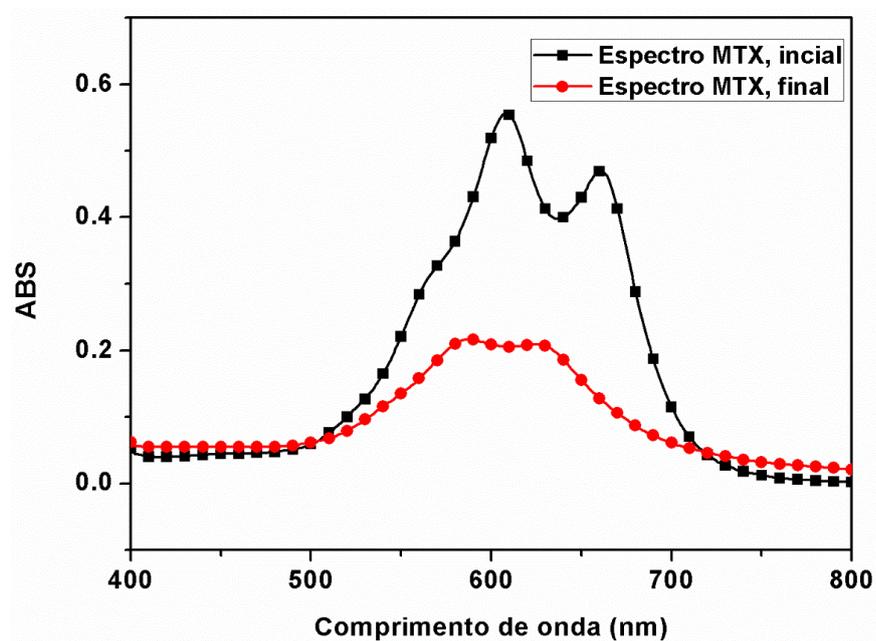
Ao expressar a concentração em mol L^{-1} e b em centímetros, tem-se então a absortividade molar ϵ (Equação 14) (SKOOG et al., 2006).

$$A = \epsilon bc$$

Equação 14

A Figura 22 ilustra um espectro típico de absorção da MTX, levando-se em consideração diferenças de concentração inicial (sem tratamento) e final (após processo de degradação) do composto.

Figura 22: Espectro de absorção MTX 20 mg L⁻¹, antes e após processo de fotoeletrodegradação.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Análises de espectrofotometria de absorção foram efetuadas na região do ultravioleta-visível (de 200 a 850 nm) para amostras de degradação do AM ($\lambda = 664$ nm) e da MTX ($\lambda = 558$ nm), usando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. As amostras dos experimentos de degradação com AM foram diluídas com água deionizada na razão 1:4, enquanto as amostras dos experimentos de degradação com MTX não necessitaram de diluição.

2.2.4.2 ANÁLISE DOS INTERMEDIÁRIOS RESULTANTES DA DEGRADAÇÃO DA MITOXANTRONA POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM IONIZAÇÃO POR ELETROSPRAY (ESI-MS)

Para a identificação dos intermediários de degradação da MTX, foram preparadas amostras numa proporção de 9 mL de amostra para 1 mL de metanol. As análises foram realizadas por infusão direta ($V = 1 \mu\text{L}$) em um espectrômetro de massa Shimadzu-Detector IES-Q-QTOF micro TOFIII (Bruker Daltonics), operando em modo de ionização eletrospray positivo (ESI (+) MS) em um spray com tensão 0,8-1,2 V e tensão capilar de 3500 V, a 200°C. Os espectros foram adquiridos ao longo da faixa m/z 120-1300. As amostras foram conservadas sob refrigeração.

2.2.4.3 ANÁLISE DE TOXICIDADE

O aumento populacional e industrial, bem como o aumento no uso de agentes químicos para melhorar a qualidade dos produtos gerados na agricultura, levam a presença de compostos nos corpos hídricos que podem ser tóxicos ao meio ambiente (UNESCO, 2012; HASSAN et al., 2016; BAHT et al., 2017), gerando desequilíbrio nos ecossistemas e ameaçando a sobrevivência de todos os seres vivos (BHAT et al., 2017). Sabendo-se dos danos que a presença destes compostos pode ocasionar ao meio ambiente, seres humanos e animais, o monitoramento destes poluentes é de suma importância (HASSAN, et al., 2016).

De acordo com PERSOONE, et al., 2003, existem dois sistemas de classificação de toxicidade de meios aquáticos: um para águas doces naturais (lagoas, lagos, reservatórios de água, águas subterrâneas, rios, riachos) e o sistema de atribuição de classes de toxicidade para resíduos descartados em ambiente aquático (qualquer tipo de resíduo líquido descarregado em águas naturais, sem ou após o tratamento, e, por extensão, também para lixiviados de lixões e de solos contaminados) (PERSOONE, et al., 2003).

Para classificação de toxicidade de um composto é preciso calcular a CL_{50} e a unidade tóxica (UT) para cada composto analisado. A CL_{50} consiste na concentração

letal para 50% dos organismos teste, ou seja, a concentração do composto analisado que causa a morte de 50% dos organismos testados e, unidade tóxica é calculada conforme a fórmula: $UT = (1/CL_{50}) \times 100$. A toxicidade para resíduos poluentes descartados em ambiente aquático segue a seguinte ordem (PERSOONE, et al., 2003):

Classe I: sem toxicidade aguda - nenhum dos testes mostra um efeito tóxico - ($UT < 0,4$) (PERSOONE, et al., 2003);

Classe II: ligeira toxicidade aguda - ($0,4 < UT < 1$) (PERSOONE, et al., 2003);

Classe III: toxicidade aguda - ($1 < UT < 10$) (PERSOONE, et al., 2003);

Classe IV: toxicidade aguda alta - ($10 < UT < 100$) (PERSOONE, et al., 2003);

Classe V: toxicidade aguda muito alta - ($UT > 100$) (PERSOONE, et al., 2003).

A análise da ecotoxicidade aguda das soluções de MTX antes e após o tratamento durante três horas *via* fotólise direta/H₂O₂, fotocatalise/H₂O₂, fotoeletrocatalise/H₂O₂ e para um experimento realizado por fotoeletrocatalise/H₂O₂ durante seis horas de irradiação utilizando CuO como eletrodo de trabalho deu-se por bioensaios *via Allium Cepa* (cebola) e *Artemia salina*.

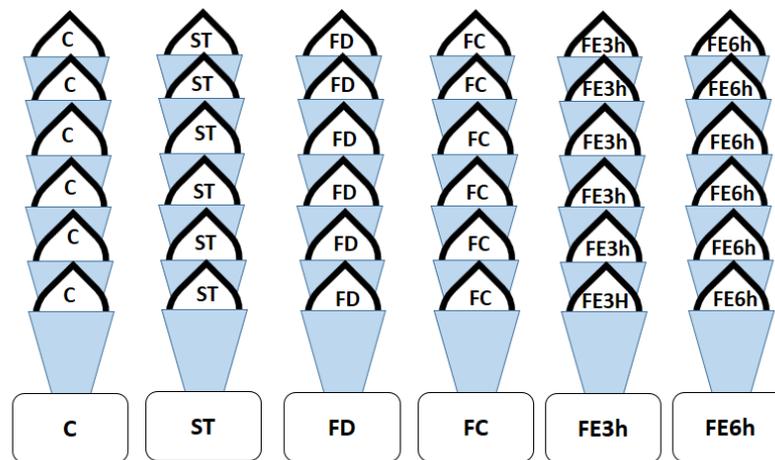
2.2.4.3.1 Ensaio ecotoxicológico utilizando *Allium Cepa*

Por serem sensíveis para detectar mutagênicos, mutações pontuais e aberrações cromossômicas em células de diferentes órgãos e tecidos, como folhas, raízes e pólen, as plantas altas são utilizadas como modelos genéticos para avaliar poluentes ambientais (LEME; MARIN-MORALES, 2009) dentre elas, *Allium cepa*, *Vicia faba*, *Zea mays*, *Tradescantia*, *Nicotiana tabacum*, *Crepis capillaris* e *Hordeum vulgare* (LEME; MARIN-MORALES, 2009, BHAT et al., 2017) são espécies bastante utilizadas. A *Allium cepa* (cebola) é considerada um excelente organismo teste para monitoramento de genotoxicidade, pois apresenta sensibilidade na detecção de produtos químicos, além disso, por possuir cromossomos grandes e em número

reduzido ($2n = 16$), são utilizadas para avaliar danos cromossômicos e distúrbios no ciclo mitótico (LEME; MARIN-MORALES, 2009, BHAT et al., 2017).

Para iniciar os testes de toxicidade aguda com *Allium cepa* removeu-se as raízes velhas e secas das cebolas com um bisturí, tomando cuidado para não danificar o meristema radicular. Posteriormente, as cebolas passaram por um período de aclimação, onde as raízes foram imersas em água de torneira e deixadas em contato durante 24 h. Após as 24 h, as cebolas foram expostas aos testes. Foram realizados os seguintes testes (i) solução inicial de MTX sem tratamento (denominada de ST); (ii) após o tratamento pelo sistema fotólise direta/ H_2O_2 (FD); (iii) Fotocatálise/ H_2O_2 usando CuO como semicondutor (FC); (iv) Fotoeletrocatalise/ H_2O_2 com duração de três horas de experimento (FE3h); (v) Fotoeletrocatalise/ H_2O_2 com duração de seis horas de experimento (FE6h) e um controle (CT) que se constitui somente de água de torneira. As cebolas foram separadas tomando-se o cuidado de não as manter muito tempo fora da água e nem danificar as raízes. Uma vez separadas as cebolas já aclimatadas, colocou-se a solução de interesse em tubos tipo falcon de 15 mL e colocou-se em cada tubo uma cebola aclimatada após uma seleção de escolha levando em critério tamanho da raiz e uniformidade. Para cada teste foram utilizados um total de seis cebolas dispostas em seis tubos tipo falcon para obter uma maior confiabilidade. O Esquema demonstrado na Figura 23 mostra os ensaios realizados. As cebolas foram mantidas com as raízes submersas nas soluções de interesse durante 48h (testes baseados em KLAUCK et al., 2017).

Figura 23: Esquema de bioensaios com *allium cepa* (Baseado no procedimento experimental dos bioensaios com *allium cepa* descritos em KLAUK et al., 2017).



C = Controle;
ST = Sem tratamento;
FD = Fotólise Direta/H₂O₂;
FC = Fotocatálise/H₂O₂, (eletrodo de CuO como catalisador);
FE3h = Fotoeletrocatalise/H₂O₂ 3h (eletrodo de trabalho: CuO);
FE6h = Fotoeletrocatalise/H₂O₂ 6h (eletrodo de trabalho: CuO);

Fonte: Próprio autor, 2018, experimentos baseados em KLAUK et al., 2017.

Decorridas as 48h do bioensaio, descartou-se a cebola com raiz de menor crescimento em cada conjunto. Das cinco cebolas restantes, foram medidos os tamanhos (em cm) das três maiores raízes em cada cebola.

Para determinar-se a toxicidade aguda calculou-se o CI_{50} . Para este cálculo, fez-se a média das três maiores raízes de cada cebola (Ceb.1, Ceb.2, Ceb.3, Ceb.4 e Ceb.5), obtendo-se três valores de média para cada cebola (Figura 24 - A). Feito isto, calculou-se a média das médias das três maiores raízes para cada cebola (Figura 24 - B) e então, a média geral do grupo, fazendo a média de Ceb.1 – Ceb.5 (Figura 24 - C). Foi considerada citotóxica a amostra que apresentou CI_{50} inferior a metade do CI_{50} do controle.

Figura 24: Ilustração da determinação de CI_{50} para análise de toxicidade por bioensaio com *Allium cepa*. A - média das três maiores raízes de cada cebola; B –

Média das médias das raízes para cada cebola; C – média geral do grupo (Ceb.1:Ceb.5).

A		Média 1	Média 2	Média 3	B		Média 1	Média 2	Média 3	Média das médias
	Ceb.1	1	2	3		Ceb.1	1	2	3	2
	Ceb.2					Ceb.2				
	Ceb.3					Ceb.3				
	Ceb.4					Ceb.4				
	Ceb.5					Ceb.5				

C		Média 1	Média 2	Média 3	Média das médias
	Ceb.1	1	2	3	2
	Ceb.2				1
	Ceb.3				3
	Ceb.4				2
	Ceb.5				1
					1,8

Média geral do grupo = IC₅₀

Fonte: Próprio autor, 2018, experimentos baseados em KLAUK et al., 2017.

2.2.4.3.2 Ensaio ecotoxicológico utilizando *Artemia Salina*

A *Artemia salina* (Crustacea, Branchiopoda, Anostraca), muito utilizada em aquariologia e aquicultura, é um pequeno crustáceo que serve de alimento principalmente para o fitoplâncton. Por serem sensíveis e fáceis de manipular, é uma espécie bastante utilizada para testes de toxicidade (LIBRALATO, et al. 2016).

As principais vantagens do uso de *Artemia salina* em testes de toxicidade são: rapidez na obtenção de resultados (28-72 h), (II) relação custo-efetividade, (III) disponibilidade de náuplios incubados com cistos duráveis (ovos) (não há necessidade de cultura e os ovos podem ser facilmente obtidos) (LIBRALATO, et al. 2016). São organismos pequenos, de biologia conhecida e fáceis de serem manipulados em laboratório (LIBRALATO, et al. 2016).

Para realização dos testes de toxicidade, primeiramente cistos de *Artemia salina*, obtidos comercialmente, foram incubados durante 48h em uma solução de sal marinho sintético de 30-32 g L⁻¹, pH 8-9, sob iluminação e aeração constante. Após a

eclosão, os microcrustáceos foram submetidos ao teste. Para cada teste, dez organismos foram coletados e transferidos para placas de Petri contendo 10 mL do agente alvo nas seguintes diluições (v/v): 100%; 50%; 25%; 12,5%; 6,25% e 3,12%. Os testes foram realizados em duplicatas em $25\pm 2^\circ\text{C}$ com um fotoperíodo de 16 h na luz e 8 h no escuro por 48 h. Após este período contou-se o número de indivíduos mortos e o valor de CL_{50} (concentração letal a 50% dos organismos) foi calculado para as cinco diluições pelo método matemático Trimmed Spearman-Kärber (Testes baseados em DA SILVA et al., 2016).

Para a *Artemia salina* foram utilizadas as mesmas soluções anteriormente descritas para a *Alium cepa*, estes denominados ST (solução inicial de MTX sem tratamento); após o processo de FD (fotólise direta/ H_2O_2); após o processo de FC (Fotocatalise/ H_2O_2); após o processo de FE3h (Fotoeletrocatalise/ H_2O_2 com duração de três horas de experimento) e após o processo de FE6h (Fotoeletrocatalise/ H_2O_2 com duração de seis horas de experimento). O controle para este teste foi a água sintética de sal marinho, a mesma utilizada para as diluições. Todos os testes foram realizados em duplicata e o H_2O_2 residual foi eliminada com o auxílio de catalase.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar a compreensão dos dados apresentados, a seção resultados e discussão foi dividida em três partes: (i) Síntese e caracterização de nanonastões de ZnO suportados em folhas de Si; (ii) Síntese e caracterização de filmes de CuO suportados em folhas de Si; (iii) investigação da atividade fotoeletrocatalítica dos óxidos sintetizados.

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANONASTÕES DE ZnO SUPORTADOS EM FOLHAS DE Si

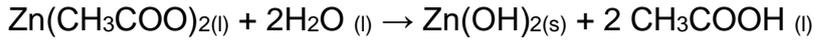
3.1.1 Síntese de nanonastões de ZnO suportados em folhas de Si

A síntese dos nanobastões de ZnO (baseada em Byrne et al.,2010a) constitui de três etapas (i) formação da primeira camada de ZnO por *drop coating*; (ii) síntese de nanobastões de ZnO por banho químico (DBQ) e (iii) síntese de nanobastões de ZnO *via* redução carbotérmica com transporte em fase de vapor (RCTFV). A seguir, serão discutidas cada etapa separadamente.

3.1.1.2 Formação da primeira camada de ZnO por *Drop coating*

A primeira etapa da síntese envolve o recobrimento das folhas de Si com uma camada de ZnO. Este recobrimento ocorreu através da deposição da solução de 5 mmol L⁻¹ acetato de zinco *via drop coating* e em seguida com o tratamento térmico mantido constante a 350°C.

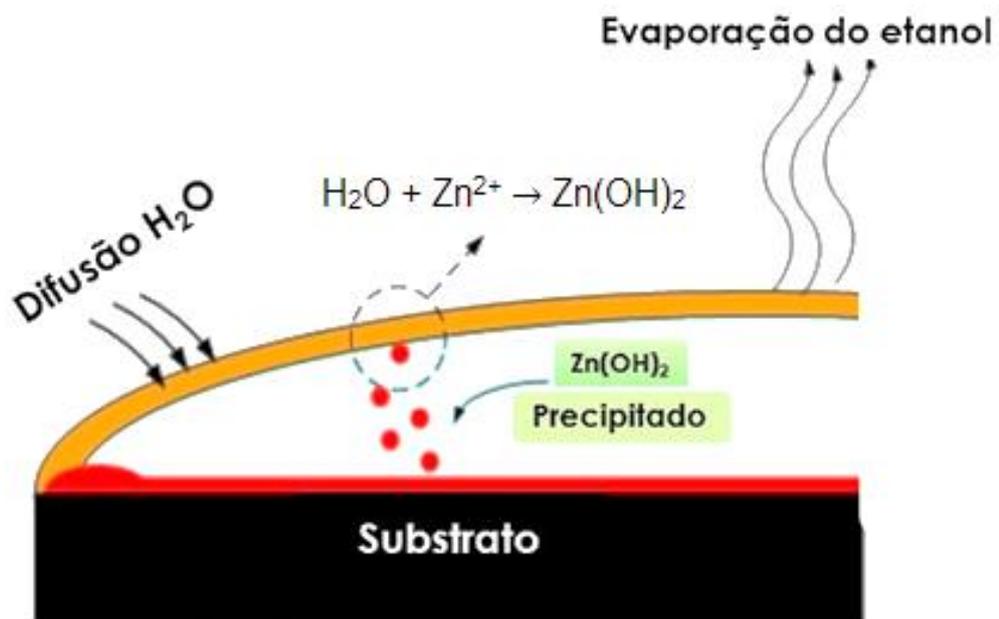
A formação da camada de ZnO inicia-se com a solubilização do acetato de zinco em etanol e posterior reação com moléculas de água, seguida da formação de um precipitado de hidróxido de zinco, como demonstrado na (Equação 14) (LEE et al.,2007; BYRNE et al., 2010b).



Equação 14

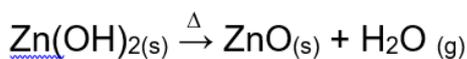
Moléculas de água provenientes da umidade atmosférica entram em contato com a gota e por difusão, penetram no meio reagindo com espécies Zn^{2+} presentes em solução. Conforme a umidade relativa do ar aumenta, mais rápida e eficaz é a formação do $\text{Zn}(\text{OH})_2$. O etanol evapora deixando naturalmente apenas hidróxido de zinco na superfície do substrato (LEE et al., 2007; BYRNE et al., 2010b; BYRNE, 2012). Este processo está ilustrado na Figura 25.

Figura 25: Formação de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na superfície do Si durante a formação da primeira camada de ZnO por *drop coating*.



Fonte: Adaptado de BYRNE, 2012, p. 74.

O aquecimento do substrato recoberto de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a 350°C , leva a formação de ZnO e vapor de água é liberado (Equação 15) (BYRNE et al., 2010b; LEE et al., 2007; BYRNE, 2012).



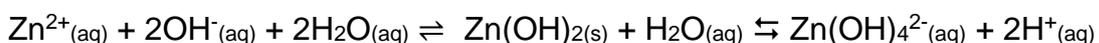
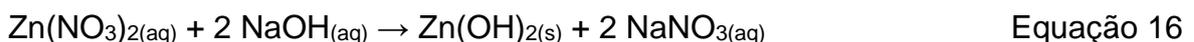
Equação 15

3.1.1.3 Síntese de nanobastões de ZnO por banho químico (DBQ)

Após a formação da camada de ZnO na superfície do Si, a próxima etapa desenvolvida foi a metodologia para o crescimento dos nanobastões de ZnO sobre esta camada de ZnO pré-depositada. O crescimento dos nanobastões ocorreu em um banho contendo NaOH e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Os cristais de ZnO nesta camada, servem como sítios de nucleação para a formação dos nanobastões de ZnO durante a deposição *via* banho químico (LEE et al., 2007; BYRNE et al., 2012).

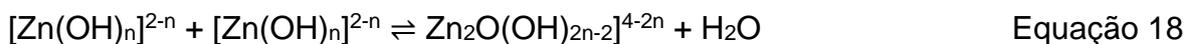
As soluções para o banho foram preparadas separadamente. Ao misturar a solução de nitrato de zinco à solução de hidróxido de sódio, há a formação do hidróxido de metal correspondente, Equação 16. Porém, segundo Li et al., 1999, quando íons Zn^{2+} encontram-se em um meio com excesso de OH^- , como é o caso do banho utilizado nesta síntese, o cátion é mais estável na forma de complexos solúveis do que como Zn^{2+} puro. Este complexo é formado devido a atração entres estes íons e tem o mesmo número de coordenação do cátion no cristal de ZnO (um Zn^{2+} é rodeado por quatro O^{2-}). Sendo assim, ocorre a formação do complexo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ conforme equação 17 e, ao mesmo tempo tem-se formação de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Li et al. 1999).

PETERSON; FIELDS; GREGG, 2002, relataram a formação predominante de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ realizando a síntese utilizando $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2$ e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e também na síntese utilizando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2$ e $1,6$ de NaOH. Possivelmente também haja a predominância desses complexos no sistema utilizado na síntese de ZnO/DBQ realizada nesta pesquisa, sendo que as concentrações de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,8 \text{ mol L}^{-1}$) utilizadas possuem valores intermediários aos estudados por PETERSON; FIELDS; GREGG, 2002.



Equação 17

Uma vez formados, estes complexos solúveis ligam-se através de reações de desidratação (Equação 18) formando grupos (Li et al., 1999; YAMABI; IMAI, 2002; PETERSON; FIELDS; GREDD, 2004). Por ser uma solução metaestável, quando aquecida tende a precipitar (PETERSON; FIELDS; GREDD, 2004) e então a formação do ZnO se dará através da reação de desidratação dos íons OH⁻ na superfície da camada de ZnO previamente depositada no substrato com aqueles íons OH⁻ nos complexos formados (YAMABI; IMAI, 2002).



3.1.1.4 Síntese de nanobastões de ZnO *via* redução carbotérmica com transporte em fase de vapor (RCTFV)

A síntese de ZnO *via* RCTFV foi realizada utilizando como substrato placas de Si contendo uma camada de nanobastões de ZnO depositados por DBQ (ver seção 3.1.1.3). Assim como a camada inicial de ZnO depositada sobre as placas de Si *via drop coating* favorecem a formação de nanoestruturas por DBQ (LEE et al., 2007; BYRNE et al., 2010b), a utilização do substrato contendo nanobastões sintetizados *via* DBQ para a síntese por RCTFV leva a estruturas ainda mais organizadas, com boa cobertura da superfície do substrato e sem a necessidade de utilização de catalisadores, como por exemplo ouro (BYRNE et al. 2010a).

O processo de síntese de nanoestruturas de ZnO *via* redução carbotérmica em fase de vapor começa com a redução carbotérmica do ZnO e consequente geração do vapor deste metal, então, Zn²⁺ é transportado pelo gás de arraste, reagindo com O₂ presente no meio. O processo culmina na condensação de ZnO sobre um substrato que se encontra em uma região mais fria do sistema (MENG et al., 2010; JOKELA; McCLUSKEY, 2007; TRAD et al., 2010; BYRNE et al., 2010a; KUMAR et al., 2018; INGUVA et al., 2016; HOSSEINI et al., 2015).

Os vapores de Zn²⁺ são gerados através de redução carbotérmica, aquecendo a mistura de ZnO/grafite em pó (MENG et al., 2010; JOKELA; McCLUSKEY, 2007; TRAD et al., 2010; BYRNE et al., 2010a). A redução dará origem a vapor de Zn e CO, a 900°C, (Equação 19) e simultaneamente, o CO gerado no meio pode reagir com o

ZnO presente levando a formação de CO₂ e novamente vapor de Zn (Equação 20) (MENG et al., 2010; JOKELA; McCLUSKEY, 2007).

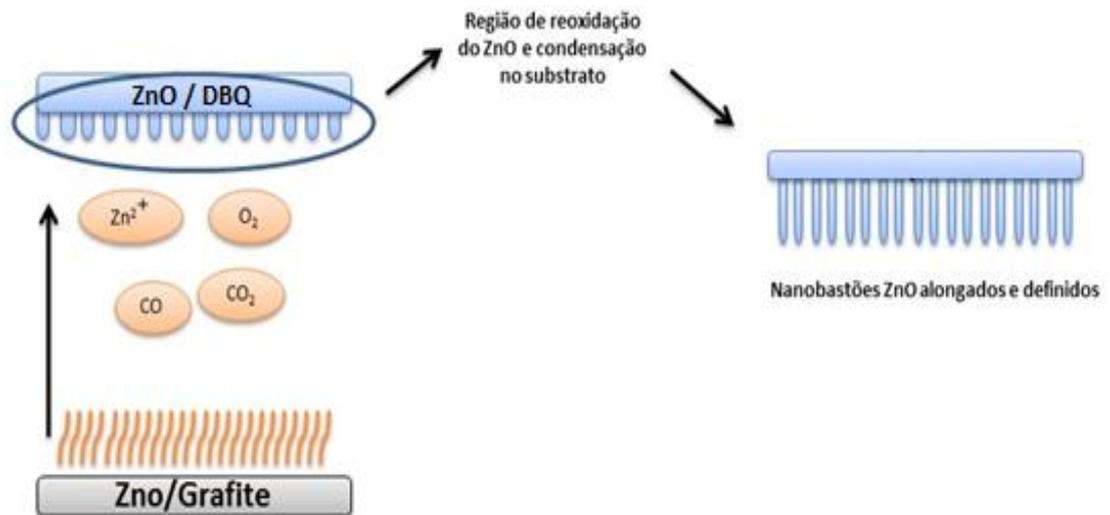


Uma vez formado, o vapor de Zn se desprende da mistura de ZnO/grafite em pó e reage com o O₂ presente no meio formando ZnO_(g), *via* reação de oxidação (Equação 21). O O₂ que reage com o vapor de Zn é proveniente do oxigênio residual do ar atmosférico presente no tubo de quartzo onde ocorre a reação (MENG et al., 2010; GRAY et al., 2017).



A próxima etapa consiste no transporte deste ZnO_(g) até a região mais fria do sistema, que neste caso é a superfície do substrato contendo os nanobastões de ZnO sintetizados por DBQ, que encontrava-se exatamente em cima da mistura de ZnO/grafite utilizada como material de partida. A migração de ZnO_(g) de uma região mais quente para uma região mais fria do sistema leva à última etapa do processo, que equivale a condensação destas espécies na superfície do substrato dando origem as nanoestruturas de ZnO_(s) (MENG et al., 2010; JOKELA; McCLUSKEY, 2007; TRAD et al., 2010; BYRNE et al., 2010a). A Figura 26 mostra um esquema ilustrando o processo de formação dos nanobastões de ZnO durante a RCTFV.

Figura 26: Formação dos nanobastões de ZnO durante a RCTFV.



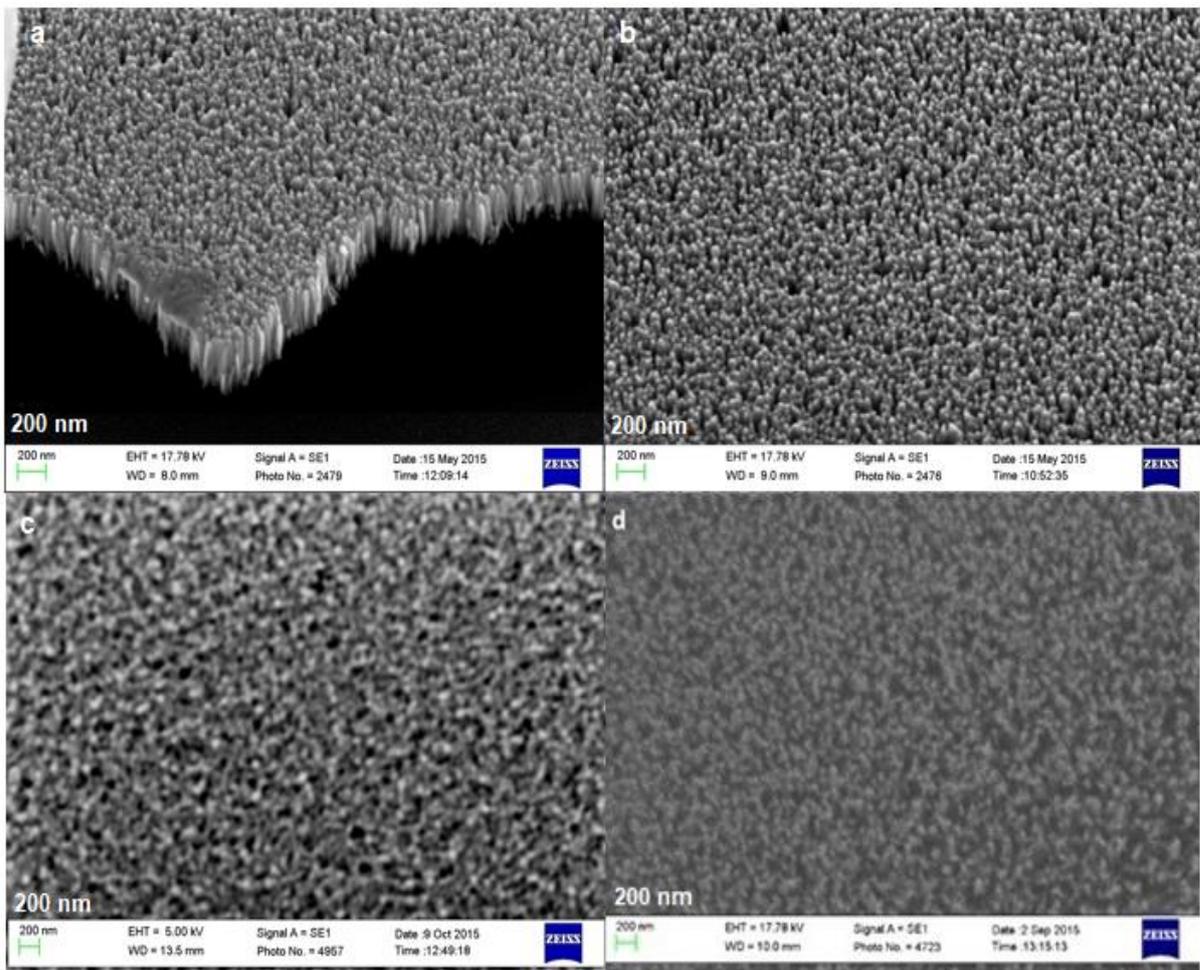
Fonte: Próprio autor, 2018.

3.1.2 MICROSCOPIA ELTRÔNICA DE VARREDURA PARA NANOESTRUTURAS DE ZNO

Ambas as formas de síntese de óxido de zinco, por deposição em banho químico e redução carbotérmica com transporte em fase de vapor, deram origem a nanobastões na superfície do substrato.

As imagens na Figura 27 referem-se a nanoestruturas de ZnO/DBQ, sendo: Figura 27 a e b, imagens de MEV para uma amostra que será denominada de número 1 enquanto que a imagem na Figura 27 c, amostra 2 e Figura 27 d, amostra 3. As amostras 1, 2 e 3 foram sintetizadas em banhos distintos. Nota-se que existe uma diferença entre as morfologias obtidas na amostra 1 para as amostras 2 e 3. A amostra 1 apresentou nanobastões mais definidos e organizados em relação as amostras 2 e 3. É muito difícil avaliar exatamente por qual motivo este fato ocorreu, uma vez que o procedimento adotado foi o mesmo para todas as placas. Por ser uma síntese que não necessita de equipamentos de grande complexidade e precisão, possivelmente torna-se mais suscetível a erros humanos, principalmente no que se refere ao controle de temperatura durante o banho ou até mesmo a boa cobertura das placas de Si pela camada inicial de ZnO depositada por *drop coating*, uma etapa que se mostrou muito importante para obtenção de nanobastões de ZnO bem definidos sintetizados por DBQ.

Figura 27: Imagens de MEV para ZnO/DBQ: a e b: amostra 1; c: amostra 2; d: amostra 3.



Fonte: Próprio autor 2018.

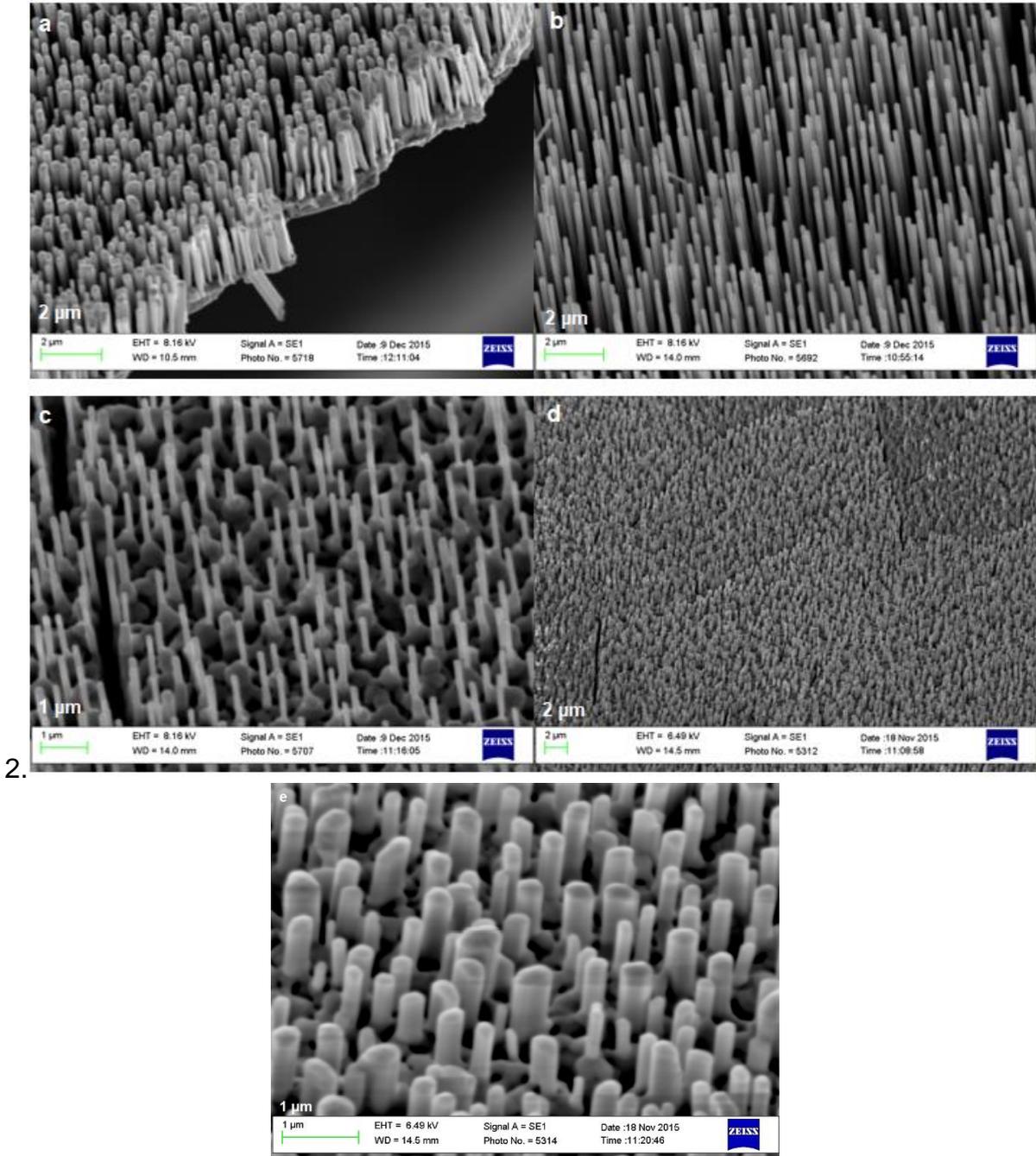
A Figura 28 mostra as imagens de MEV para duas amostras de ZnO sintetizadas pelo método de RCTFV utilizando ZnO/DBQ como substrato (ou seja, partindo das amostras da Figura 27 a-e, denominada de amostra 1 e 2). Estas imagens após a síntese por RCTFV estão apresentadas na Figura 28: a-c para a amostra 1; e Figura 28 d-e para a amostra 2. Nota-se claramente que houve a síntese de nanobastões mais alinhados e definidos utilizando a síntese por redução carbotérmica com transporte em fase de vapor do que quando utilizada somente a síntese por deposição em banho químico.

O diâmetro médio e o comprimento médio dos nanobastões foram calculados através de medidas realizadas durante a análise de MEV, utilizando uma ferramenta disponível no software do equipamento. Foi medido o diâmetro de 26 nanobastões no

centro de uma das amostras e a altura de 12 nanobastões, sendo calculadas suas respectivas médias. Para a borda da mesma amostra, para cálculo do diâmetro foram medidos 14 nanobastões e para altura 18. O diâmetro médio calculado para os nanobastões de ZnO/RCTFV no centro da amostra resultou em 158,28 nm enquanto que na borda, a média ficou em 226,61nm. A altura média calculada para os nanobastões de ZnO/RCTFV foi de 4,73 μm no centro da amostra e de 1,65 μm na borda da amostra. Estes números nos indicam que os bastões são mais estreitos e altos no centro da amostra e à medida que se aproximam das bordas, ficam mais baixos e largos. Este comportamento pode estar ligado ao fato de que durante o processo de síntese, provavelmente, o centro do substrato receba maior volume de Zn^{2+} e O_2 do que as bordas, levando à uma maior reoxidação dos vapores metálicos neste local e conseqüentemente, melhor formação dos nanobastões.

Analisando-se as imagens das amostras 1 (Figura 28 a-c) e 2 (Figura 28 d-e) nota-se uma pequena diferença na morfologia. As nanoestruturas da amostra 1 parecem ser mais altas e estreitas, enquanto que as da amostra 2 parecem mais baixas e robustas. Esta diferença pode estar relacionada ao fato de que os nanobastões de ZnO/DBQ, utilizados como substrato para o crescimento de ZnO por RCTFV, também apresentaram estruturas similares, porém não idênticas. Este fato corrobora a ideia de que a morfologia da camada semente influencia a morfologia das nanoestruturas obtidas por RCTFV (BYRNE et al., 2010b) e evidencia a dificuldade de se reproduzir estruturas de ZnO em áreas superficiais maiores (MCGLYNN; HENRY; MOSNIER, 2010).

Figura 28: Imagens de MEV para ZnO/RCTFV, sendo a-c: amostra 1 e d-e: amostra 2



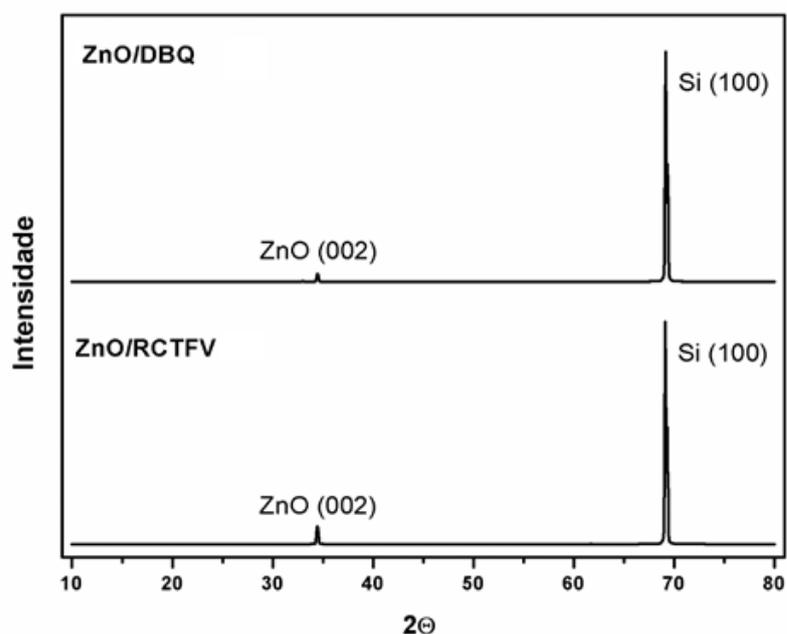
Fonte: Próprio autor, 2018.

3.1.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ZnO

As análises de difração de Raios X foram realizadas para verificação da fase cristalina dos óxidos sintetizados e comprovação do tipo de óxido obtido.

Os difratogramas para ZnO em muitos casos são reportados mostrando poucos picos referentes as fases de ZnO. Assim como em vários trabalhos na literatura (MENG et al., 2010; HOSEINI et al., 2015; BISWAS; McGLYNN; HENRY, 2009; SHINDE et al., 2005; TAURINO et al., 2010; UDON et al., 2013; GREENE et al., 2005; LEE; RYU; LEE, 2014; YOU et al., 2017; FOLEY; TON-THAT; PHILLIPS, 2010), os difratogramas para ZnO/DBQ e ZnO/RCTFV apresentaram apenas dois picos (Figura 29). O pico localizado no ângulo de $69,15^\circ$ corresponde ao plano (004) do Si utilizado como substrato (GRAY, et. al., 2015). No ângulo de $34,45^\circ$ encontramos a reflexão correspondente ao plano (002) do ZnO (HOSSEINI et al., 2015; GRAY, et. al., 2015, MCCARTHY, et. al., 2011), que caracteriza a fase cristalina hexagonal wurtzita do ZnO (LEE; RYU; LEE, 2014; HOSSEINI et al., 2015, DI MAURO, et al., 2017). No intuito de observar picos menos intensos no difratograma os mesmos foram plotados em função do log da intensidade (TAURINO et al., 2010).

Figura 29: Difratograma de raios X para ZnO/DBQ e ZnO/DBQ.

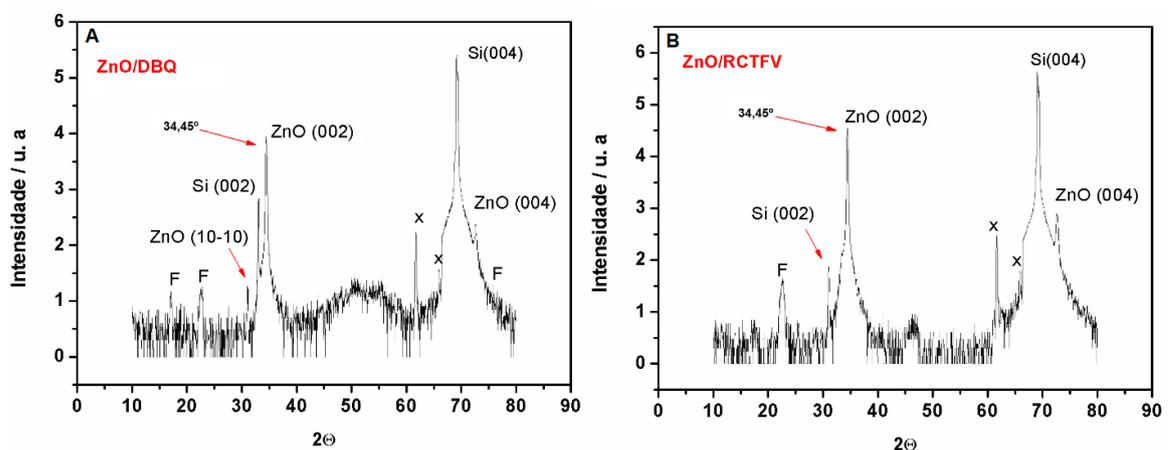


Fonte: Próprio autor, 2018.

Analisando as figuras 30 a e b, difratogramas para ZnO/DBQ (30-a) e ZnO/RCTFV (30-b) respectivamente, pode-se observar que além dos dois picos mais intensos em $34,45^\circ$ e $69,15^\circ$, existem contribuições dos planos (004) e (10-10) do ZnO (GRAY et. al., 2015), (002) do Si (HWANG, 2001) e alguns pequenos picos, nomeados como F, também estão presentes. Os picos F foram identificados por HWANG, 2001 como sendo referentes à fita adesiva utilizada para fixar a amostra no momento da análise. GRAY et. al. 2015, também reportam a presença dos mesmos picos F. De acordo com os estudos de GRAY, et. al., 2015 e KUMAR, et. al., 2008 os pontos marcados como X, provavelmente são provenientes de radiação a partir do tubo de tungstênio ($\sim 62^\circ$) e contaminação do alvo de Cu ($\sim 66^\circ$) do equipamento.

Levando-se em consideração que as análises de DRX para ambos os óxidos de Zn (ZnO/DBQ, Figura 30 a e ZnO/RCTFV, Figura 30 b) foram realizadas sob os mesmos parâmetros experimentais, pode-se observar que os picos estreitos e pronunciados em $34,45^\circ$ ((002) ZnO) sugerem que as estruturas resultantes são compostas de nanobastões (comprovados pelas imagens de MEV) de ZnO na fase cristalina wurtzita e com orientação c-axial preferencial, ou seja, com estruturas de ZnO crescendo perpendicularmente ao substrato (LEE; RYU; LEE, 2014; TAURINO et al., 2010; GRAY, et. al., 2015; HOSSEINI et al., 2015). Os picos estreitos e mais intensos em $34,45^\circ$ (ZnO/RCTFV, Intensidade = $\sim 4,54$; ZnO/DBQ, Intensidade = $\sim 3,94$) também indicam que as amostras apresentam cristalinidade (TANG et al., 2007).

Figura 30: Difratograma de raios X para ZnO/DBQ (a) e para ZnO/RCTFV (b).



Fonte: Próprio autor, 2018.

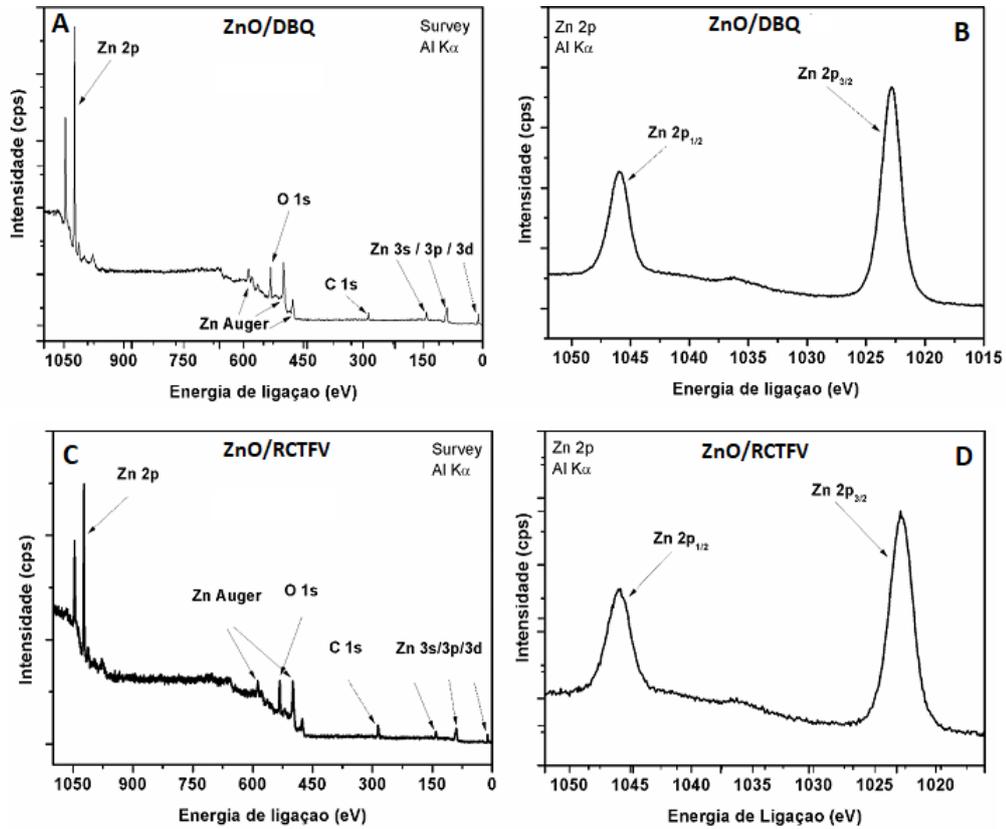
3.1.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X PARA ZnO

A espectroscopia fotoeletrônica por raios X foi realizada para verificar a composição da camada superficial dos óxidos. Os espectros exploratórios de XPS (Figura 31 A e C) e os espectros de alta resolução relativos à transição Zn 2p (Figura 31 B e D) obtidos para as duas formas de síntese dos nanobastões (DBQ e RCTFV) mostraram o mesmo perfil. Em ambas análises, nota-se um pico com energia de ligação em 1022,8 eV, referente a transição Zn 2p_{3/2} e um pico com energia de ligação em 1045,9 eV referente a transição Zn 2p_{1/2}, tendo uma diferença entre os picos de 23,1 eV. RAMGIR et al., 2006, reportam nanoestruturas de ZnO com transição Zn 2p_{3/2}, em 1021,7 e 1021,8 eV e, Zn 2p_{1/2} em 1044,8 eV, respectivamente. Também mantendo uma separação entre as transições Zn 2p_{3/2} e Zn 2p_{1/2} de 23 e 23,1 eV. Nota-se também a existência de traços de carbono, provavelmente proveniente de contaminação atmosférica nas amostras. Além de Zn 2p, também foram encontradas, em menores escalas, transições Zn 3s, 3p e 3d bem como sinal de Oxigênio O 1s.

Analisando-se a Figura 32 para o espectro de XPS do O1s para ZnO/DBQ, nota-se que existe a presença de dois picos. O primeiro em 531,6 eV reportado como característico do oxigênio no óxido de zinco. HSIEH et al., 2008 relatam um pico com energia de ligação muito próxima a esta (531,4 eV) como sendo associado ao O²⁻ que se encontra em regiões deficientes de oxigênio ao longo da matriz de ZnO. O pico de maior energia de ligação, em 533,04 eV, que se aproxima muito da energia de ligação encontrada na literatura que é atribuída a pequenas quantidades de OH⁻ na superfície de ZnO (WÖLL, 2007; HSIEH et al., 2008; KUNAT et al., 2002; PARMAR et al., 2017). O perfil do espectro na figura 32 é semelhante ao perfil do O1s para ZnO na primeira camada de óxido depositada por *drop coating* relatado por BYRNE et al., 2010a, onde os pesquisadores observaram um pico referente ao ZnO em 530,5 eV e outro em energia de ligação maior (532,2 eV) que foi associado a ligação Zn-OH.

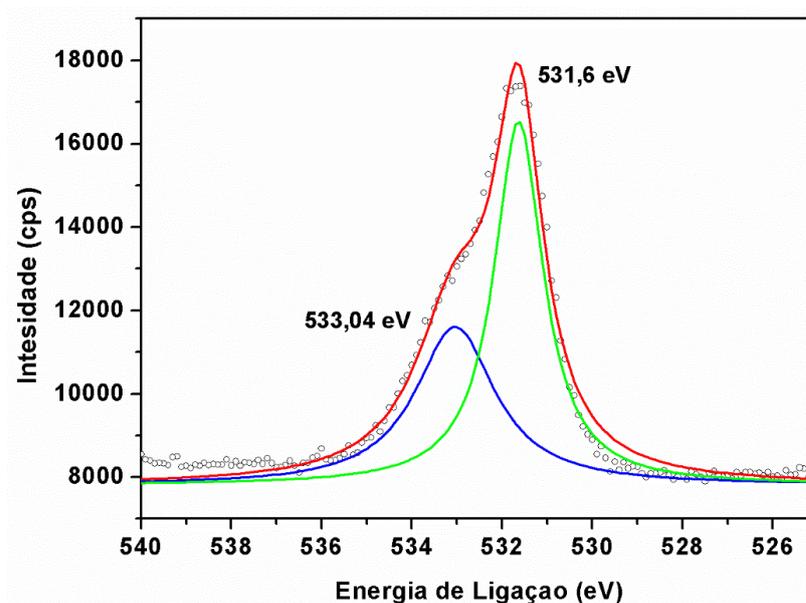
Todos os espectros foram também comparados com a biblioteca presente no equipamento.

Figura 31: Espectros de XPS para os nanobastões de ZnO *via* DBQ (A: espectro completo; B: Zn 2p) e RCTFV (C: espectro completo; D: Zn 2p).



Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 32: Deconvolução dos picos do espectro de O1s para nanobastões de ZnO/DBQ.



Fonte: Próprio autor, 2018.

3.1.5 ÂNGULO DE CONTATO: ZnO/DBQ E ZnO/RCTFV

Quando fala-se em processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos, de uma maneira bem simplista, fala-se em reações que ocorrem na superfície do material utilizado como catalisador. A principal via de degradação dos compostos orgânicos presentes na solução a ser degradada é aquela que envolve a interação entre radicais hidroxila gerados na superfície do catalisador com moléculas orgânicas adsorvidas nesta mesma superfície (CHONG, et. al., 2010). Sendo assim, pode-se imaginar que o material precisa apresentar uma boa interação com os líquidos, pois sem um bom contato com a solução, a eficiência de degradação nesse tipo de processo oxidativo avançado pode ser prejudicada. Quanto maior a capacidade do líquido em se espalhar, maior a área de contato do líquido com a superfície do sólido, maior a possibilidade de um bom resultado no processo fotocatalítico ou fotoeletrocatalítico. Para analisar a interação dos ZnO sintetizados, foram realizadas medidas de ângulo de contato nos filmes.

A Tabela 2 apresenta os valores de Θ para os ZnO/DBQ e para ZnO/RCTFV medidos através de técnica de ângulo de contato. Nota-se que ZnO/RCTFV apresentaram $\Theta = 64,071$, enquanto que ZnO/DBQ mostrou um ângulo de contato médio de $\Theta = 92,307$. Segundo classificação indicada por ERBIL, H.Y, 2014, ZnO/DBQ possui superfície que apresenta uma maior molhabilidade (pois apresenta $\Theta > 90^\circ$) do que ZnO/RCTFV. O que pode levar a uma possível melhor interação entre a superfície e a solução de trabalho.

Tabela 2: Médias de ângulo de contato para os óxidos de nanobastões de ZnO.

Material	Ângulo de contato	SD
ZnO/DBQ	92,307	4,36298
ZnO/RCTFV	64,071	8,17607

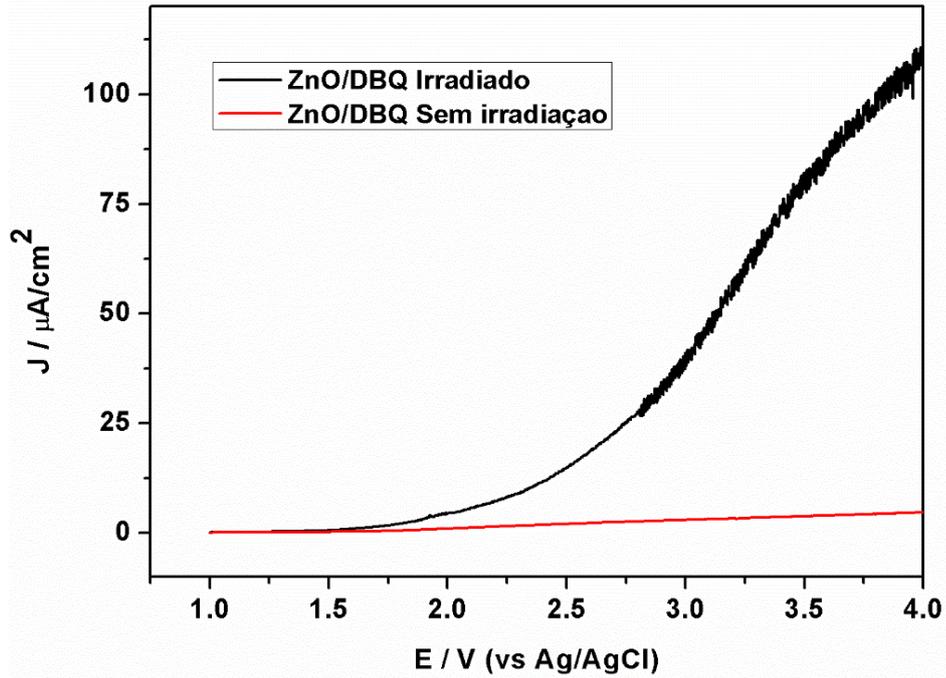
Fonte: Próprio autor, 2018.

3.1.6 INVESTIGAÇÃO DA FOTOATIVIDADE DO ZnO

As curvas de fotocorrente-potencial para os nanobastões de ZnO/DBQ e ZnO/RCTFV, figuras 33 e 34 respectivamente, mostram que houve aumento na corrente resultante quando o sistema foi irradiado, evidenciando que o material pode ser ativado pela incidência de luz, dando início ao processo de formação de radicais HO[•] na superfície. Tal formação de radicais é crucial para o bom desempenho na degradação de compostos poluentes.

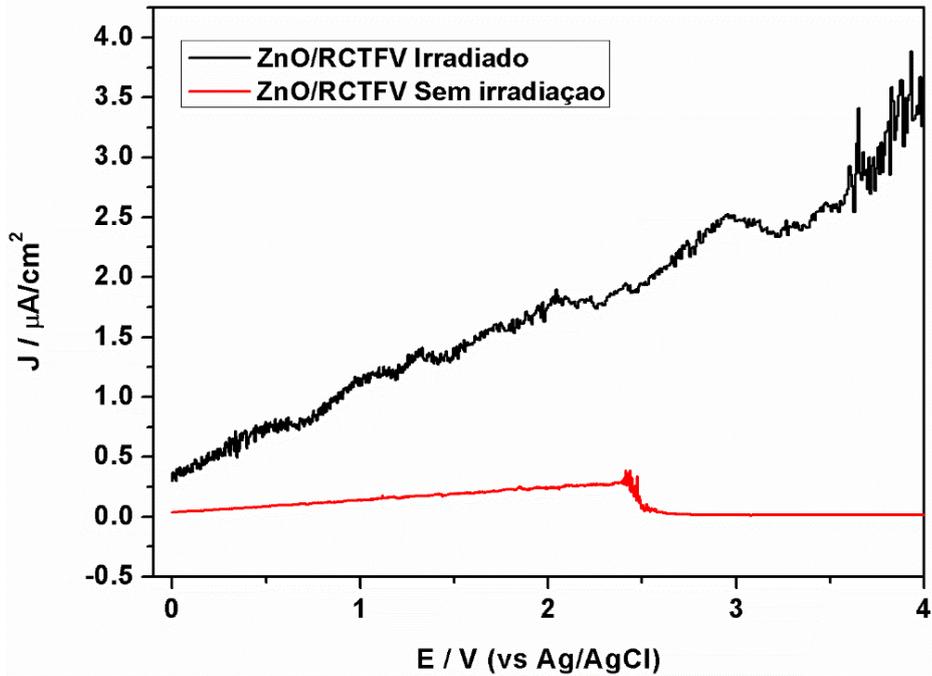
Eletrodos de ZnO/DBQ apresentaram maior densidade de fotocorrente resultante ($\sim 108 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, em $E = 3,98 \text{ V}$, área geométrica média = $6,5 \text{ cm}^2$) do que os eletrodos de ZnO/RCTFV ($\sim 3,26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, em $E = 3,99 \text{ V}$, área geométrica média = $6,5 \text{ cm}^2$). Devido ao fato da morfologia dos ZnO/RCTFV terem apresentado estrutura mais organizada, era esperado que este óxido apresentasse melhor transporte de cargas, levando a um valor maior de densidade de fotocorrente. Entretanto, o oposto aconteceu. Algumas hipóteses devem ser investigadas para se explicar o porque eletrodos de ZnO/RCTFV levaram a fotocorrente resultante mais baixa do que os eletrodos de ZnO/DBQ. Talvez a espessura da camada formada no ZnO/RCTFV seja mais fina, o que poderia dificultar o processo de transporte de cargas ou, algum defeito na estrutura possa ser responsável pela baixa eficiência. Outras análises devem ser feitas para se verificar os motivos que levaram a esse resultado.

Figura 33: Curva de fotocorrente-potencial obtida para eletrodo de nanobastões de ZnO/DBQ, em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, ΔE : 1 – 4,0 V, 5 mV s^{-1} , UVA 18W.



Fonte: Próprio autor 2018.

Figura 34: Curva de fotocorrente-potencial obtida para eletrodo de nanobastões de ZnO/RCTFV, em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, ΔE : 0 - 4,0 V, 5 mV s^{-1} , UVA 18W.

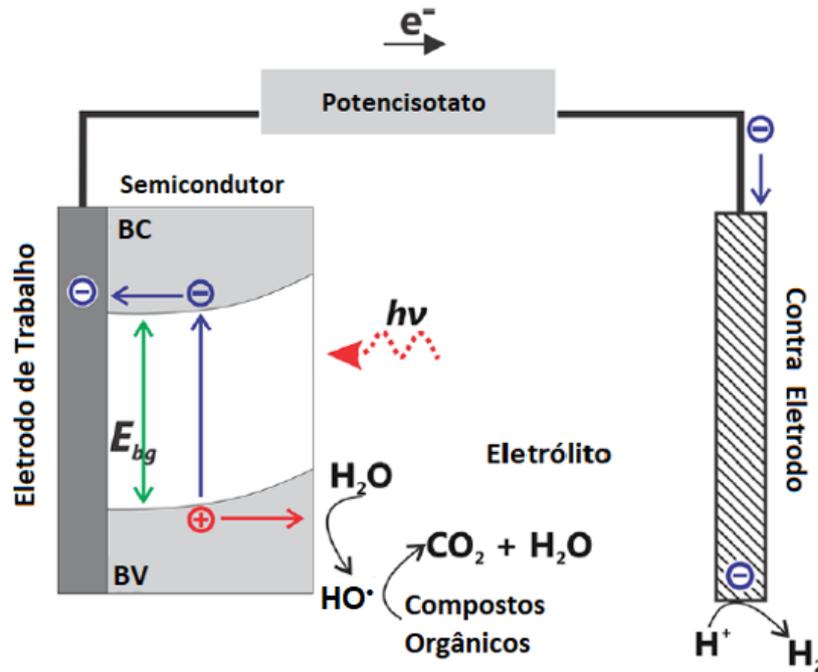


Fonte: Próprio autor 2018.

O ZnO é um semicondutor do tipo n e segundo BLESA, 2001, quando irradia-se um semicondutor do tipo n (semicondutores do tipo n possuem mobilidade de elétrons (ATKNS; JONES, 2012)) e esta fonte de radiação possui energia maior ou igual a energia de *band gap* do material, elétrons da banda de valência são levados a banda de condução e buracos ou lacunas, são formados na banda de valência. Ao aplicar-se um potencial no material simultaneamente a iluminação e, este potencial for mais positivo que o potencial de banda plana do semicondutor, os elétrons se dirigirão ao interior do eletrodo, de onde serão levados ao contra eletrodo e, as lacunas migrarão para a superfície do semicondutor. Sendo assim, as reações de oxidação se darão no eletrodo de trabalho (chamado de fotoânodo) e as reações de redução no contra eletrodo (BLESA, 2001; BESSEGATO et al., 2015). A aplicação de um potencial maior que o potencial de banda plana do semicondutor do tipo n, juntamente com a irradiação da superfície, diminui a taxa de recombinação do chamado par elétron lacuna, o que possivelmente levará a maior eficiência de degradação de compostos orgânicos (BESSEGATO et al., 2015 GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017; QIU; ZHANG; ZHAO, 2012; LIANOS, 2017;)

A Figura 35 ilustra o mecanismo de oxidação fotoeletrocatalítica em um semicondutor do tipo n.

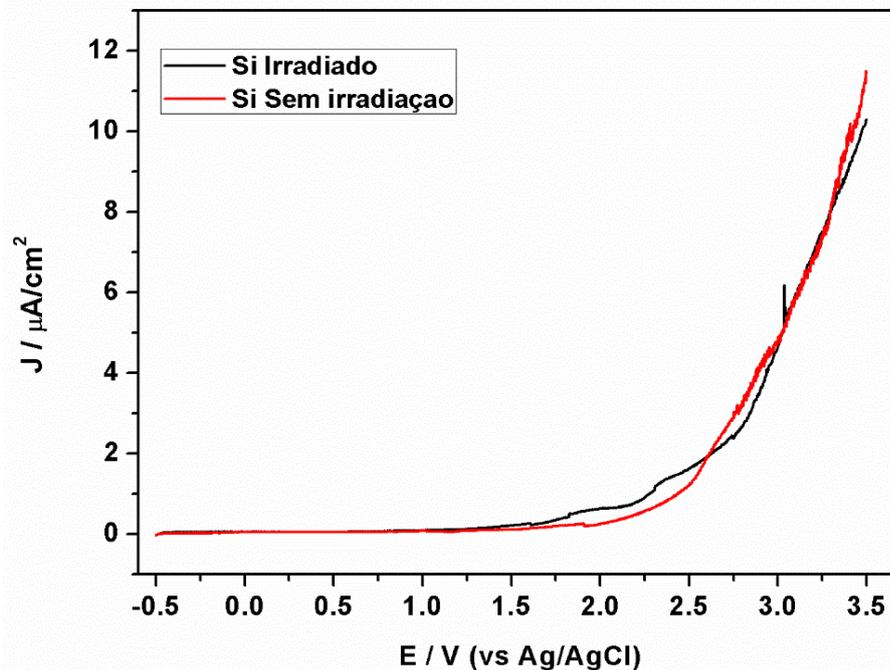
Figura 35: Mecanismo de fotoeletrocatalise e principal mecanismo de reação para semicondutores do tipo n.



Fonte: Adaptado de BESSEGATO et al., 2015.

A figura 36 mostra a curva de fotocorrente-potencial obtida para placas de Si puro. Nota-se que não houve diferença na fotocorrente resultante entre os processos irradiados e sem irradiação, o que indica que o substrato sozinho não pode ser ativado pela incidência de luz na superfície. Este resultado aponta que as placas de Si possivelmente não agirão no sistema de forma a interferir ou influenciar no processo fotoeletrocatalítico realizado utilizando os óxidos sintetizados (Zn/DBQ, ZnO/RCTFV e CuO) como eletrodo de trabalho.

Figura 36: Curva de fotocorrente-potencial obtida para placa de Si puro, em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, ΔE : 0 - 4,0 V, 5 mV s^{-1} , UVA 18W.



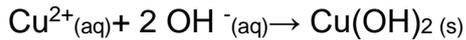
Fonte: Próprio autor, 2018.

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE COBRE

3.2.1 SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE

O primeiro passo da síntese das nanoestruturas de CuO é a dissolução de cloreto de cobre em água deionizada.

Segundo BAYANSAL et. al., 2012, a adição de amônia à solução de CuCl_2 desempenha um papel muito importante para a formação do CuO na superfície do substrato. Ao aumentar o pH do meio com solução de amônia, há a formação de íons amônio e hidroxila em excesso na solução e este é considerado pelo autores, o estágio crítico da síntese, pois fornece os íons OH^- desejados para alcançar o grau de supersaturação necessário para a formação de precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Equação 22), que dará origem ao óxido na superfície do substrato (BAYANSAL et. al., 2012). Uma vez formado o precipitado $\text{Cu}(\text{OH})_2$, o mesmo não dissolverá na solução, pois há uma quantidade OH^- disponível (BAYANSAL et. al., 2012).



Equação 22

Ao aquecer a solução (90°C), o precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aderido sobre o substrato sofre decomposição (Equação 23) levando a formação de CuO na superfície do material (BAYANSAL et. al., 2012).

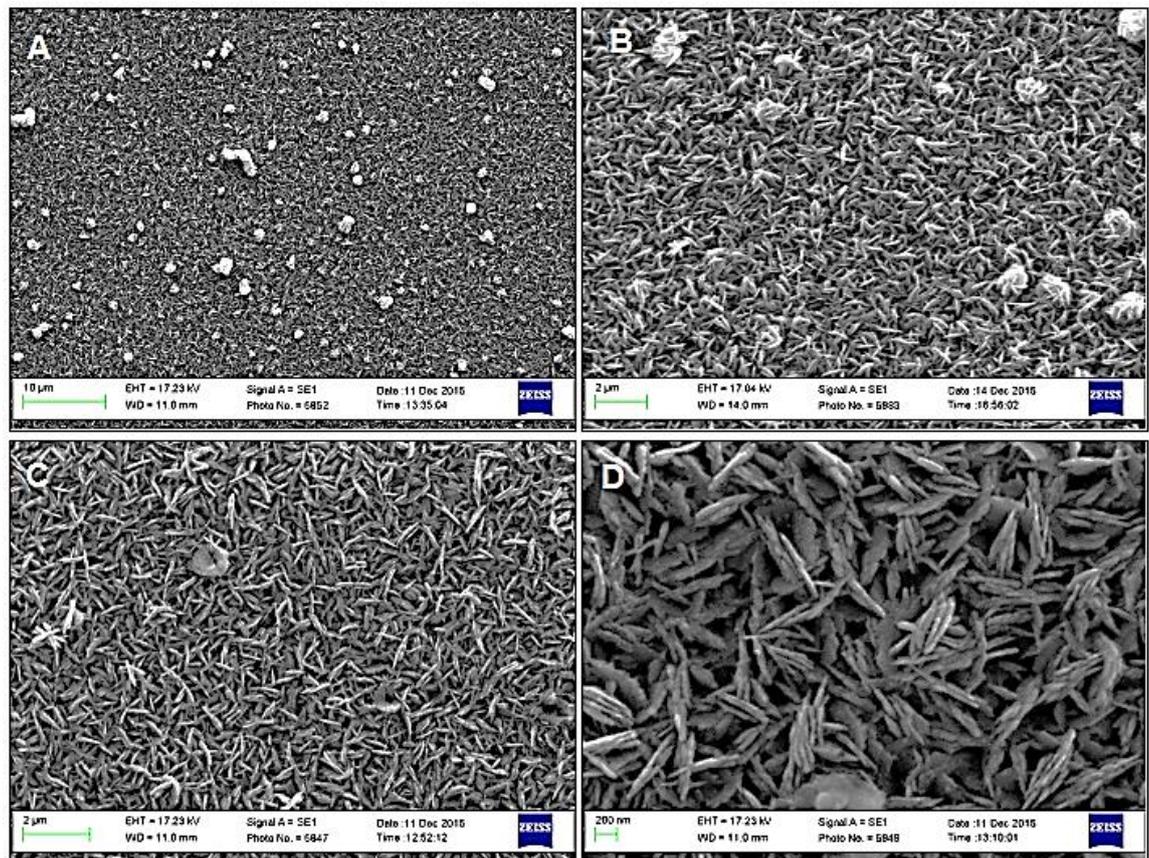


Equação 23

3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO CuO

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de óxido de cobre sintetizados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cobre, durante 35 minutos, mostram que foram sintetizados filmes de CuO com morfologia tipo agulhas (Figura 37). Formou-se um filme homogêneo, onde pode-se observar várias agulhas entrelaçadas recobrando a superfície. Estas “agulhas” são semelhantes as obtidas no trabalho de BAYNSAL, et. al., 2012. Durante as análises de MEV, notou-se que toda região observada estava recoberta pelos filmes de agulhas de CuO . O filme de CuO formado apresentou coloração marrom escura (café) podendo ser observada em toda área do substrato que esteve exposta ao contato com a solução de trabalho.

Figura 37: Imagens de MEV para CuO sintetizados em 0,1 mol L⁻¹ durante 35 minutos. a-c: (A mesma síntese, denominada de amostra 1); d – (uma nova síntese denominada de amostra 2).



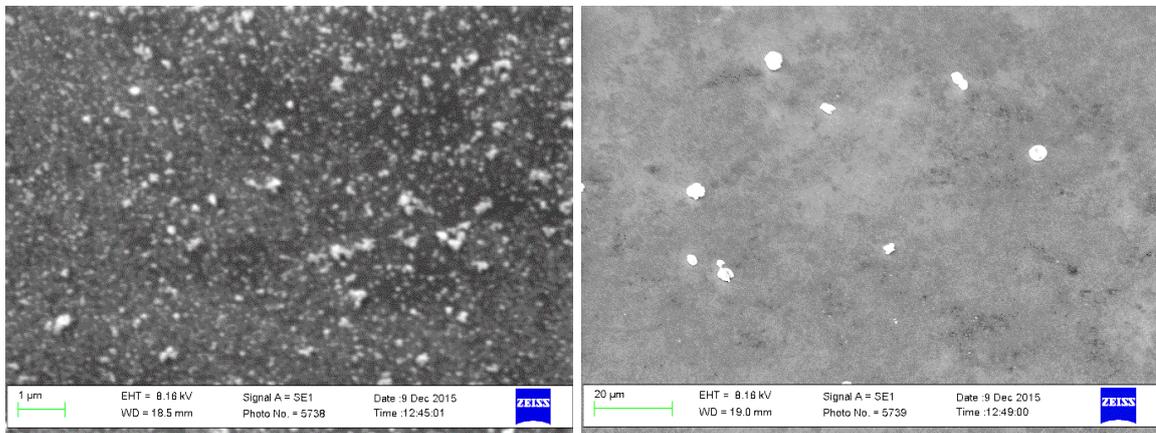
Fonte: Próprio autor, 2018.

Durante a investigação dos parâmetros de síntese para obtenção das nanoestruturas de CuO foram realizadas sínteses em 0,1 mol L⁻¹ de cloreto de cobre nos tempos de 15, 20 e 35 minutos bem como sínteses durante 35 minutos em 0,2 mol L⁻¹ de cloreto de cobre. Dentre os tempos de duração de síntese utilizados para concentração de 0,1 mol L⁻¹, somente o tempo de 35 minutos resultou em nanoestruturas de CuO ao longo da superfície de Si utilizada como substrato (área geométrica média de 6,5 cm²), em tempos inferiores a este não foi observada formação do filme de CuO, somente alguns aglomerados de partículas eram observados distribuídos esparsamente ao longo do substrato (Figura 38 e 39).

Quando realizada síntese durante 35 minutos em 0,2 mol L⁻¹ de cloreto de cobre houve o recobrimento do substrato com filme de CuO, porém contendo camadas espessas de precipitados sobre o depósito. A morfologia destes filmes mostrou ser

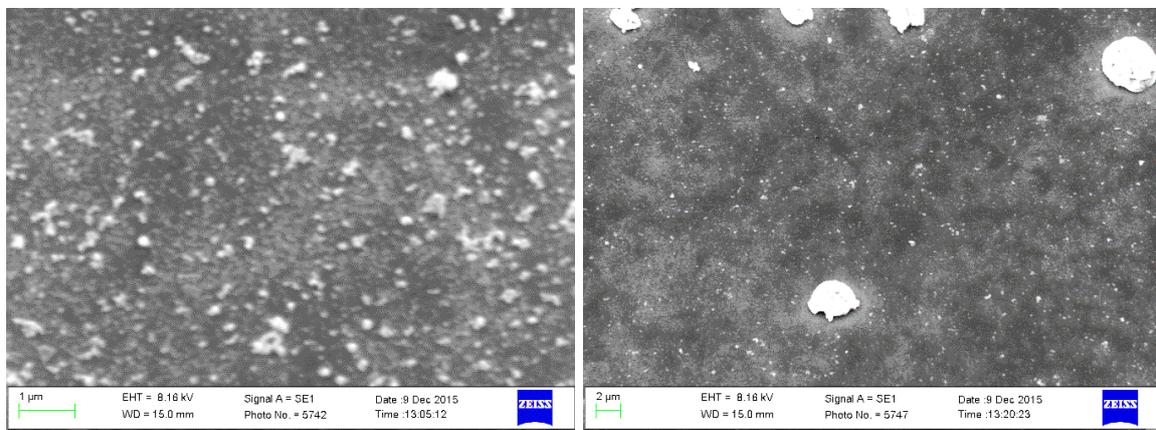
mais arredondada e agrupada como se houvesse a formação de “flores” de CuO na superfície (Figura 40). Este CuO com morfologia do tipo “flor” foi descartado para aplicação em fotoeletrocatalise e fotocatalise devido ao fato de que os precipitados formados eram visíveis não apenas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura como também a olho nu e se desprendiam facilmente da superfície do substrato, fator este que é indesejado em fotoeletrocatalise onde a imobilização do catalisador é indispensável. Cabe ressaltar que os filmes de CuO só foram obtidos quando o controle da temperatura utilizada no banho foi mais rigoroso, evitando grandes oscilações. A temperatura dos banhos ficou em torno de $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Figura 38: Imagens de MEV para CuO sintetizados em $0,1\text{ mol L}^{-1}$ durante 15 minutos.



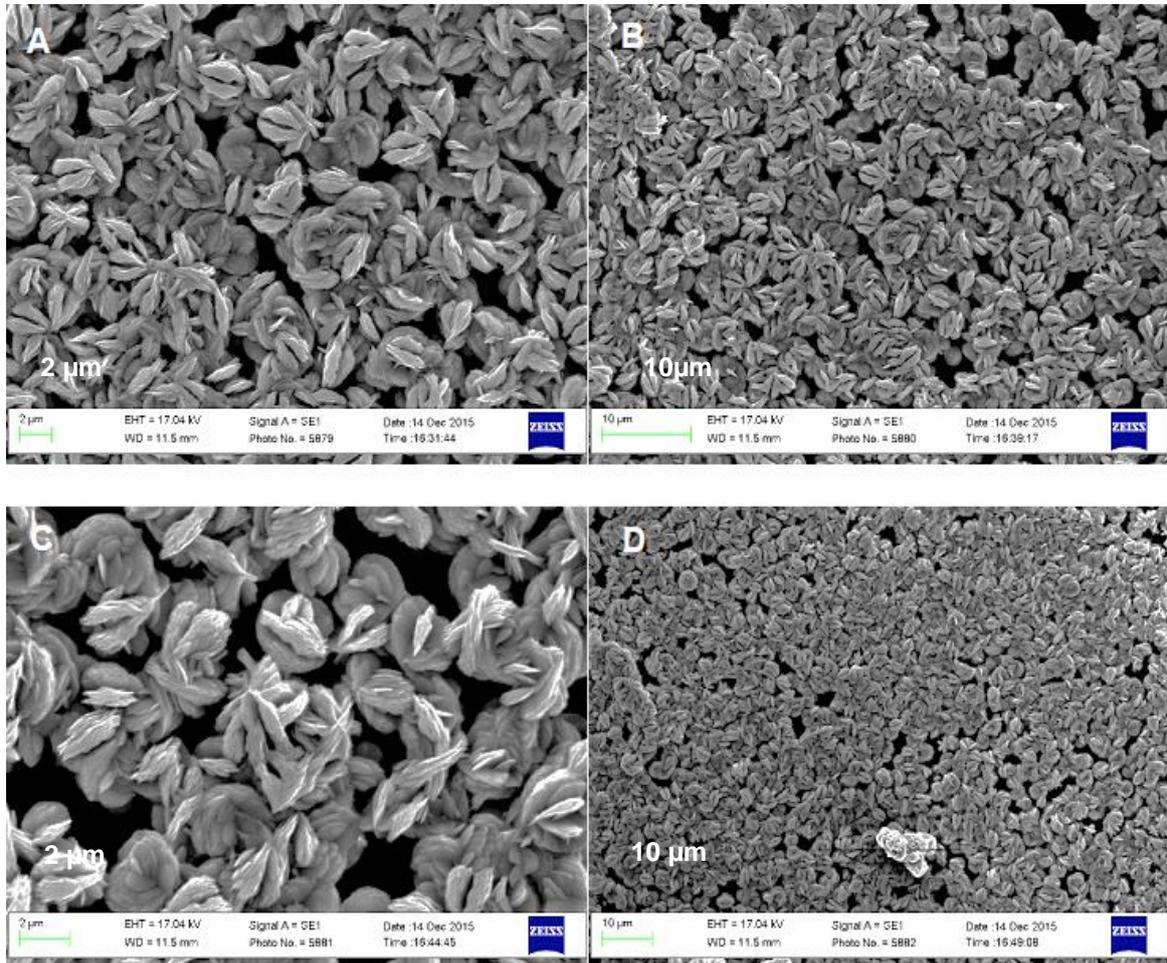
Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 39: Imagens de MEV para CuO sintetizados em $0,1\text{ mol L}^{-1}$ durante 20 minutos.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 40: Imagens de MEV para CuO sintetizados em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ durante 35 minutos (A-D).

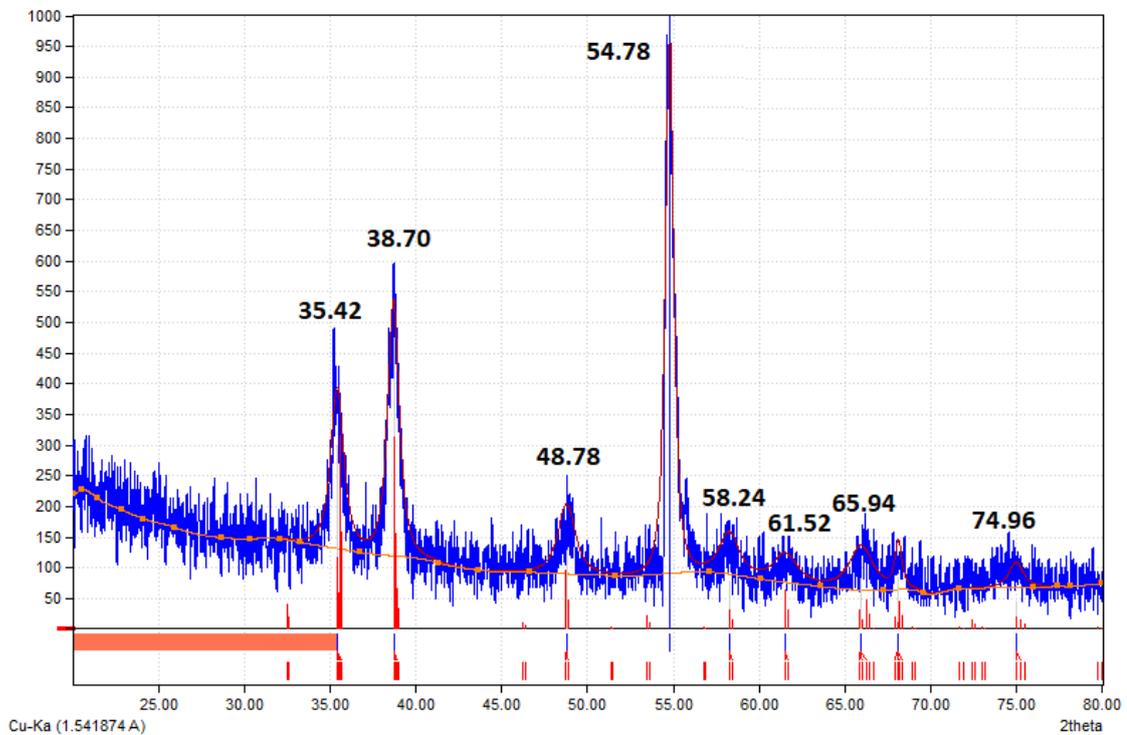


Fonte: Próprio autor, 2018.

3.1.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE CuO

O difratograma resultante da análise no óxido de cobre (Figura 41) confirmou a presença de CuO na forma tenorita (ICDD PDF2; COD-Inor REV189751). Os picos identificados pela biblioteca PDF2 do programa Match! localizados em $35,42^\circ$, $38,70^\circ$, $48,78^\circ$, $58,24^\circ$, $61,52^\circ$, $65,94^\circ$, $68,10^\circ$ e $74,96^\circ$ são compatíveis com CuO monoclinico, que está de acordo com a biblioteca PDF2 do programa e também de acordo com a CIFF COD-Inorg REV189751 2017.01.03 e com os estudos de KIM et al., 2015. O pico em $54,78^\circ$ possivelmente seja $\text{Cu}(\text{OH})_2$ remanescente da síntese, visto que a primeira etapa consiste na formação de um precipitado de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e posterior decomposição por aquecimento deste precipitado para formação de CuO.

Figura 41: Difratograma de raios X para amostra de CuO e identificação dos picos obtidos pelo programa Match!.



Fonte: Próprio autor, 2018.

3.2.5 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X PARA CuO

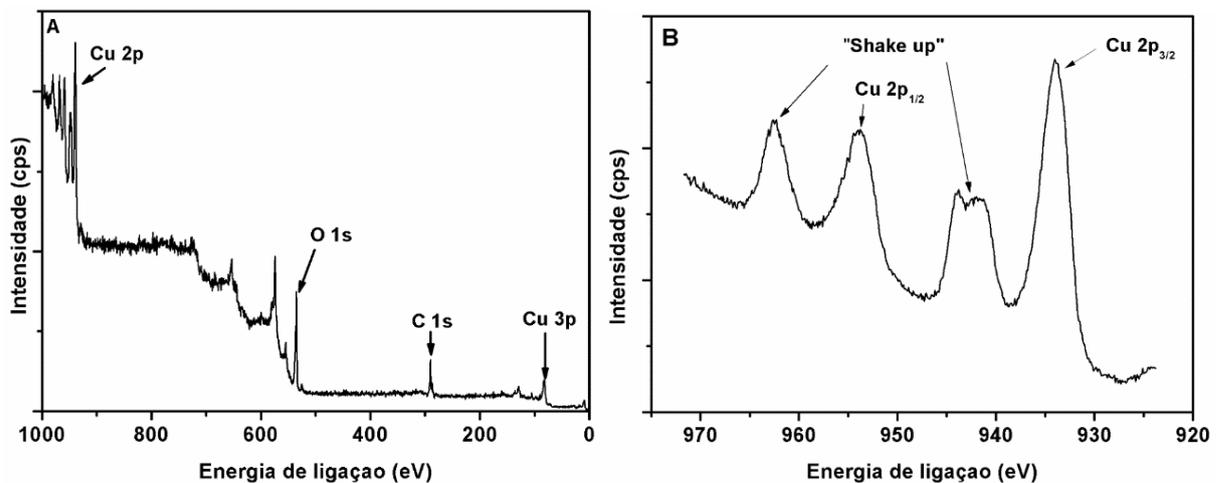
O espectro exploratório XPS para o óxido de cobre (Figura 42-A) mostra a presença de picos provenientes de cobre, oxigênio e carbono na camada superficial do material.

Os picos em aproximadamente 934 e 954 eV foram identificados como sendo de Cu $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$, respectivamente (Figura 42-B) (BIESINGER, et., al., 2010; WAGNER et al., 2003), indicando a presença de CuO na superfície do material. Outro fator que confirma a presença de CuO são as “*shake up*”, ou satélites que aparecem em detalhe na Figura 42-B (sendo pico em ~942 referente ao pico de Cu $2p_{3/2}$ e em ~962 referente ao pico de Cu $2p_{1/2}$) (CHUSUEI; BROOKSHIER; GOODMAN, 1999, BIESINGER, et., al., 2010). O perfil do espectro de Cu 2p obtido através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para as amostras sintetizadas

neste trabalho, está de acordo com outros resultados apresentados na literatura como espectros de XPS para CuO (BIESINGER, et., al., 2010, ORUÇ; ALTINDAL, 2017).

Assim como para os espectros de XPS para o ZnO, a presença de um pico de carbono em pequena quantidade, pode ser atribuída a contaminações atmosféricas. Todos os espectros foram também comparados com a biblioteca presente no equipamento.

Figura 42: Espectros de XPS para CuO. A- espectro completo de XPS para o óxido de cobre; B- Espectro de XPS de alta resolução para CuO.



Fonte: Próprio autor, 2018.

3.2.6 ÂNGULO DE CONTATO: NANOAGULHAS DE CuO

Conforme discutido anteriormente no tópico 3.1.5, para que um catalisador possa ser considerado eficiente em fotocatalise e fotoeletrocatalise, há a necessidade de geração de radicais hidroxila na superfície do material. Um dos fatores que favorece a interação superfície-solução é a molhabilidade dos semicondutores empregados como catalisador. Quanto maior a capacidade do líquido em recobrir a área, maiores serão as chances de que a geração de HO• seja eficaz. A média de ângulo de contato para os óxidos de CuO foi de $\Theta = 80.15^\circ$ (Tabela 3). Este valor indica que a molhabilidade do CuO é favorecida ($\Theta > 90^\circ$) (ERBIL, H.Y, 2014), conseqüentemente, provavelmente, este óxido possui a capacidade de interagir bem com líquidos, apresentando capacidade de “molhar” a superfície. Esta molhabilidade

resultante contribui para que o CuO seja visto como um possível fotocatalisador para ser empregado em fotocatalise e fotoeletrocatalise.

Tabela 3: Média de ângulo de contato para CuO.

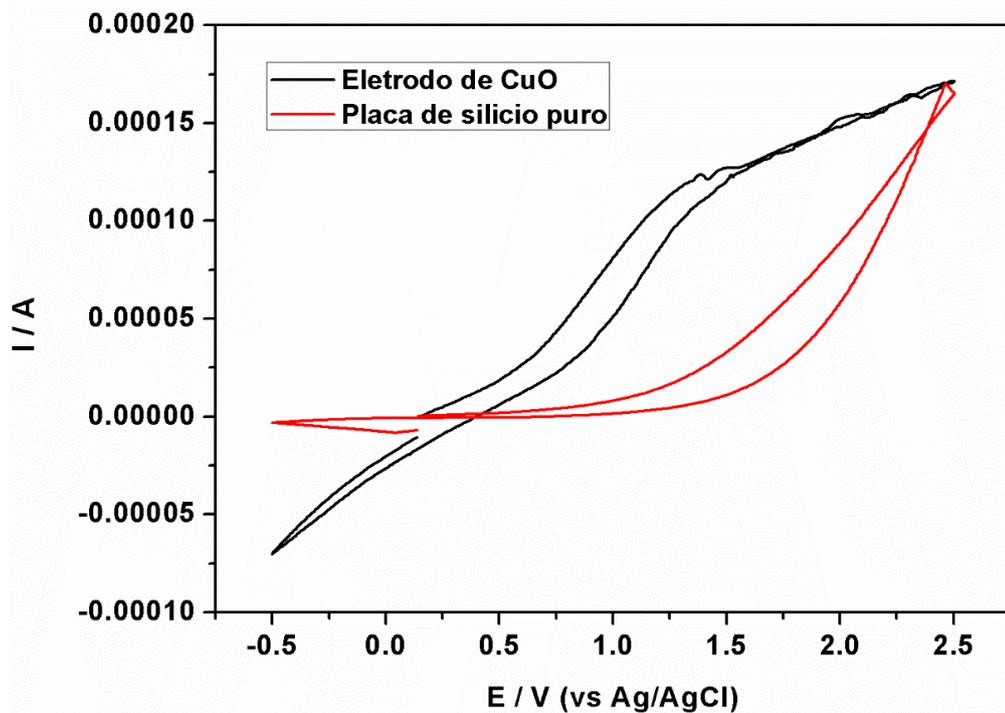
Material	Ângulo de contato	SD
CuO	80,15	1,25324

Fonte: Próprio autor, 2018.

3.1.7 VOLTAMETRIAS CÍCLICA CuO

A técnica de voltametria cíclica foi realizada para verificar o comportamento do CuO. O voltamograma cíclico obtido para os eletrodos de CuO suportados em Si sintetizados neste trabalho está ilustrado na figura 43. Observando a curva de voltametria cíclica para o CuO nota-se que a mesma apresenta um padrão simétrico. Possivelmente, na faixa de potencial de 1,1 – 1,3 V e em potencial de 1,0 – 0,75 V, ocorra a conversão de CuO a Cu₂O e a volta de Cu₂O a CuO (KRISHNAMOORTHY; KIM, 2013; NWANYA et al., 2016), ou seja, a redução de Cu²⁺ a Cu⁺ e a oxidação de Cu⁺ a Cu²⁺ (NWANYA et al., 2016). Analisando a curva de voltametria cíclica para o Si puro utilizado como substrato, nota-se que não há presença de pico anódico ou catódico no voltamograma. Comparando-se as curvas de voltametria cíclica para o CuO e Si puro, pode-se dizer que o substrato não interfere nas reações que ocorrem na superfície do CuO.

Figura 43: Voltamograma cíclico obtido para eletrodo de CuO e placa de Si puro, em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, ΔE : $-0,5 - 2,5 \text{ V}$, 50 mV s^{-1} .

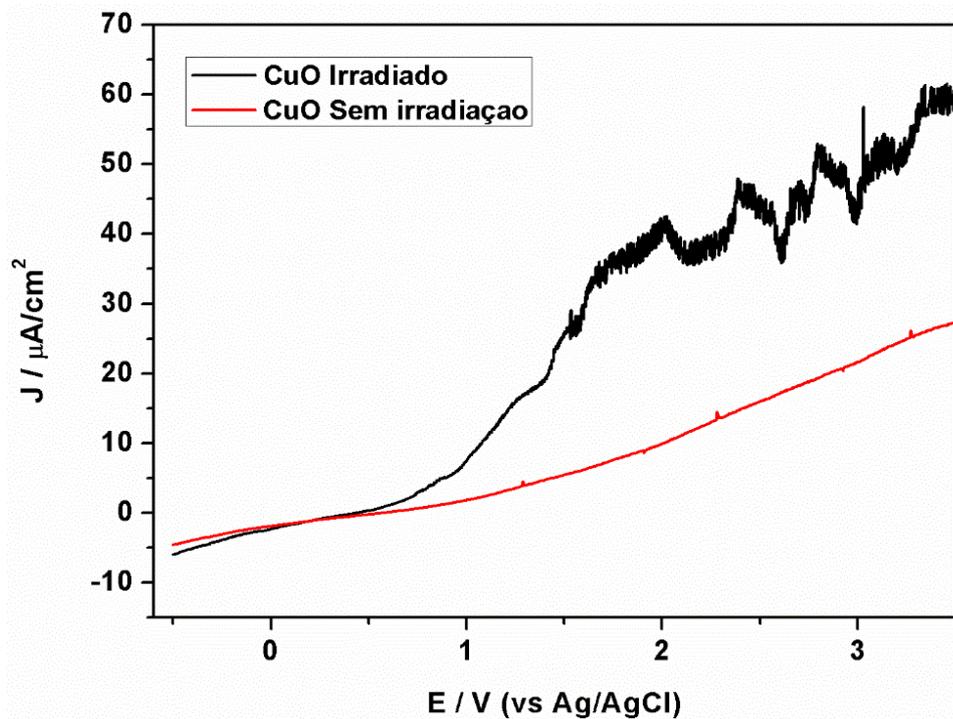


Fonte: Próprio autor 2018.

3.2.7.1 INVESTIGAÇÃO DA FOTOATIVIDADE DO CuO

Observando a curva de fotocorrente-potencial (Figura 44) para os eletrodos de nanoagulhas de CuO, nota-se que a densidade de corrente resultante é mais elevada quando o eletrodo foi irradiado do que a densidade de corrente resultante da análise no escuro. Tal resultado sugere que o eletrodo de CuO sintetizado possui fotoatividade.

Figura 44: Curva de fotocorrente-potencial obtida para eletrodo de CuO, em Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, ΔE : 1-3,5 V, 5 mV s^{-1} , UVA 18W.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Os principais objetivos ao realizar-se curvas de fotocorrente-potencial são: observar se o material é fotoativo, seu comportamento em diferentes potenciais e se a lâmpada que será utilizada nos ensaios de fotocatalise e fotoeletrocatalise possui comprimento de onda suficiente para ativar o óxido, isto é, se a lâmpada possui comprimento de onda com energia suficiente para se sobrepôr ao *band gap* do semicondutor.

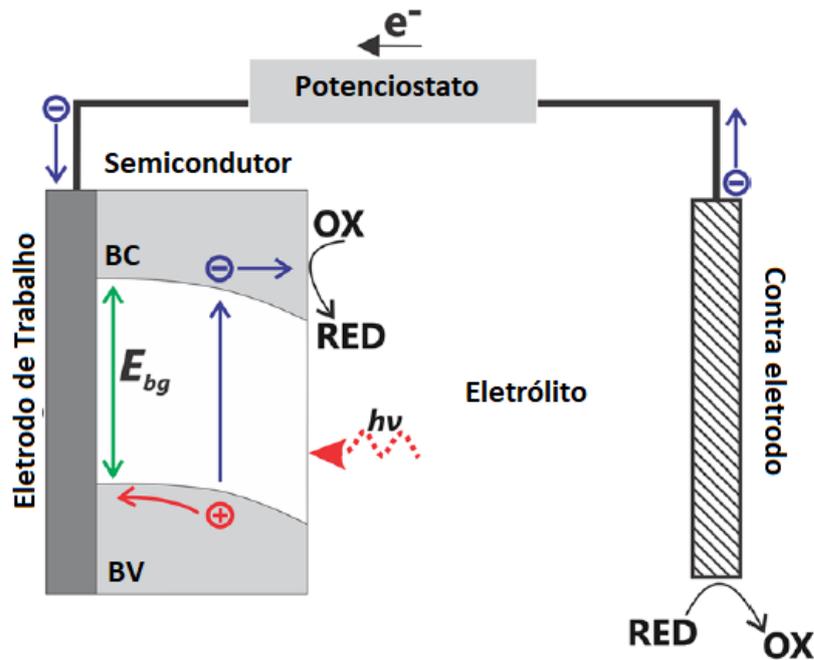
Ao irradiar a superfície com luz de energia maior ou igual que a energia de *band gap*, ocorre a formação do par elétron-lacuna (e^-/h^+). Uma vez que tenham sido estabelecidos, os pares e^-/h^+ desencadearão uma gama de reações para a formação do radical HO^\bullet (se não sofrerem recombinação) possibilitando que esses radicais degradem o composto orgânico alvo (CHONG et al., 2010). Estes pares podem se difundir pelo campo elétrico na região de carga espacial entre o semicondutor e o eletrólito (ZHANG, et al., 2014).

O CuO é um semicondutor do tipo p (ZHANG, et al., 2014), ou seja, a capacidade de condução de corrente elétrica pode ser ampliada através da remoção

de elétrons na banda de valência (ATKNS; JONES, 2012), em outras palavras, em semicondutores deste tipo, tem-se mobilidade de lacunas.

Quando o CuO é irradiado e simultaneamente um potencial mais negativo que seu potencial de banda plana é aplicado, a superfície do semicondutor é enriquecida com elétrons e as lacunas são preenchidas, ocorrendo então o processo de redução fotoeletrocatalítica, onde as reações de oxidação ocorrerão no contra eletrodo e as reações de redução ocorrerão no eletrodo de trabalho (semicondutor utilizado como catalisador) (Figura 45) (BESSEGATO et al., 2015).

Figura 45: Mecanismo de fotoeletrocatalise e principal mecanismo de reação para semicondutores do tipo p.



Fonte: Adaptado de BESSEGATO et al., 2015.

3.3 ACOMPANHAMENTO DAS DEGRADAÇÕES

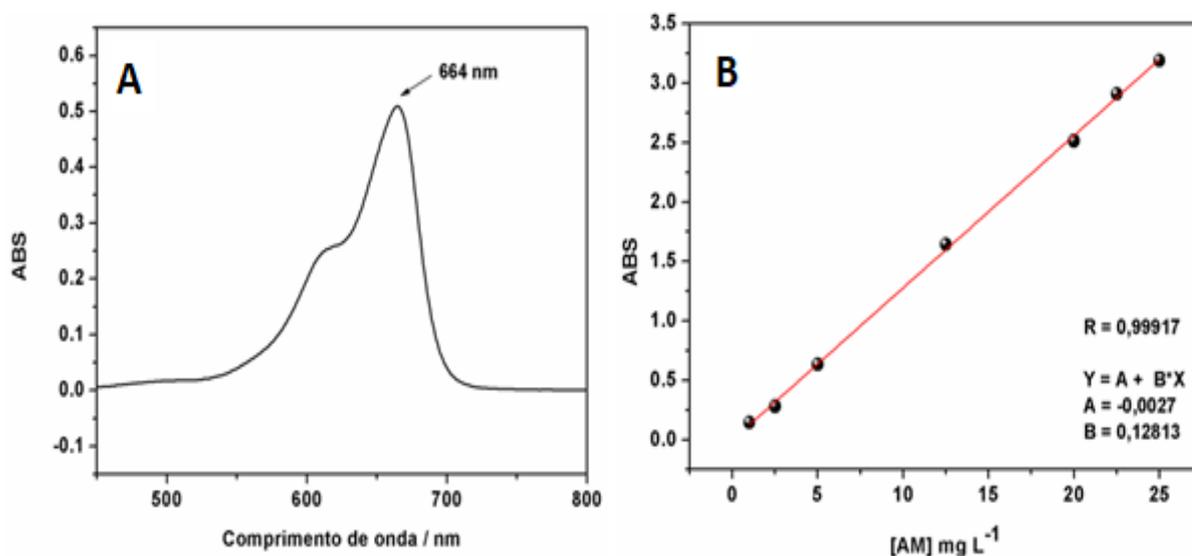
3.3.1 AVALIAÇÃO DOS ZnO SINTETIZADOS PARA FOTOELETRODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

3.3.1.1 Descoloração fotoeletrocatalítica do AM utilizando lâmpada de vapor de Hg de 80 W como fonte de radiação

A primeira etapa dos testes de atividade fotoeletrocatalítica dos óxidos consistiu-se em degradações fotoeletrocatalíticas de soluções do corante azul de metileno com diferentes concentrações iniciais do poluente modelo, empregando-se ZnO/DBQ como eletrodo de trabalho, aplicando potencial de 0,6 V utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W como fonte de radiação. Este potencial foi selecionado baseado no trabalho de Lin et. al., 2015, que reportou melhor resposta fotoeletrocatalítica utilizando ZnO como eletrodo de trabalho, alcançando degradação de 62% de paracetamol.

A quantificação do azul de metileno deu-se através da técnica de espectrofotometria UV-Visível, utilizando-se de uma curva de calibração (Figura 46-B) construída em $\lambda = 664$ nm. A figura 46-A ilustra o espectro de absorção do azul de metileno para concentração de 20 mg L⁻¹.

Figura 46: A) Espectro de absorção do azul de metileno para concentração de 20 mg L⁻¹; B) Curva analítica para determinação de AM por espectrofotometria UV-Visível, $\lambda = 664$ nm.

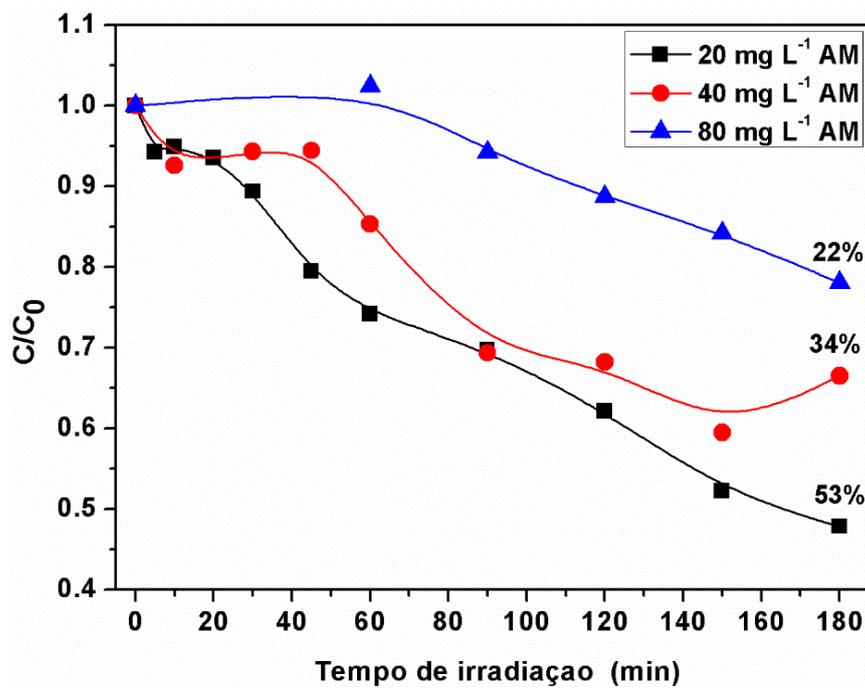


Fonte: Próprio autor, 2018.

Nestes primeiros experimentos, realizou-se um estudo com diferentes concentrações iniciais do AM (20, 40 e 80 mg L⁻¹). Observando-se a Figura 47, nota-se que para concentrações de 20 mg L⁻¹, obteve-se aproximadamente 53% de descoloração do AM. Além disso, o experimento em menor concentração, apresentou maior linearidade de decaimento da concentração do composto em relação aos ensaios realizados em 40 e 80 mg L⁻¹. Sabe-se que em práticas de fotocatalise, quando a concentração do substrato orgânico alvo é elevada, a degradação do composto pode ser prejudicada. Possivelmente ocorra uma sobrecarga no catalisador (onde a maioria dos sítios ativos estariam ocupados) impedindo sua ação (CHONG, et al., 2010). Além disso, uma concentração muito elevada de poluente, torna a solução de trabalho mais turva, podendo desviar a luz, que não atingiria, na sua totalidade, a superfície do catalisador, levando assim, à menor taxa de degradação do substrato (CHONG, et al., 2010). Possivelmente, estes mesmos eventos ocorram nos experimentos de fotoeletrocatalise realizados em 40 e 80 mg L⁻¹ de AM ilustrados na Figura 47.

Levando-se em consideração estes fatos, determinou-se 20 mg L⁻¹ como concentração de AM para ser empregada nos demais experimentos.

Figura 47: Degradação fotoeletrocatalítica de AM 20, 40 e 80 mg L⁻¹, em meio de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, aplicando potencial de 0,6 V em ZnO/DBQ, lâmpada de vapor de Hg de 80 W.

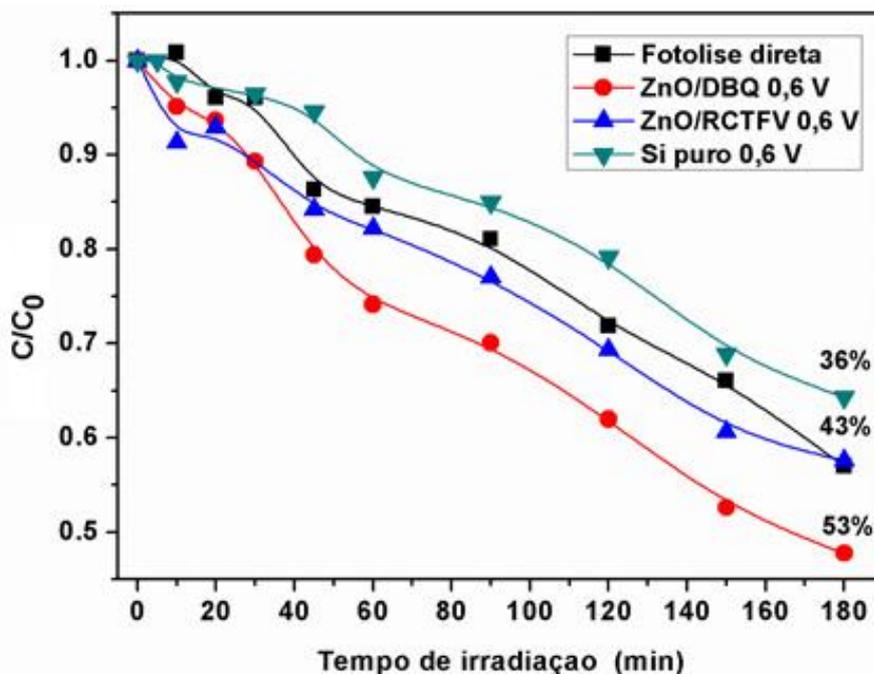


Fonte: Próprio autor, 2018.

Após estipulação da concentração de AM em 20 mg L⁻¹, verificou-se à aplicação desta condição nos experimentos utilizando ZnO/RCTFV como eletrodo de trabalho. Adicionalmente, verificou-se o efeito do substrato (Si puro) como eletrodo de trabalho aplicando também o potencial de 0,6 V. E para fins de comparação foi realizado um experimento de fotólise direta. Estes resultados estão apresentados na Figura 48.

O processo fotoeletrocatalítico empregando Si puro como eletrodo de trabalho, foi realizado a fim de verificar a influência do substrato utilizado na síntese dos óxidos, na degradação do AM. Nota-se que a taxa de degradação foi de 36%, menor do que a encontrada na fotólise direta (~42%). Uma hipótese para elucidar este fato seria que, eventualmente, moléculas de AM adsorvam na superfície do material e permaneçam adsorvidas, devido à baixa condutividade do Si puro.

Figura 48: Degradação fotoeletrocatalítica empregando Si puro, ZnO/DBQ e ZnO/RCTFV como eletrodo de trabalho e fotólise direta de AM 20 mg L⁻¹, em meio de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, potencial aplicado de 0,6 V, lâmpada de vapor de Hg de 80 W.

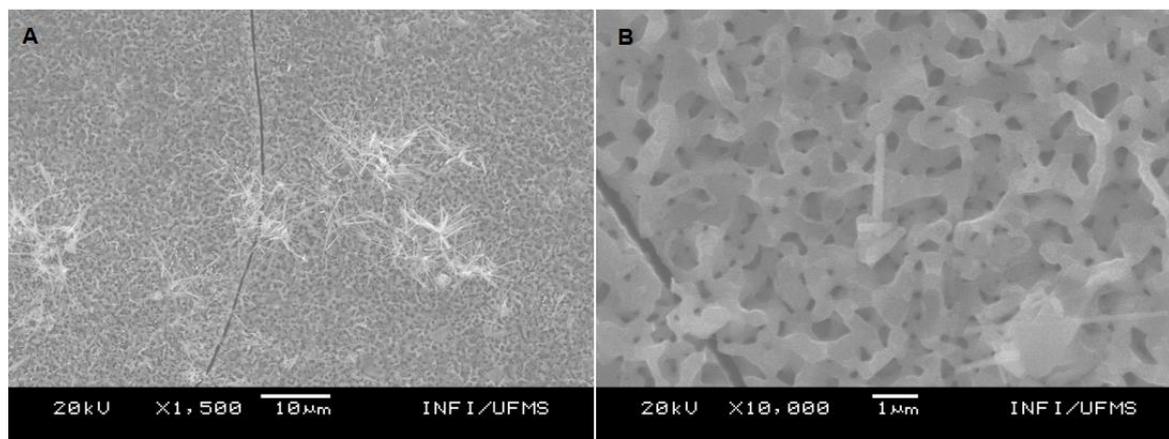


Fonte: Próprio autor, 2018.

Comparando-se os processos de fotólise direta e fotoeletrocatalise utilizando ZnO/RCTF (Figura 48), percebe-se que não houve diferença significativa na taxa de degradação do AM, o que mostra de que o óxido sintetizado não apresenta atividade fotoeletrocatalítica nas condições aplicadas, visto que nenhum aumento na degradação foi observado utilizando ZnO/RCTFV, possivelmente a degradação atingida seja devido somente a ação da luz. Comparando a eficiência dos ZnO/RCTFV e ZnO/DBQ nota-se que eletrodos sintetizados por DBQ apresentaram um aumento de 10% de degradação do AM, evidenciando novamente, que ZnO/RCTFV não possuiu atividade fotoeletrocatalítica para degradação do AM nas condições empregadas. Cabe notar que outra evidência da baixa fotoatividade deste material é o fato da densidade de corrente resultante das curvas de fotocorrente potencial (Figura 34) ter sido muito pequena ($\sim 3,26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $E = 3,99 \text{ V}$), menor ainda do que a densidade de fotocorrente resultante para a placa de Si puro ($\sim 11,44 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ $E = 3,5 \text{ V}$) (Figura 36).

Observando-se a superfície dos ZnO/RCTFV antes (figura 28) e após processo fotoeletrocatalítico (Figura 49), especula-se que possivelmente, o potencial aplicado tenha causado a desestruturação visível na superfície do óxido, levando à diminuição da sua atividade como fotocatalisador. Trabalhos na literatura relacionam melhora na atividade fotocatalítica de materiais nanoestruturados com a maior organização das estruturas (ZHANG et al., 2014; MOR et al., 2006). Sendo assim, ZnO/RCTFV não foram utilizados nas próximas etapas da pesquisa devido a destruição da estrutura do óxido (fato este observado algumas vezes a olho nu).

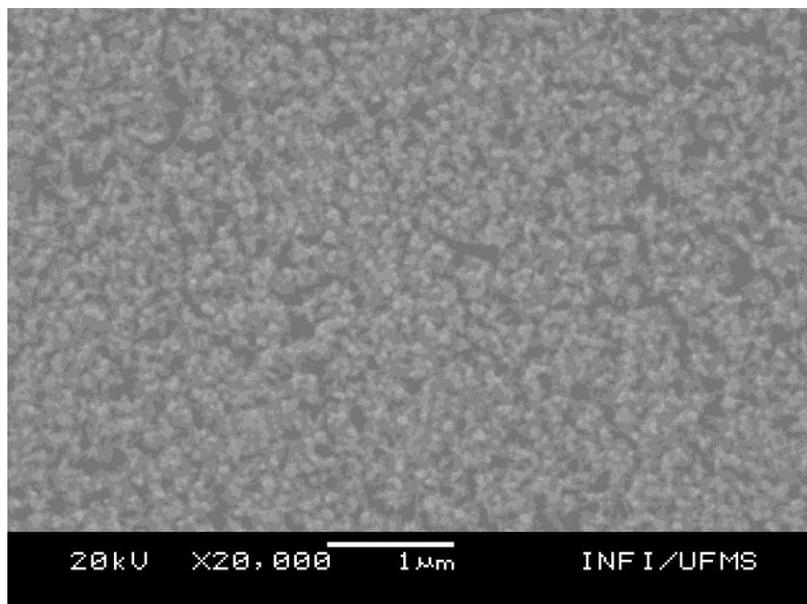
Figura 49: Imagem de MEV para ZnO/RCTFV após processo de fotoeletrocatalise, a) sob aumento de 1.500 vezes; b) sob aumento de 10.000 vezes.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Apesar de ter resultado em uma degradação de 53% do AM, os experimentos de fotoeletrocatalise, utilizando ZnO/DBQ, não levaram à uma taxa de degradação muito maior (aproximadamente 10% a mais) do que a encontrada nos experimentos de fotólise direta (onde somente a luz é aplicada para quebra do composto). Quando comparadas as imagens de MEV dos ZnO/DBQ antes (Figura 27) e depois de processo de fotoeletrocatalise (Figura 50), nota-se que a estrutura do óxido não sofreu muitas modificações como ocorreu com a superfície dos ZnO/RCTFV. A constância na estrutura dos óxidos durante as degradações pode ter influenciado na pequena diferença das taxas de degradação do AM utilizando ZnO/DBQ.

Figura 50: Imagem de MEV para ZnO/DBQ após processo de fotoeletrocatalise, sob aumento de 20.000 vezes.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Considerando-se a baixa taxa de degradação do AM, utilizando ZnO/DBQ, com aplicação de 0,6 V e utilizando lâmpada de vapor de Hg de 80 W como fonte e radiação, com o intuito de investigar uma melhora fotocatalítica, foram realizados experimentos mudando-se a fonte de radiação, utilizando lâmpada UVA de 18W e estudando o efeito do potencial, realizando experimentos com potencias de 0,6, 1,5 e 2,5 V.

3.3.1.2 Avaliação da eficiência do ZnO/DBQ como eletrodo de trabalho para a degradação fotoeletrocatalítica do AM utilizando lâmpada UVA

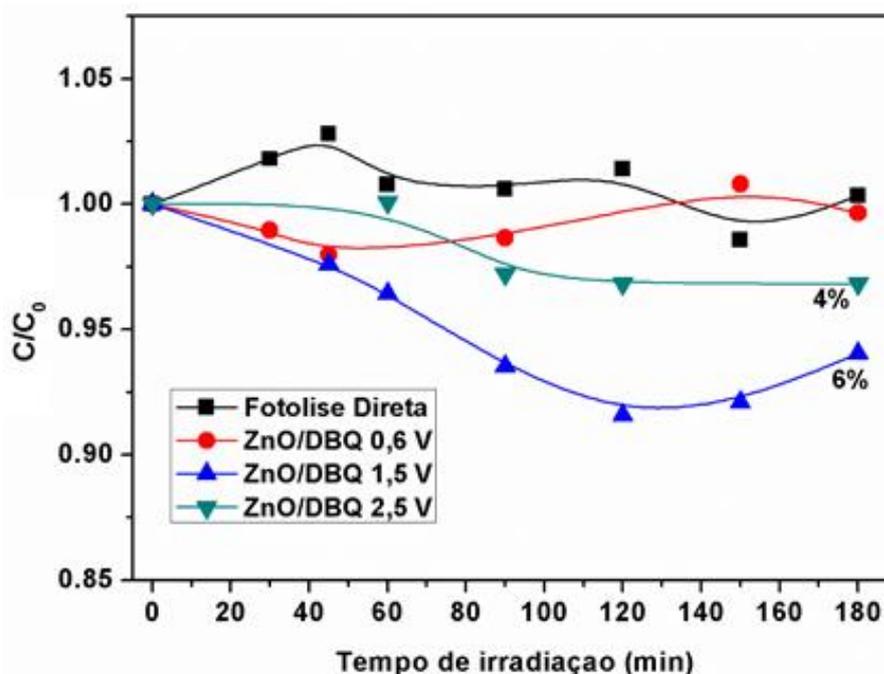
Observando-se os resultados apresentados na Figura 51, nota-se que a aplicação de 0,6 V em ZnO/DBQ, utilizando lâmpada UV-A de 18W como fonte de radiação, não apresentou degradação para 20 mg L⁻¹ de AM. Mesmo aumentando o potencial para valores mais positivos, realizando experimentos aplicando potenciais de 1,5 e 2,5 V em ZnO/DBQ (Figura 52) utilizando lâmpada UVA como fonte de

radiação, não observou-se um aumento significativo na taxa de degradação do AM. O máximo de degradação obtido foi cerca de 6% aplicando potencial de 1,5 V.

Comparando-se as taxas de degradação do AM utilizando ZnO/DBQ como eletrodo de trabalho, aplicando potencial de 0,6 V, usando lâmpada de vapor de Hg como fonte de radiação e o mesmo procedimento utilizando lâmpada UVA, nota-se que ZnO/DBQ foi mais eficiente para degradação do AM (53%) quando irradiado com lâmpada de vapor Hg (fluxo de fótons de $3,71 \times 10^{19}$ fótons s^{-1} , BRAUN et al., 1991) do que quando irradiado com lâmpada UVA (fluxo de fótons de $4,95 \times 10^{18}$ fótons s^{-1} , calculado por actinometria química, Apêndice 7.1)

O ZnO é um semicondutor que possui um *band gap* de 3,37 eV (BETHI et al., 2016; KOAO; DEJENE; SWART, 2014; YI; WANG; PARK, 2005; PANDA; TSENG, 2013), bem próximo do *band gap* do TiO₂ anatase, que é 3,2 eV (CHONG et al., 2010; PELAEZ et al., 2012). Para ativar a superfície do TiO₂ anatase, é necessário que a lâmpada utilizada como fonte de radiação emita em $\lambda \leq 387$ nm (PELAEZ et al., 2012). Sendo assim, considerando-se o *band gap* do ZnO, pode-se imaginar que uma lâmpada com $\lambda \leq 387$ nm também seja necessária para ativar o catalisador. Observando-se o espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de Hg (Figura 64), nota-se que esta lâmpada apresenta vários picos de emissão tanto na região ultravioleta (254 nm) quanto picos na região do visível, enquanto que a lâmpada UVA apresenta emissão mais deslocada para a região do visível, tendo um pico intenso em 369 nm. Possivelmente, a lâmpada de vapor de Hg tenha sido melhor para ativar a superfície do ZnO devido ao fato de apresentar emissão em comprimentos de onda que possuem maior energia, podendo sobrepondo o *band gap* do catalisador mais facilmente do que a lâmpada UVA que apresenta emissão mais próximo do visível.

Figura 51: Degradação fotoeletrocatalítica (utilizando ZnO/DBQ, como eletrodo de trabalho), aplicando-se potenciais de 0,6, 1,5 e 2,5 V e fotólise direta de 20 mg L⁻¹ de AM, em meio de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, lâmpada UVA 18 W.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Analisando-se as degradações fotoeletrocatalíticas do AM utilizando ZnO (ZnO/DBQ e ZnO/RCTFV) como eletrodo de trabalho, nota-se que as oxidações fotoeletrocatalíticas realizadas com lâmpada de vapor de Hg como fonte de radiação obtiveram maior taxa de degradação, sendo mais eficientes para remoção do AM do meio do que os experimentos realizados com lâmpada UVA.

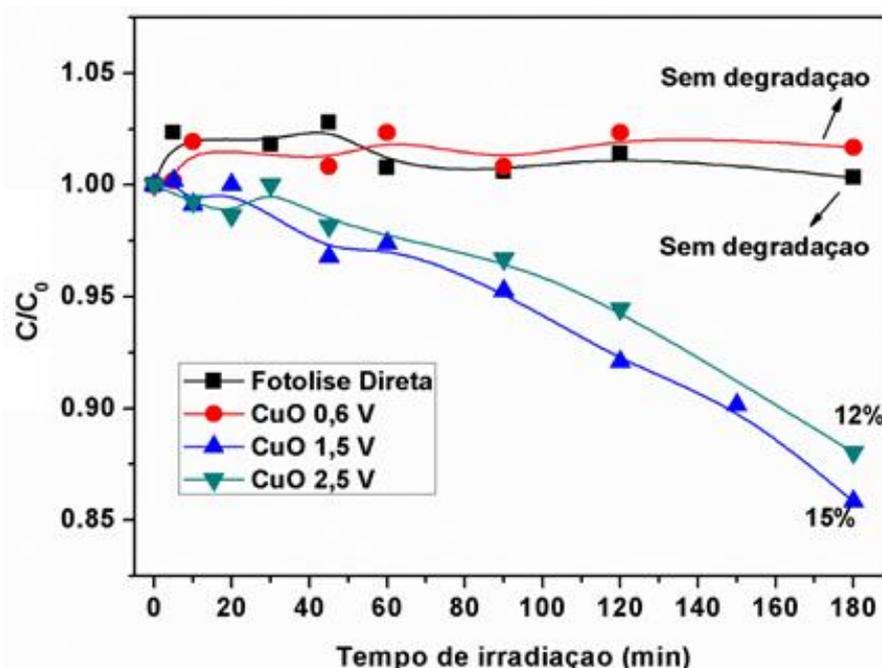
3.3.2 AVALIAÇÃO DOS CuO SINTETIZADOS PARA FOTOELETRODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO E MITOXANTRONA

3.3.2.1 Avaliação da eficiência do CuO como eletrodo de trabalho para a degradação fotoeletrocatalítica do AM utilizando lâmpada UVA

A Figura 52 mostra as porcentagens de degradação do AM utilizando CuO como eletrodo de trabalho. Nota-se que o potencial que possibilitou uma maior remoção do corante (apesar da pouca diferença em relação a fotólise direta, apenas 15% de remoção) foi aplicando potencial de 1,5 V. Comparando-se os resultados de porcentagem de degradação do AM aplicando-se 1,5 V (~15%) e 2,5 V (~12%),

observa-se valores muito próximos entre si, neste caso, determinou-se a utilização do potencial de 1,5 V como considerado ideal para o emprego nos demais experimentos realizados com o intuito de melhorar a resposta fotocatalítica. Isto porque, 2,5 V poderia ser muito elevado e sua aplicação durante um tempo maior poderia danificar a estrutura dos óxidos.

Figura 52: Degradação fotoeletrocatalítica (utilizando CuO, como eletrodo de trabalho), aplicando-se potenciais de 0,6, 1,5 e 2,5 V e fotólise direta de 20 mg L⁻¹ de AM, em meio de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, lâmpada UVA 18 W.



Fonte: Próprio autor, 2018.

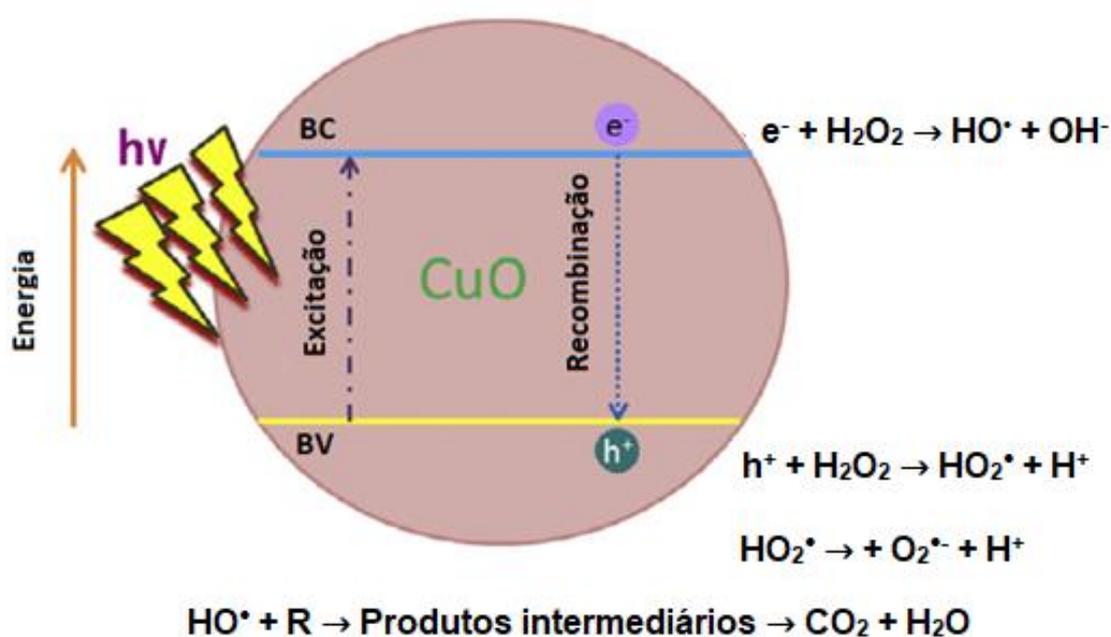
3.3.2.2 Avaliação da eficiência do CuO como eletrodo de trabalho para degradação do AM, em sistema fotoeletrocatalise/H₂O₂ utilizando lâmpada UVA

Devido a baixa taxa de remoção do AM utilizando-se eletrodos de CuO, o emprego de pequenas quantidades de H₂O₂ no sistema de fotoeletrocatalise foi utilizado a fim auxiliar na formação de radicais HO[•] e aumentar a degradação dos poluentes.

O CuO sozinho quando irradiado não é capaz de gerar grandes quantidades de HO[•] não podendo então, levar a degradação dos compostos orgânicos poluentes presentes no meio reacional, isto porque, este semiconductor possui uma banda de

valência mais negativa que o potencial em que se formam os HO[•] (ZHANG et al., 2014). Trabalhos na literatura reportam que a adição de uma pequena quantidade de H₂O₂ melhora a atividade fotocatalítica do CuO puro ou como parte de compósitos (ZHANG et al., 2017; YU et al., 2007; TADJARODI; AKHAVAN; BIJANZAD, 2015; LI et al., 2017b; LIANG et al., 2017), melhorando assim a propriedade fotocatalítica do material. A figura 53 ilustra o mecanismo de fotocatalise em uma partícula de CuO na presença de H₂O₂.

Figura 53: Mecanismo de fotocatalise em uma partícula de CuO na presença de H₂O₂.



Fonte: Adaptado de ZHANG et al., 2014.

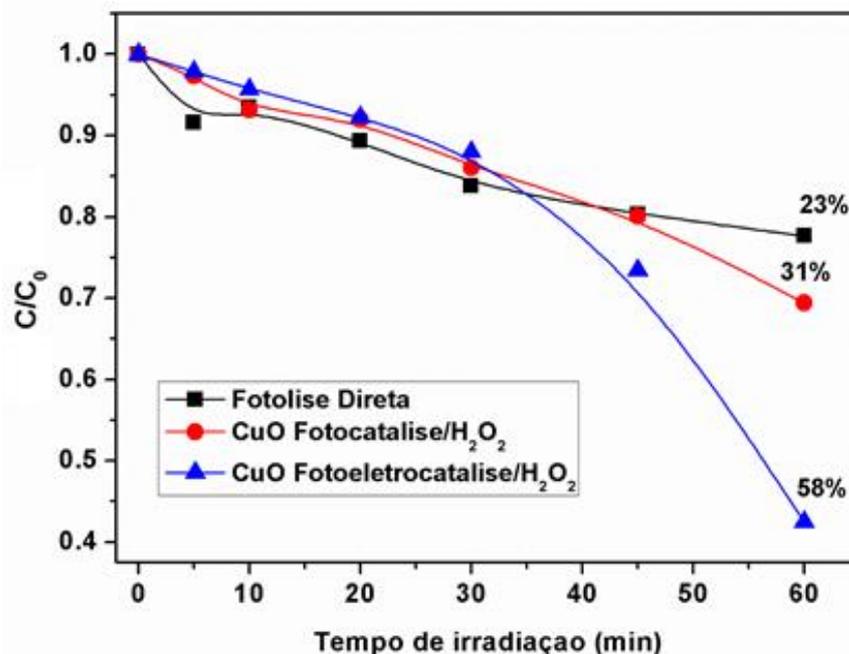
Quando o CuO é irradiado por uma fonte de radiação com energia maior ou igual à sua energia de *band gap*, um elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução e uma lacuna é formada na banda de valência. Quando este processo ocorre na presença de H₂O₂, este age como um facilitador na formação de radicais que levarão a degradação dos compostos orgânicos no meio. O H₂O₂ pode reagir com o elétron transferido para a banda de condução e com a lacuna formada na banda de valência, formando radicais HO[•], HO₂[•] e O₂^{•-}. Estes radicais formados no

meio, podem reagir com o composto orgânico podendo levar a degradação do mesmo e sua mineralização (ZHANG et al., 2014).

Na figura 54 estão apresentados os resultados deste estudo para a fotoeletrodegradação de 20 mg L⁻¹ de AM. Adicionalmente também foram realizados experimentos em sistemas de fotocatalise/H₂O₂ com o mesmo catalisador, e fotólise direta/H₂O₂. O sistema que atingiu a melhor porcentagem de degradação foi fotoeletrocatalise/H₂O₂, sendo esta de 58% após uma hora de experimento. Embora fotocatalise/H₂O₂ e fotólise direta/H₂O₂ tenham removido 31% e 23% do AM, respectivamente, estas taxas de remoção ainda se mostraram muito inferiores em relação ao resultado obtido por fotoeletrocatalise/H₂O₂. Este resultado evidencia que a aplicação deste sistema para degradação de compostos orgânicos é uma alternativa interessante, uma vez que em apenas uma hora degradou-se 58% do AM.

Além de ter degradado uma boa quantidade do AM, o sistema de fotoeletrocatalise possui a vantagem de ser trabalhado com catalisadores suportados, o que dispensa a necessidade de remoção do catalisador após o processo de degradação e facilita a sua reutilização (QIU; ZHANG; ZHAO, 2012). Além disso, a aplicação de um potencial melhora a eficiência da fotocatalise diminuindo a recombinação dos pares elétron/lacuna formados pela iluminação do sistema (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017; QIU; ZHANG; ZHAO, 2012; LIANOS, 2017;). Outro fator que vale a pena mencionar é que a utilização dos eletrodos de CuO possibilita a utilização de luz solar para ativar o catalisador, visto que o mesmo possui *band gap* de 1,2 eV, podendo absorver na região do visível (ZHANG et al. 2014).

Figura 54: Degradação fotoeletrocatalítica/ H_2O_2 (tendo CuO, como eletrodo de trabalho), aplicando-se potencial de 1,5 V, fotocatalise/ H_2O_2 utilizando CuO como catalisador e fotólise direta/ H_2O_2 de 20 mg L^{-1} de AM, em meio de Na_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , lâmpada UVA.



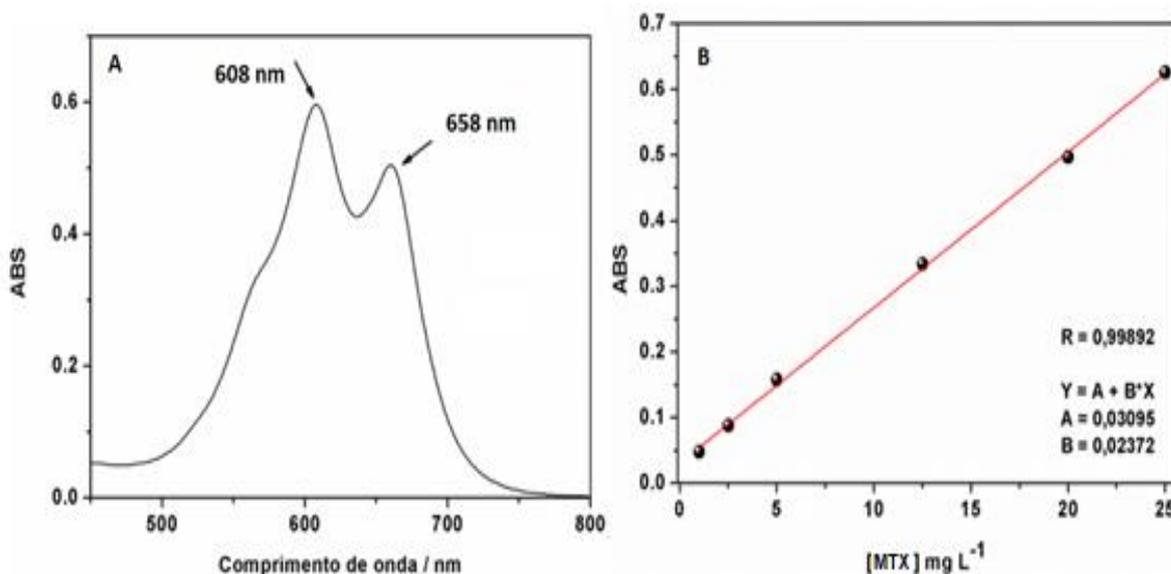
Fonte: Próprio autor, 2018.

Comprovada a eficiência do sistema de degradação fotoeletrocatalise/ H_2O_2 utilizando CuO como eletrodo de trabalho, avaliou-se a eficiência deste eletrodo para a degradação de moléculas mais complexas. O composto escolhido foi o agente antineoplásico Dicloridrato de Mitoxantrona (MTX), devido a sua ampla utilização e potenciais impactos que este tipo de medicamento pode causar nos corpos hídricos e consequentemente aos seres vivos em geral.

3.3.2.3 Avaliação da eficiência do CuO como eletrodo de trabalho para degradação da MTX, em sistema fotoeletrocatalise/ H_2O_2 utilizando lâmpada UVA

A quantificação da MTX foi realizada por meio de espectrofotometria UV-Visível, utilizando-se de uma curva de calibração (Figura 55 -B) realizada em $\lambda = 558$ nm. O espectro de absorção da mitoxantrona pode ser observado na Figura 55 -A.

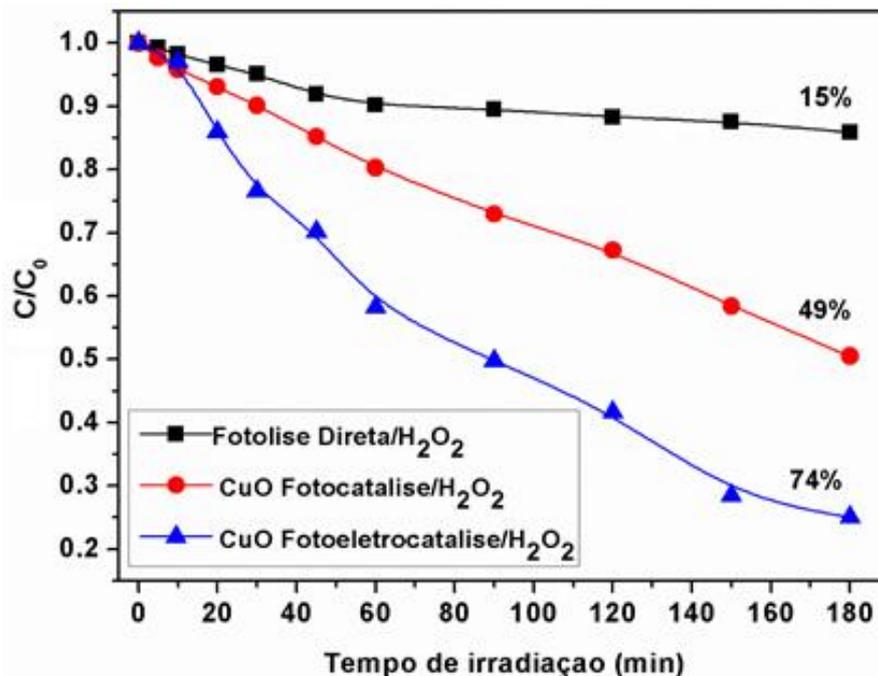
Figura 55: A: Espectro de absorção do Dicloridrato de Mitoxantrona para concentração de 20 mg L⁻¹ B: Curva analítica construída por absorção da MTX medida em 658 nm.



Fonte: Próprio autor, 2018.

A figura 56 ilustra os processos de degradação da MTX utilizando sistemas com adição de H₂O₂. Entre os processos analisados, a melhor eficiência foi obtida para o sistema utilizando fotoeletrocatalise/H₂O₂, resultando em 73% de remoção do do antineoplásico contra apenas 49 e 15% quando utilizados fotocatalise/H₂O₂ e fotólise direta/H₂O₂, respectivamente. Estes resultados demonstram que o sistema de fotoeletrocatalise/H₂O₂ utilizando CuO como eletrodo de trabalho possa ser empregado para a remoção de compostos orgânicos persistentes.

Figura 56: Degradação fotoeletrocatalítica/ H_2O_2 (utilizando CuO, como eletrodo de trabalho), aplicando-se potencial de 1,5 V, fotocatalise/ H_2O_2 utilizando CuO como catalisador e fotólise direta/ H_2O_2 de 20 mg L⁻¹ de Mitoxantrona, em meio de Na₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹.

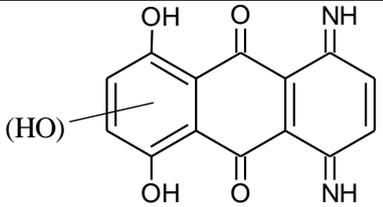
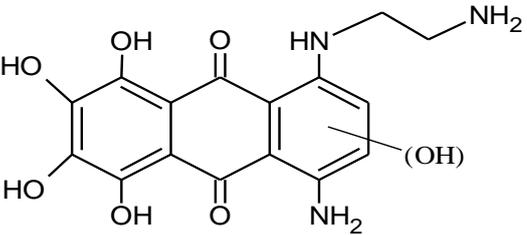
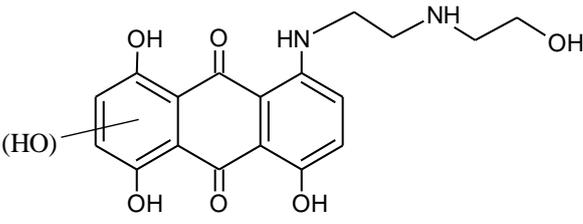
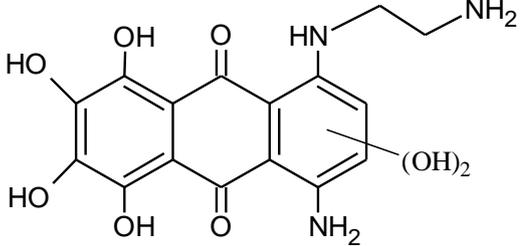
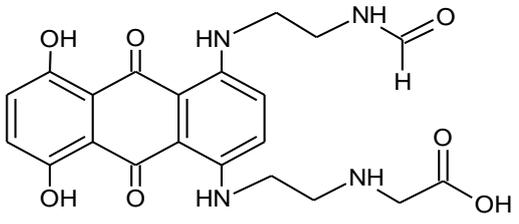
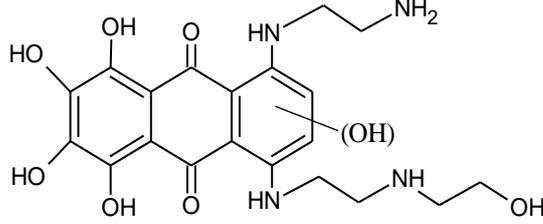


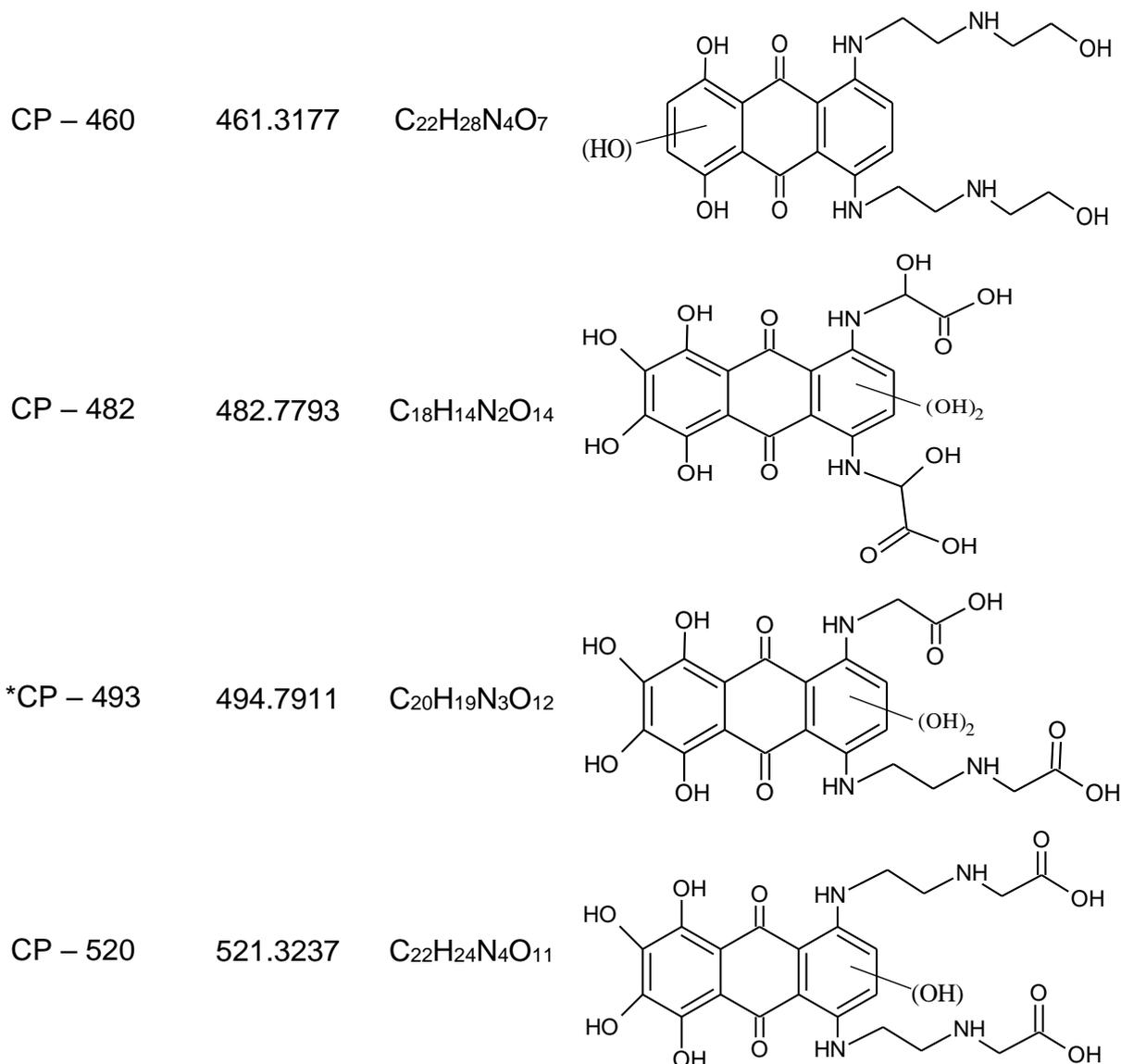
Fonte: Próprio autor, 2018.

3.4 ANÁLISE DOS INTERMEDIÁRIOS RESULTANTES DA DEGRADAÇÃO DA MITOXANTRONA POR FOTOELETCATÁLISE/ H_2O_2 UTILIZANDO CuO COMO ELETRODO DE TRABALHO

Os intermediários iniciais formados pelo processo de fotoeletrocatalise/ H_2O_2 foram propostos a partir de picos de massas correspondentes a moléculas protonadas ($[M+H]^+$), através de amostras coletadas no sistema de degradação da MTX nos tempos de 0, 60, 90 e 180 minutos. Os intermediários detectados, suas fórmulas moleculares, valores de massa e estruturas propostas para o processo encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4: Compostos intermediários propostos durante o processo de degradação da MTX por fotoeletrocatalise/H₂O₂.

Composto	Massa [M+H] ⁺	Fórmula Molecular	Estrutura Proposta
CP – 284	284.8691	C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₅	
CP – 361	362.2413	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₇	
CP – 374	374.8397	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₇	
CP – 377	377.8188	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₇	
CP – 442 (442.8286	C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₇	
CP – 448	173.9844	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₈	



*Composto diprotonado.

Fonte: Próprio autor, 2018.

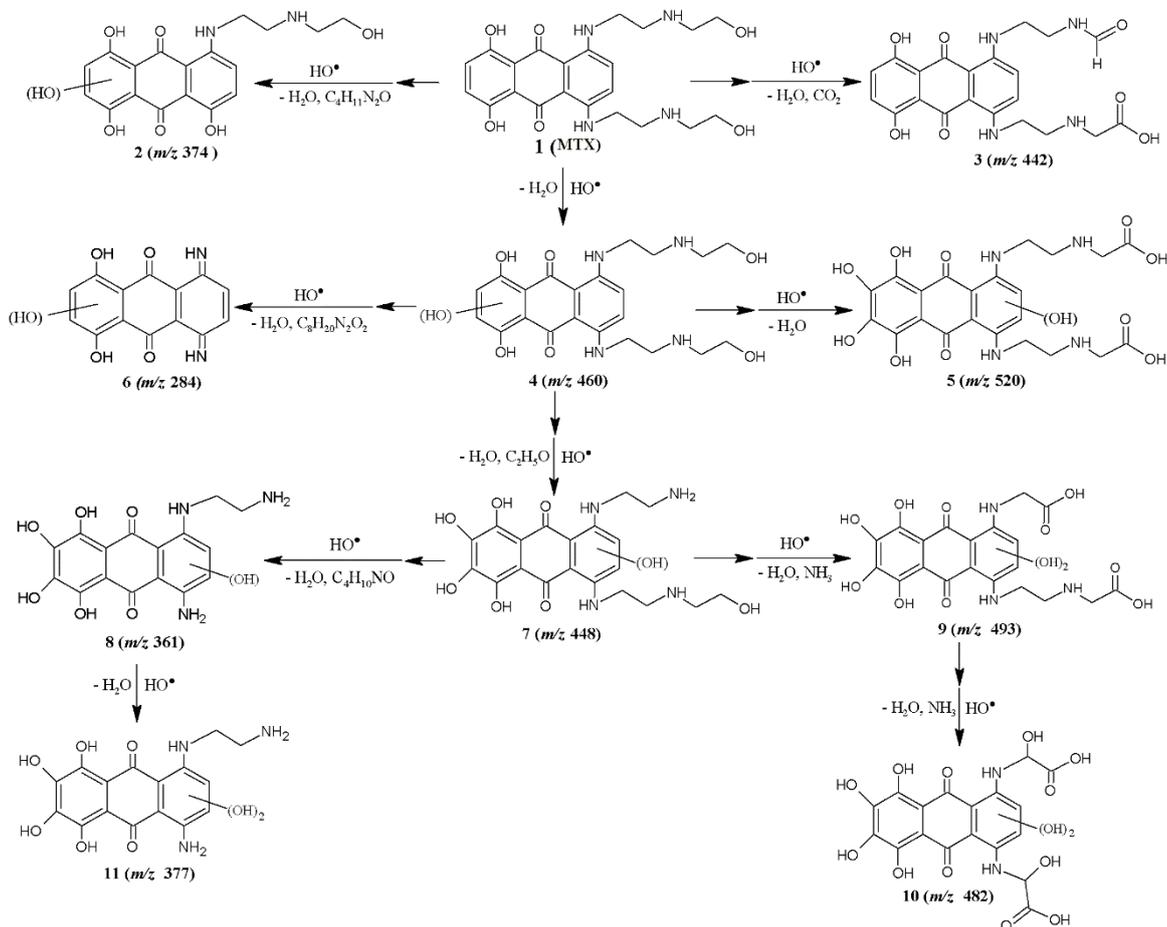
O processo de hidroxilação resultante do ataque do HO[•] na cadeia carbônica, pode levar a hidroxilação e quebra de ligações covalentes (LIU et al., 2016a; DA SILVA et al. 2016; THIAM et al. 2015). Foram propostos 11 produtos de degradação da MTX com suas possíveis fórmulas moleculares (m/z 284, m/z 361, m/z 374, m/z 377, m/z 442, m/z 448, m/z 460, m/z 482, m/z 493 and m/z 520). Estes intermediários são inéditos e foram propostos por analogia com a literatura (DA SILVA et al., 2016; LIU et al., 2015; GÓMEZ-CANELA et al., 2015; DAGHRIR et al. 2013). A Figura 57 mostra a rota de degradação da MTX (1) que ocorre através do processo de hidroxilação e pela quebra da ligação C-N para chegar no composto 2 (m/z 374). Para o intermediário

3 (m/z 442) o ataque do radical HO \cdot na cadeia carbônica alifática levou a formação de ácido carboxílico e aldeídos. A hidroxilação do anel aromático também foi encontrada como principal via de degradação para geração do intermediário 4 (m/z 460). Ataques subsequentes do HO \cdot ao anel aromático resultam no intermediário mono-di-tri e tetra hidroxilado 5 (m/z 520). Além disso, estudos na literatura também reportam o ataque do radical HO \cdot na cadeia carbônica alifática como responsável pela formação de grupo ácido carboxílico (Silva et al., 2016; Gómez-Canela et al., 2015).

O intermediário 6 (m/z 284) foi proposto com base no trabalho de (Gómez-Canela et al. 2015), partindo do intermediário 4 (m/z 460) através da quebra da ligação C-N e hidroxilação do anel aromático. Os subprodutos da degradação 7 (m/z 448) foram propostos por hidroxilação do anel aromático e quebra da ligação C-N a partir do intermediário 4 (m/z 460).

Baseado no processo de hidroxilação, o intermediário 8 (m/z 361) foi proposto partindo do subproduto de degradação 7 (m/z 448) pela quebra da ligação C-N na cadeia carbônica alifática. Ataques do radical HO \cdot no anel aromático do intermediário 8 (m/z 361) resultam no intermediário 11 (m/z 377). O intermediário 9 (m/z 493) foi proposto como degradação de subproduto altamente hidroxilado, a partir de 7 (m/z 448), formando grupos ácidos carboxílicos e hidroxilação no aromático. Os ataques dos radicais HO \cdot na cadeia carbônica alifática do intermediário 9 (m/z 493) geraram os subprodutos de degradação 10 (m/z 482).

Figura 57: Via proposta para degradação da MTX por processo de fotoeletrocatalise/H₂O₂.



Fonte: Próprio autor, 2018.

3.5 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DA MITOXANTRONA

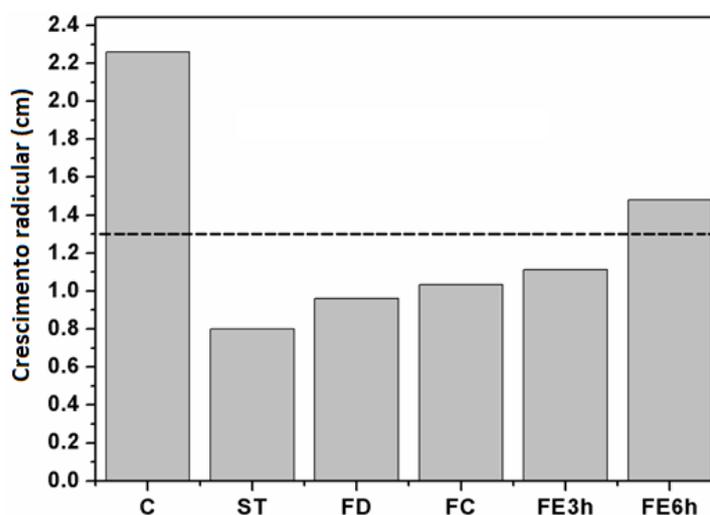
3.5.1 Bioensaios com *Allium cepa*

A Figura 58 apresenta os resultados de crescimento radicular para os ensaios de *Allium cepa* realizados com as soluções de MTX antes e após os tratamentos em comparação ao controle (água de torneira). Analisando-se a Figura 58 nota-se um crescente na diminuição da toxicidade das soluções de MTX conforme os processos de degradação foram realizados. Antes do tratamento da MTX, obteve-se inibição do

crescimento radicular da *allium cepa* (o tamanho médio das raízes foram cerca de 0,8 cm) e após os tratamentos observou-se uma diminuição da inibição, atingindo valores de 0,9 cm, 1,0 cm e 1,2 cm para o tratamento por FD, FC e FE3h, respectivamente. Para as raízes expostas a solução de MTX após o processo de fotoeletrodegradação com duração de 6 h de experimento o valor do crescimento radicular foi de cerca de 1,5 cm. Neste caso, não foi observado toxicidade aguda, visto que o valor de crescimento radicular está acima da metade do valor do crescimento radicular do controle, que é de 1,3 cm. Possivelmente, o maior tempo de análise tenha permitido que a molécula da MTX e os intermediários inicialmente tóxicos fossem sendo degradados a medida que a degradação fotoeletrocatalítica prosseguia. Sendo assim, eletrodos de CuO utilizados como catalisador em fotoeletrocatalise/H₂O₂ não só foram capazes de eliminar 74% de MTX no meio, como com o tempo de degradação a toxicidade aguda do composto foi significativamente diminuída.

Outro fato relevante evidenciado com este bioensaio, é que mesmo que ainda tóxicos, os processos de fotólise direta/H₂O₂, fotocatalise/H₂O₂ e fotoeletrocatalise/H₂O₂ durante 3h, foram capazes de minimizar a toxicidade da MTX, sendo o sistema de fotoeletrocatalise/H₂O₂ o mais eficiente.

Figura 58: Resultados de toxicidade aguda de soluções de mitoxantrona através de bioensaios com *allium cepa*. C = Controle; ST = Sem tratamento; FD = Fotólise Direta/ H₂O₂; FC = Fotocatalise/H₂O₂ tendo CuO como catalisador; FE3h = Fotoeletrocatalise/H₂O₂ durante 3 h, (eletrodo de trabalho de CuO); FE6h = Fotoeletrocatalise/H₂O₂ durante 6h (eletrodo de trabalho CuO).



Fonte: Próprio autor, 2018.

3.5.2 Testes Toxicidade *Artemia Salina*

Os resultados obtidos para o teste de toxicidade para os diferentes tratamentos e para a solução inicial de MTX estão apresentados na Tabela 5. Observando-se os resultados apresentados na Tabela 5, nota-se que os valores de CL_{50} (concentração do composto analisado que causa a morte de 50% dos organismos testados) do teste de toxicidade com *Artemia salina*, para as soluções de MTX após experimentos de degradação, mostram uma diminuição da toxicidade aguda em relação ao fármaco sem tratamento. Degradações realizadas *via* fotoeletrocatalise/ H_2O_2 durante 6 e 3h, apresentaram CL_{50} bem maior (54, 93 e 60,96 respectivamente) do que a CL_{50} para solução do fármaco sem nenhum tipo de tratamento (17,17).

Constata-se que a toxicidade aguda dos intermediários formados a partir dos processos de degradação realizados é menor do que a encontrada antes de qualquer processo utilizado para tratar a MTX. Pode-se verificar que mesmo a fotólise direta/ H_2O_2 (onde há somente luz para realizar a degradação do composto) apresentou CL_{50} maior (34,37) do que quando o antineoplásico não foi degradado. Isto fica claro, analisando os valores de unidades tóxicas (UT) apresentados na Tabela 5, para os processos de degradação fotoeletrocatalítica durante 3 e 6h, os valores de foram $UT = 1,64$ e $1,82$ respectivamente. Estes valores são significativamente menores do que o valor para soluções de MTX sem tratamento (5,82), evidenciando a menor toxicidade aguda dos intermediários formados durante o processo de degradação. Levando-se em consideração o valor de unidades tóxicas para cada processo (Tabela 5), pode-se classifica-los como classe III (PERSOONE et al., 2003), ou seja, mesmo após o tratamento apresentar menores valores de UT, ainda apresentam toxicidade aguda.

O fato das degradações fotoeletrocatalíticas terem resultado em soluções potencialmente menos tóxicas do que os sistemas de fotólise e fotocatalise, aliado a maior a taxa de degradação da MTX ter sido alcançada também por fotoeletrocatalise/ H_2O_2 (Ver seção 3.3.2.3), corrobora a proposta de que o emprego do CuO sintetizado, como eletrodo de trabalho em fotoeletrocatalise é uma via promissora que abre um leque de possibilidades para o tratamento de compostos orgânicos em águas residuais por catalisadores com um *band gap* passível de ser ativado por luz solar.

Tabela 5: CL50 e UT para testes de toxicidade do medicamento MTX, utilizando *Artemia Salina*, sob diferentes processos de degradação.

Processo	CL₅₀	UT
Sem tratamento	17,17	5,82
Fotólise Direta/H ₂ O ₂	34,37	2,90
CuO/Fotocatálise/H ₂ O ₂	34,70	2,88
CuO/Fotoeletrocatalise/H ₂ O ₂ – 3 h	60,96	1,64
CuO/Fotoeletrocatalise/H ₂ O ₂ - 6h	54,93	1,82

Fonte: Próprio autor, 2018.

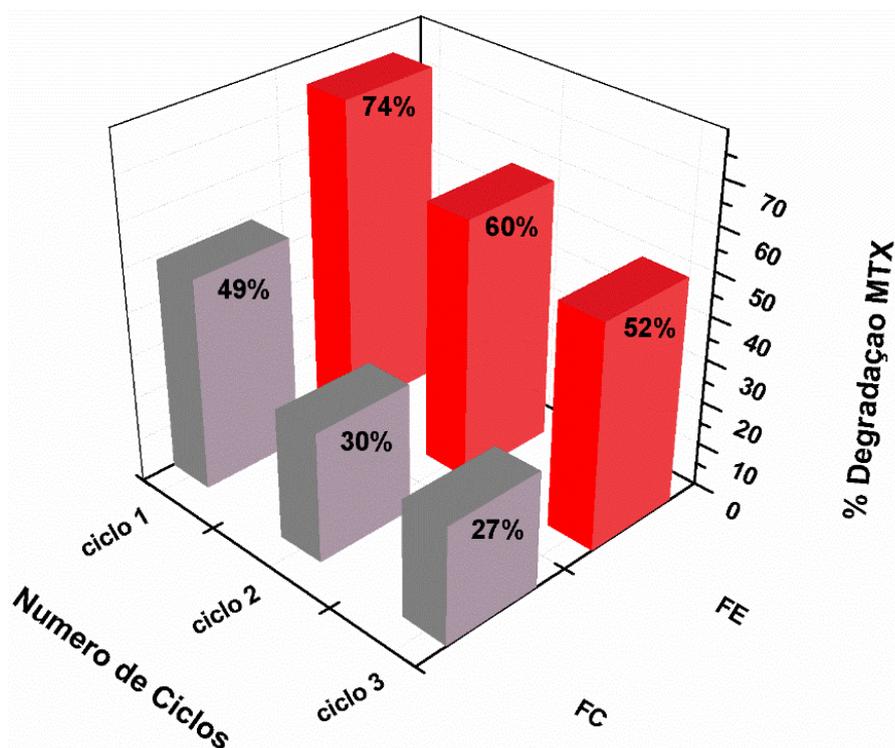
3.6 REUTILIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Um fator que deve ser investigado durante experimentos de degradação é a capacidade de reutilização dos óxidos empregados como eletrodos de trabalho. Quanto maior o número de ciclos (degradações) em que um mesmo eletrodo apresente atividade fotocatalítica, maiores serão suas chances de aplicação em processos industriais, menores serão os custos financeiros e ambientais (haja visto impacto que a síntese e descarte destes eletrodos após utilização podem causar), e maior será a sustentabilidade do processo.

A figura 59 mostra a porcentagem de MTX degradada com o mesmo eletrodo de CuO após três ciclos. Nota-se que inicialmente há uma queda mais pronunciada na atividade fotocatalítica (do primeiro para o segundo ciclo) durante os experimentos de fotoeletrocatalise/H₂O₂, saindo de 74% para 60%, tendo uma queda de 14%, enquanto que do segundo para o terceiro ciclo esse valor passou para 8% (de 60% para 52%). Possivelmente, a capacidade de degradação dos eletrodos tenda a se estabilizar em valores um pouco mais baixos que os iniciais, porém, mantendo a capacidade de degradação ainda em bons valores. Observando-se as variações em fotocatalise/H₂O₂, (49% - 30% - 27%, ciclos 1, 2 e 3, respectivamente), há um indicio maior de que essa atividade catalítica deva estabilizar. Experimentos de degradação fotoeletrocatalítica devem ser realizados até que esses valores se estabilizem ou o eletrodo acabe por não resistir e se danifique, possibilitando assim, que um tempo de

utilização médio seja estabelecido. Entretanto, pode-se dizer que os eletrodos resistem a no mínimo três ciclos apresentando uma boa atividade na degradação do agente antineoplásico MTX, o que torna esse processo promissor para aplicação na remoção de compostos poluentes.

Figura 59: Reutilização dos eletrodos de CuO após três ciclos de degradação de 20 mg L⁻¹ MTX. FE = Fotoeletrocatalise, FC = Fotocatalise.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Uma grande quantidade de trabalhos na literatura aborda a reutilização de catalisadores em pó após degradação fotocatalítica (LI et al., 2017b; LIANG et al., 2017; HARISH et al., 2017; MECHA et al., 2017; WANG et al., 2015; KUMAR et al., 2017; RAO et al., 2017; LIU et al., 2016b), entretanto, uma pesquisa realizada no banco de dados *Science Direct* relacionando fotoeletrocatalise e reutilização (palavras-chave: reusability; photoelectrocatalysis, data da pesquisa: 26/01/18) resultou em apenas 125 trabalhos. As taxas de reutilização de catalisadores utilizados como eletrodo de trabalho em degradação fotoeletrocatalítica variam de acordo com o material empregado como catalisador e do tipo do composto alvo, porém, apresentam ótimas taxas de remoção do composto orgânico ou inativação de

bactérias após vários ciclos de degradação (MU et al., 2017; BAI et al., 2018; WANG et al., 2018b; YIN et al., 2017b; LIU et al., 2014; YU et al., 2015; MA et al., 2017; HUA et al., 2016).

MU et al., 2017 relataram em seu trabalho a degradação fotoeletrocatalítica do azul de metileno utilizando compósito de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnS}_2$ como eletrodo de trabalho e observaram que após quatro ciclos a taxa de degradação apresentou um pequeno decréscimo, de 85,5% no primeiro para 78,7% no quarto ciclo. Eletrodos de nanotubos de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ foram utilizados no trabalho de BAI et al., 2018 para degradar clorafenicol e após 4 ciclos não observaram variação na taxa de degradação do antibiótico, que permaneceu em aproximadamente 80%. Também trabalhando com nanotubos de TiO_2 dopados, sendo neste caso CdS/TiO_2 para degradação do AM, alaranjado de metila e Cr(VI) , em seus testes de reutilização, WANG et al., 2018 observaram apenas 3% de decréscimo na degradação do AM após 5 ciclos. YIN et al., 2017 degradaram AM utilizando eletrodos de nanotubos de $\text{ZnSe}/\text{Au}/\text{TiO}_2$ e após 5 ciclos não observaram variação na taxa de degradação (~90%). Nanofios de TiO_2 sintetizados sobre fibra de carbono foram utilizados por YU et al., 2015 na fotoeletrodegradação do alaranjado de metila e após 4 ciclos a degradação permaneceu em ~ 100%.

MA et al., 2017 evidenciaram em seu trabalho que a degradação do alarajado de metila utilizando fotoeletrodos de nanotubos de $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ decaiu um pouco após 10 ciclos (~ 95 para ~85%). JIA et al., 2016 também degradaram alaranjado de metila, porém utilizando fotoeletrodo de espuma de grafite/ TiO_2 /níquel e após 10 ciclos de degradação fotocatalítica a remoção do corante variou de 85,1 para 78,3%. Trabalhando com fotoeletrodos de nanotubos de Cu/TiO_2 (sendo CuO e Cu_2O detectados na superfície dos nanotubos de TiO_2) HUA et al., 2016 mostraram que a degradação do anti-inflamatório diclofenaco decaiu muito pouco do primeiro para o quinto ciclo (~75 para ~ 65%).

Considerando-se estes resultados, podemos notar que os fotoeletrodos de CuO suportados em Si utilizados neste trabalho apresentaram uma variação na taxa de degradação da MTX do primeiro para o terceiro ciclo um pouco mais elevada (22%) do que estas taxas de degradação relatadas acima (que variaram ~10%). Embora haja uma diminuição na atividade fotoeletrocatalítica dos eletrodos de CuO ainda assim, foi atingida uma boa taxa de degradação da MTX (sendo a menor de 52%) e os

resultados de toxicidade mostraram que os intermediários gerados no processo apresentaram diminuição na toxicidade aguda após degradação.

Falando-se sobre reutilização, um tópico que vale a pena ser mencionado é o fato de que eletrodos sintetizados que apresentaram uma camada de CuO muito espessa, não resistiram a todo processo de fotoeletrocatalise. Ao final de uma hora ou uma hora e meia aproximadamente, o óxido imobilizado sobre o substrato acabava por se desprender da superfície e CuO em forma de partículas era liberado para a solução. Este fato indesejado faz com que o processo tenha que ser interrompido e um novo experimento seja iniciado. Para minimizar este tipo de inconveniente, a síntese deve ter um controle de temperatura o mais rigoroso possível e as concentrações de cloreto de cobre utilizado na síntese devem ser mantidas em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (para as condições de síntese realizadas utilizando eletrodos de área geométrica entre $6-7 \text{ cm}^2$ tendo Si como substrato).

4 CONCLUSÕES

Houve êxito na síntese de nanobastões de ZnO sobre placas de Si, com área geométrica média de $6,5 \text{ cm}^2$, por meio de deposição em banho químico e redução carbotérmica com transporte em fase de vapor. As imagens de microscopia eletrônica mostraram a presença de nanobastões na superfície dos ZnO/DBQ e ZnO/RCTFV e os óxidos sintetizados por RCTFV resultaram em uma estrutura mais organizada, com nanobastões mais estreitos e longos (centro da amostra: diâmetro médio $158,28 \text{ nm}$, altura média: $4,73 \text{ }\mu\text{m}$; borda da amostra: diâmetro médio = $226,61 \text{ nm}$ altura média = $1,65 \text{ }\mu\text{m}$). Os espectros de XPS comprovaram a existência de ZnO na superfície dos eletrodos de ZnO/DBQ e ZnO/RCTFV e as análises de DRX mostraram a presença da fase hexagonal wurtzita do ZnO, conhecida como a mais estável em condições ambientais. Analisando os difratogramas também foi possível inferir cristalinidade e orientação preferencial c-axial nos nanobastões de ZnO/DBQ e ZnO/RCTFV, através do pico de difração em $34,4^\circ$. As medidas de ângulo de contato revelaram que ZnO/RCTFV possui molhabilidade maior em relação ZnO/DBQ.

A análise de fotoatividade mostrou que ambos os óxidos de Zn sintetizados tanto por DBQ quanto por RCTFV são ativados pela incidência de luz na superfície, sendo que os ZnO/DBQ resultaram em densidade de fotocorrente muito maior do que os ZnO/RCTFV, aproximadamente $108 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ e $3,26 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ respectivamente, indicando que possivelmente ZnO/DBQ fosse melhor para aplicação em fotoeletrocatalise do que ZnO/RCTFV, hipótese que foi afirmada com a degradação do AM. Durante os testes de degradação fotoeletrocatalítica de 20 mg L^{-1} de AM, o emprego dos ZnO/RCTFV como eletrodo de trabalho utilizando lâmpada de Hg 80 W como fonte de radiação e 0,6 V, a degradação com Zn/RCTFV foi igual a alcançada por fotólise direta, mostrando que as estruturas não apresentaram atividade catalítica no sistema utilizado para remoção do AM. Imagens de MEV dos ZnO/RCTFV após as degradações mostraram que a estrutura dos nanobastões sofreu grande impacto com a aplicação de potencial e luz, desestruturando as nanoestruturas o que pode ter influenciado na baixa atividade fotoeletrocatalítica, aliada ao fato de que avaliação de fotoatividade já havia indicado uma possível baixa eficiência.

A degradação fotoeletrocatalítica de 20 mg L⁻¹ de AM utilizando ZnO/DBQ como eletrodo e trabalho, aplicando potencial de 0,6V e lâmpada de Hg de 80W resultou na degradação de 53% do AM, sendo maior do que a alcançada por fotólise direta (44%). A degradação fotoeletrocatalítica de 20 mg L⁻¹ de AM, 1,5 V e lâmpada UVA 18 W como fonte de radiação utilizando ZnO/DBQ resultou em degradação de apenas 6%. Embora ZnO/DBQ tenha apresentado alguma atividade fotoeletrocatalítica, os eletrodos mostraram-se frágeis depois de alguns ciclos de degradação.

Nanoestruturas de CuO foram sintetizadas sobre placas de Si por banho químico. Espectros de XPS comprovaram que a superfície foi recoberta por CuO e as imagens de MEV mostraram estruturas tipo agulha, sobrepostas ao longo de todo o substrato. As nanoestruturas de CuO mostraram boa molhabilidade ($\Theta = 80.15^\circ$) e houve aumento na densidade de fotocorrente quando a superfície foi irradiada, mostrando que a superfície pode ser ativada pela incidência de luz. A técnica de voltametria cíclica mostrou um voltamograma simétrico para as amostras de CuO e a análise de DRX mostrou que as amostras eram compostas por CuO na sua forma monoclinica, tenorita.

CuO se mostrou eficiente para a degradação do corante AM e também do agente antineoplásico MTX utilizando-se sistema de degradação fotoeletrocatalítica auxiliado por peróxido de hidrogênio (aqui citado como fotoeletrocatalítica/H₂O₂). Taxas de degradação média de 58 (AM) e 74% (MTX) foram alcançadas utilizando o óxido de CuO sintetizado como eletrodo de trabalho, 1,5 V de potencial e lâmpada UVA 18 W. Os eletrodos de CuO apresentaram uma boa média de reutilização após 3 ciclos, mantendo a taxa de remoção da MTX acima de 50%. Através da espectrometria de massas foi possível propor pela primeira vez 11 intermediários de degradação da MTX.

Os testes de toxicidade tanto por bioensaio com *Allium cepa* quanto por *Artemia salina*, mostraram que os intermediários formados durante a degradação fotoeletrocatalítica/H₂O₂ de 20 mg L⁻¹ de MTX utilizando 1,5 V e lâmpada UVA 18 W, apresentaram toxicidade aguda reduzida em relação a solução de MTX sem tratamento.

Levando-se em conta os resultados acima explanados, pode-se dizer que os eletrodos de CuO suportados em Si sintetizados neste trabalho, estão aptos para

aplicação na remoção de compostos orgânicos persistentes por meio de sistema de fotoeletrocatalise/ H_2O_2 e os eletrodos de ZnO/DBQ mesmo tendo atividade fotoeletrocatalítica menor, também podem ser aplicados dependendo do objetivo da degradação e do tipo de composto alvo analisado. A utilização de CuO como eletrodo de trabalho possibilita a aplicação de luz solar como fonte de radiação, o que permite diminuição nos custos de aplicação do processo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2012. 922 p.

BAI, X.; MA, L.; DAI, Z.; SHI, H. **Electrochemical synthesis of p-Cu₂O/n-TiO₂ heterojunction electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity**. *Materials Science in Semiconductor Processing*, V. 74, p. 319–328, 2018.

BARRIOS-ESTRADA, C.; ROSTRO-ALANIS, M. D. J.; MUÑOZ-GUTIÉRREZ, B. D.; IQBAL, H. M. N.; KANNAN, S.; PARRA-SALDÍVAR, R. **Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review**. *Science of the Total Environment*, V. 612, p. 1516–1531, 2018.

BAYANSAL, F.; ÇETINKARA, H. A.; KAHARAMAN, S.; ÇAKMAK, H. M.; GÜDER, H.S. **Nano-structured CuO films prepared by simple solution methods: Plate-like, needle-like and network-like architectures**. *Ceramics International*. V. 38, p. 1859-1866, 2012.

BELAISSA, Y.; NIBOU, D.; ASSADI, A. A.; BELLAL, B.; TRARI, M. **A new heterojunction p-CuO/ n-ZnO for the removal of amoxicillin by photocatalysis under solar irradiation**. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, V. 68, p. 254–265, 2016.

BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; BRITO, J. F.; BRUGNERA, M. F.; ZANONI, M. V. B. **Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications**. *Electrocatalysis*. V. 6, p. 415 – 441, 2015.

BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; GUMFEKAR, S. P. **Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review**. *Chemical Engineering and Processing*, v. 109, p. 178–189, 2016.

BHAT, S. A.; SINGH, J.; SINGH, K.; VIG, A. P. **Genotoxicity monitoring of industrial wastes using plant bioassays and management through vermitechnology: A review**. *Agriculture and Natural Resources*. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.anres.2017.11.002>

BIESINGUER, M. C.; LAU, L. W. M.; GERSON, A. R.; SMART, R. St.C. **Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn**. *Applied Surface Science*. V 257, p. 887-898, 2010.

BISWAS, M.; MCGLYNN, E.; HENRY, M.O.; MCCANN, M.; RAFFERTY, A. **Carbothermal reduction vapor phase transport growth of ZnO nanostructures: Effects of various carbon sources.** Journal of Applied Physics. V. 105. 105, p. 094306)1 - 094306)2, 2009.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais.** Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em: <http://www.agracadaquimica.com.br/quimica/arealegal/outros/173.pdf>. Acesso em: 17 de setembro de 2016.

BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea.** La Plata: Digital Grafic, 2001. 316 p.

BOYLE, D.; GOVENDER, K.; O'BRIEN, P. **Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth.** Chemical Communication. p. 80-81, 2002.

BRAUN, A.M.; MAURETTE, M.T.; OLIVEROS, E. **Photochemical Technology.** Chischester: John Wiley, 1991.

BRITO, J. F.; HUDARI, F. F.; ZANONI, M. V. B. **Photoelectrocatalytic performance of nanostructured p-n junction NtTiO₂/NsCuO electrode in the selective conversion of CO₂ to methanol at low bias potentials.** Journal of CO₂ Utilization, V. 24, p.81–88, 2018.

BRITO, J. F.; ZANONI, M. V. B. **On the application of Ti/TiO₂/CuO n-p junction semiconductor: A case study of electrolyte, temperature and potential influence on CO₂ reduction.** Chemical Engineering Journal, V. 318, p.264–271, 2017.

BYRNE, D., MCGLYNN, E., KUMAR, K., BISWAS, M., HENRY, M. O., HUGHES, G. **A Study of Drop-Coated and Chemical Bath-Deposited Buffer Layers for Vapour Phase Deposition of Large Area, Aligned, Zinc Oxide Nanorod Arrays.** Crystal Growth & Design. V. 10, p. 2400-2408, 2010. (a)

BYRNE, D.; MCGLYNN, E.; HENRY, M. O.; KUMAR, K.; HUGES, G. **A novel, substrate independent three-step process for the growth of uniform ZnO nanorod arrays.** Thin Solid Films. V. 518, p. 4489-4492, 2010. (b)

BYRNE, Daragh. **The growth and characterisation of ordered arrays of zinc oxide nanostructures and optical studies of defects in zinc oxide.** 2012, 188p.

Tese (Doutorado em Filosofia) - School of Physical Sciences, Dublin City University (DCU), Dublin, Irlanda, 2012.

CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, R. F.; BAYARRI, B.; GONZÁLEZ, O.; GIMÉNEZ, J.; ESPUGLAS, S.; MACHULEK JR, A. **Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol.** CATALYSIS TODAY, V. 252, P. 27–34, 2015.

CHAHROUR, K. M.; AHMED, N. M.; HASHIM, M. R.; AL-DIABAT, A. M. **High Responsivity IR Photodetector Based on CuO Nanorod Arrays/AAO Assembly.** Procedia Chemistry, V. 19, p. 311 – 318, 2016.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review.** Water Research, V 44, p. 2997-3027, 2010.

CORCORAN, E., NELLEMAN, C., BAKER, E., BOS, R., OSBORN, D., SAVELLI, H. (Editores). **Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development.** Noruega, 2010. (Relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente –PNUMA).

CRAPULLI, F.; SANTORO, D.; SASGES, M. R.; RAY, A. K. **Mechanistic modeling of vacuum UV advanced oxidation process in an annular photoreactor.** Water Research. V. 64, p. 209-225, 2014.

DA SILVA, L. M.; CAVALCANTE, R. P.; CUNHA, R. F.; GOZZI, F.; DANTAS, R. F.; OLIVEIRA, S. C.; MACHULEK JR, A. **Tolfenamic acid degradation by direct photolysis and the UV-ABC/H₂O₂ process: factorial design, kinetics, identification of intermediates, and toxicity evaluation.** Science of the Total Environment, V. 573, p. 518–531, 2016.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; EL KHAKNI, M.A. **Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production.** Electrochimica Acta, V 87, p. 18–31, 2013.

DAKE, L. S.; BAER, D. R.; ZACHARA, J.M. **Auger Parameter Measurements of Zinc Compounds Relevant to Zinc Transport in the Environment.** Surface and Interface Analysis. V. 14, p. 71-75, 1989.

DANG, R.; JIA, X.; WANG, P.; ZHANG, X.; WANG, D.; WANG, G. **Hydrothermal synthesis of peony-like CuO micro/nanostructures for high-performance lithium-ion battery anodes.** Chinese Chemical Letters, V. 28, p. 2263–2268, 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e Preparação de Amostras, Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. Porto Alegre: Edipuc, 2007, 60 p.

DEGANI, A. L.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. **Cromatografia, Um breve ensaio**. Química Nova na Escola, Cromatografia. V 7, p. 21-25, 1998.

DENG, J.; SHAO, Y.; GAO, N.; XIA, S.; TAN, C.; ZHOU, S.; HU, X. **Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water**. Chemical Engineering Journal, V. 222, p. 150-158, 2013.

DESTRIEUX, D.; LAURENT, F.; BUDZINSKI, H.; PEDELUCQ, J.; VERVIER, F.; GERINO, M. **Drug residues in urban water: A database for ecotoxicological risk management**. Science of the Total Environment, V. 609, p. 927–941, 2017.

DI MAURO, A.; FRAGALÀ, M. E.; PRIVITERA, V.; IMPELLIZZERI, G. **ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures**. Materials Science in Semiconductor Processing, V. 69, p. 44–51, 2017.

ERBIL, H. Y. **The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review**. Surface Science Reports. V.69, p. 325–365, 2014.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNES, J.; CONTERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**. Water Research. V 36, p. 1034-1042, 2002.

ESWAR, N. K.; SINGH, S. A.; G. MADRAS. **Photoconductive network structured copper oxide for simultaneous photoelectrocatalytic degradation of antibiotic (tetracycline) and bacteria (E. coli)**. Chemical Engineering Journal. V 332, p. 757-774, 2018.

ESWAR, N. K.; GUPTA, R.; RAMAMURTHY, P. C.; MADRAS, G. **Influence of copper oxide grown on various conducting substrates towards improved performance for photoelectrocatalytic bacterial inactivation**. Molecular Catalysis. 2018, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.030>

FOLEY, M.; TON-THAT, C.; PHILLIPS, M. R. **Luminescent properties of ZnO structures grown with a vapour transport method.** *Thin Solid Films*, V. 518, p. 4231–4233, 2010.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. **Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. V. 31, p. 1-35, 2017.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CONG, M. N. **Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review.** *Process Safety and Environmental Protection*, V. 113, p. 48–67, 2018.

GENG, C.; JIANG Y.; YAO, Y.; MENG, X.; ZAPIEN, J. A.; LEE, C. S.; LIFSHITZ, Y.; LEE, S. T. **Well-Aligned ZnO Nanowire Arrays Fabricated on Silicon Substrates.** *Advanced Functional Materials*. V. 14, N. 6, p. 589-594, 2004.

GIL, A.; GARCÍA, A. M.; FERNÁNDEZ, M.; VICENTE, M. A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, B.; RIVES, V.; KORILI, S. A. **Effect of dopants on the structure of titanium oxide used as a photocatalyst for the removal of emergent contaminants.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 53, p. 183–191, 2017.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research*. V. 8, p. 501-551, 2004.

GÓMEZ-CANELA, C.; CAMPOS, B.; BARATA, C.; LACORTE, S. **Degradation and toxicity of mitoxantrone and chlorambucil in water.** *International Journal of Environmental Science and Technology*. V. 12, p. 633-640, 2015.

GOZZI, F.; SIRÉS, I.; THIAM, A.; OLIVEIRA, S. C.; MACHULEK JR, A.; BRILLAS, E. **Treatment of single and mixed pesticide formulations by solar photoelectro-Fenton using a flow plant.** *Chemical Engineering Journal*, V. 310, 2, p. 503-513, 2017.

GRAY, C.; CULLEN, J.; BYRNE, C.; HUGHES, G.; BUYANOVA, I.; CHEN, W.; HENRY, M. O.; MCGLYNN, E. **Growth of isotopically enriched ZnO nanorods of excellent optical quality.** *Journal of Crystal Growth*. V. 429, p. 6-12, 2015.

GRAY, C.; TREFFLICH, L.; RÖDER, R.; RONNING, C.; HENRY, M. O.; McGLYNN, E. **Growth of ^{18}O isotopically enriched ZnO nanorods by two novel VPT Methods.** Journal of Crystal Growth, V. 460, p. 85-93, 2017.

GREENE, L. E.; LAW, M.; TAN, D. H.; MONTANO, M.; GOLDBERGER, J.; SOMARJAI, G.; YANG, P. **General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds.** Nano Letters, V. 5, N, 7, p. 1231-1236, 2005.

GUELFY, D. R. V.; GOZZI, F.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; MACHULEK, A.; OLIVEIRA, S. C. **Degradation of the insecticide propoxur by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond/air-diffusion cell.** Environmental Science and Pollution Research. 2016.

GUPTA, V. K.; CHANDRA, R.; TYAGI, I.; VERMA, M. **Removal of hexavalent chromium ions using CuO nanoparticles for water purification applications.** Journal of Colloid and Interface Science, V. 478, p. 54–62, 2016.

HARISH, S.; ARCHANA, J.; SABARINATHAN, M.; NAVANEETHAN, M.; NISHA, K. D.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C.; IKEDA, H.; ASWAL, D. K.; HAYAKAWA, Y. **Controlled structural and compositional characteristic of visible light active ZnO/CuO photocatalyst for the degradation of organic pollutant.** Applied Surface Science, V. 418, p. 103–112, 2017.

HASSAN, S. H. A.; VAN GINKEL, S. W.; HUSSEIN, M. A. M.; ABSKHARON, R.; OH, S-E. **Toxicity assessment using different bioassays and microbial biosensors.** Environment International, V. 92–93, p. 106 - 118, 2016.

HSIEH, P.-T.; CHIEN, Y.-C.; KAO, K.-S.; WANG, C.-M. **Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement.** Applied Physics A, V. 90, p. 317–321, 2008.

HOSSEINI, Z. S.; MORTEZAALI, A.; IRAJI ZAD, A.; FARDINDOOST, S. **Sensitive and selective room temperature H₂S gas sensor based on Au sensitized vertical ZnO nanorods with flower-like structures.** Journal of Alloys and Compounds, V. 628, p. 222–229, 2015.

HU, H.; ZHANG, D.; LIU, Y.; YU, W.; GUO, T. **Highly enhanced field emission from CuO nanowire arrays by coating of carbon nanotube network films.** Vacuum, V. 115, p. 70-74, 2015.

HUA, Z.; DAI, Z.; BAI, X.; YE, Z.; WANG, P.; GU, H.; HUANG, X. **Copper nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity for diclofenac degradation.** Chemical Engineering Journal, V. 283, p. 514–523, 2016.

HWANG, B-H. **Calculation and measurement of all (002) multiple diffraction peaks from a (001) silicon wafer.** Journal of Physics D: Applied Physics. V. 34, p. 2469–2474, 2001.

IBHADON, A. O; FITZPATRICK, P. **Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications.** Catalysts, V. 3, p. 189-218, 2013.

INGUVA, S.; GRAY, C.; McGLYNN, E.; MOSNIER, J-P. **Origin of the 3.331 eV emission in ZnO nanorods: Comparison of vapour phase transport and pulsed laser deposition grown nanorods.** Journal of Luminescence, V. 175, p. 117–121, 2016.

JOKELA, S. J.; McCLUSKEY, M. D. **Hydrogen complexes in ZnO grown by chemical vapor transport.** Physica B, V. 401–402, p. 395–398, 2007.

KOAO, L. F.; DEJENE, F. B.; SWART, H. C. **Properties of flower-like ZnO nanostructures synthesized using the chemical bath deposition.** Materials Science in Semiconductor Processing, V. 27, p. 33–40, 2014.

KIMBROUGH, D. J.; FUJIHARA, K.; JACOB, A.; LANA-PEIXOTO, M. A.; LEITE, M. I.; LEVY, M.; MARIGNIER, R.; NAKASHIMA, I.; PALACE, J.; SEZE, J.; STUVE, O.; TENEMBAUM, S. N.; TRABOULSEE, A.; WAUBANT, E.; WEINSHENKER, B. G.; WINGERCHUK, D. M. **Treatment of neuromyelitis optica: Review and recommendations.** Multiple Sclerosis and Related Disorders. V. 1, p. 180 - 187, 2012.

KLAUCK, C. R.; GIACOBBO, A.; OLIVEIRA, E. D. L.; SILVA, L. B.; RODRIGUES, M. A. S. **Evaluation of acute toxicity, cytotoxicity and genotoxicity of landfill leachate treated by biological lagoon and advanced oxidation processes.** Journal of Environmental Chemical Engineering, V. 5, p. 6188–6193, 2017.

KUNAT, M.; GIROL, S. G.; BECKER, T.; BURGHAUS, U.; WÖLL, C. **Stability of the polar surfaces of ZnO: A reinvestigation using He-atom scattering.** Physical Review B, V. 66, p. 081402-1-081402-3, 2002.

KUNAT, M.; BURGHAUS, U.; WÖLL, C. Adsorption of hydrogen on the polar O–ZnO surface: a molecular beam study. Physical Chemistry Chemical Physics. V. 5, p. 4962-4967, 2003.

KUMAR, R. T. R.; McGLYNN, E.; BISWAS, M.; SAUNDERS, R.; TROLLIARD, G.; SOULESTIN, B.; DUCLERE, J.-R.; MOSNIER, J. P.; HENRY, M. O. **Growth of ZnO nanostructures on Au-coated Si: Influence of growth temperature on growth mechanism and morphology.** Journal of Applied Physics. V. 104, P. 084309-084309, 2008.

KUMAR, S. P.; SELVAKUMAR, M.; BABU, S. G.; INDUJA, S.; KARUTHAPANDIAN, S. **CuO/ZnO nanorods: An affordable efficient p-n heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants.** Journal of Alloys and Compounds, V. 701, p. 562-573, 2017.

KUMAR, D. R.; RANJITH, K. S.; KUMAR R. T. R. **Structural, optical, photocurrent and solar driven photocatalytic properties of vertically aligned samarium doped ZnO nanorod arrays.** Optik, V. 154, p. 115–125, 2018.

KRISHNAMOORTHY, K.; KIM, S-J. **Growth, characterization and electrochemical properties of hierarchical CuO nanostructures for supercapacitor applications.** Materials Research Bulletin, V. 48, p. 3136–3139, 2013.

KWON, S. C.; KIM, J. Y.; YOON, S. M.; BAE, W.; KANG, K. S.; RHEE, Y. W. **Treatment characteristic of 1,4-dioxane by ozone-based advanced oxidation processes.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, V. 18, 6, p. 1951-1955, 2012.

LEE, J-Y.; SOUNART, T. L.; SCRYMGEOUR, D. A.; VOIGT, J. A.; HSU, J. W. P. **Control of ZnO nanorod array alignment synthesized via seeded solution growth.** Journal of Crystal Growth. V. 304, p. 80-85, 2007.

LEE, T-Y.; RYU, H.; LEE, W-J. **Fast vertical growth of ZnO nanorods using a modified chemical bath deposition.** Journal of Alloys and Compounds, V. 597, p. 85–90, 2014.

LEE, K.; LEE, S.; CHO, H.; JEONG, S.; KIM, W. D.; LEE, S.; LEE, D. C. **Cu⁺-incorporated TiO₂ overlayer on Cu₂O nanowire photocathodes for enhanced photoelectrochemical conversion of CO₂ to methanol.** Journal of Energy Chemistry, V. 27, p. 264–270, 2017.

LEGRINI, O.; OLIVEROS E.; BRAUN A. M. **Photochemical processes for water treatment.** Chemical Reviews. V 93, p. 671-698, 1993.

LEME, D. M.; MARIN-MORALES, M. A. **Allium cepa test in environmental monitoring: A review on its application.** Mutation Research, V. 682, p. 71–81, 2009.

LI, W.-J.; DHI, E.-W.; ZHONG, W.-Z.; YIN, Z.-W. **Growth mechanism and growth habit of oxide crystals.** Journal of Crystal Growth. V. 203, p. 186-196, 1999.

LI, Y.; FENEBERG, M.; REISER, A.; SCHIRRA, M.; ENCHELMAIER, R.; LADENBURGER, A.; LANGLOIS, A.; SAUER, R.; THONKE, K.; CAI, J.; RAUSCHER, H. **Au-catalyzed growth processes and luminescence properties of ZnO nanopillars on Si.** Journal of Applied Physics V. 99 (5), p. 054307-054309, 2006.

LI, Z.; TONG, K.; SHI, R.; SHEN, Y.; ZHANG, Y.; YAO, Z.; FAN, J.; THWAITES, M.; SHAO, G. **Reactive plasma deposition of high quality single phase CuO thin films suitable for metal oxide solar cells.** Journal of Alloys and Compounds, V. 695, p. 3116-3123, 2017a.

LI, R.; CHAN, K. C.; LIU, X. J.; ZHANG, X. H.; LIU, L.; LI, T.; LU, Z. P. **Synthesis of well-aligned CuO nanowire array integrated with nanoporous CuO network for oxidative degradation of methylene blue.** Corrosion Science, V. 126, p. 37–43, 2017b.

LIANG, S.; ZHOU, Y.; WU, W.; ZHANG, Y.; CAI, Z.; PAN, J. **Preparation of porous CuO nanosheet-liked structure (CuO-NS) using C₃N₄ template with enhanced visible-light photoactivity in degradation of chlortetracycline.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V. 346, p. 168-176, 2017.

LIANOS, P. **Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen.** Applied Catalysis B: Environmental, V. 210, p. 235–254, 2017.

LIBRALATO, G.; PRATO, E.; MIGLIORE, L.; CICERO, A.M.; MANFRA, L. **A review of toxicity testing protocols and endpoints with Artemia spp.** Ecological Indicators. V. 69, p. 35–49, 2016.

LIN, C. J.; LIAO, S.-J.; KAO, L.-C.; LIOU, S. Y. H. **Photoelectrocatalytic activity of a hydrothermally grown branched ZnO nanorod-array electrode for paracetamol degradation.** Journal of Hazardous Materials. V 291, p. 9-17, 2015.

LIMA, A. E. B.; COSTA, M. J. S.; SANTOS, R. S.; BATISTA, N. C.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E. **Facile preparation of CuWO₄ porous films and their photoelectrochemical properties.** Electrochimica Acta, V. 256, p. 139–145, 2017.

LIU, X.; ZHANG, H.; LIU, C.; CHEN, J.; LI G.; AN, T.; WONG, P-K.; ZHAO, H. **UV and visible light photoelectrocatalytic bactericidal performance of 100% {1 1 1} faceted rutile TiO₂ photoanode**. *Catalysis Today*, V. 224, p. 77–82, 2014.

LIU, L.; LI, R.; LIU, Y, ZHANG, J. **Simultaneous degradation of ofloxacin and recovery of Cu (II) by photoelectrocatalysis with highly ordered TiO₂ nanotubes**. *Journal of Hazardous Materials*, V. 308, p. 264-275, 2016a.

LIU, C.; ZHANG, L.; LIU, R.; GAO, Z.; YANG, X.; TU, Z.; YANG, F.; YE Z.; CUI, L.; XU, C.; LI, Y. **Hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanowires and N-doped graphene heterostructures with enhanced photocatalytic properties**. *Journal of Alloys and Compounds*, V. 656, p. 24-32, 2016b.

LOKHANDE, C. D.; GONDKAR, P. M.; MANE, R. S.; SHINDE, V. R.; HAN, S-H. **CBD grown ZnO-based gas sensors and dye-sensitized solar cells**. *Journal of Alloys and Compounds*, V. 475, p. 304–311, 2009.

LORD, A. M.; MAFFEIS, T.G.; ALLEN, M. W.; MORGAN, D.; DAVIES, P. R.; JONES, D. R.; EVANS, J. E.; SMITH, N. A.; WILKS, S. P. **Surface state modulation through wet chemical treatment as a route to controlling the electrical properties of ZnO nanowire arrays investigated with XPS**. *Applied Surface Science*. V. 329, p. 664-669, 2014.

MA, Q.; WANG, H.; ZHANG, H.; CHENG, X.; XIE, M.; CHENG, Q. **Fabrication of MnO₂/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photoelectrocatalytic performance and mechanism**. *Separation and Purification Technology*, V. 189, p. 193–203, 2017.

MCCARTHY, E.; KUMAR, R. T. R.; DOGGETT, B.; CHAKRABARTI, S.; HAIRE, R. J. O.; NEWCOMB, S. B.; MOSNIER, J-P.; HENRY, M. O.; MCGLYNN, E. **Effects of the crystallite mosaic spread on integrated peak intensities in 2 θ - ω measurements of highly crystallographically textured ZnO thin films**. *Journal of Physics D: Applied Physics*. V. 44, p. 375401, 2011.

MCGLYNN, E., HENRY, M.O., MOSNIER, J.-P. **ZnO wide bandgap semiconductor nanostructures: growth, characterisation and applications** (invited chapter). In: *The Oxford Handbook of Nanoscience and Technology*. Oxford: A.V. Narlikar and Y.Y. Fu, 2010. V. 2, p. 575-624.

MECHA, A. C.; ONYANGO, M. S.; OCHIENG, A.; MOMBA, M. N. B. **Ultraviolet and solar photocatalytic ozonation of municipal wastewater: Catalyst reuse, energy requirements and toxicity assessment.** *Chemosphere*, V. 186, p. 669-676, 2017.

MENG, X.; ZHANG, Z.; LI, X. **Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, V. 24, p. 83–101, 2015.

MICROLAB. Departamento de Geologia. Universidade Federal de Ouro Preto. <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/figuras/esquema_mev.gif>. Acesso em: 18 set. 2016.

MOOSAVIFARD, S. E.; SHAMSI, J.; FANI, S.; KADKHODAZADE, S. **Facile synthesis of hierarchical CuO nanorod arrays on carbon nanofibers for high-performance supercapacitors.** *Ceramics International*, V. 40, p. 15973–15979, 2014.

MOHAPATRA, S.; NAIR, S. V.; SANTHANAGOPALAN, D.; RAI, A. K. **Nanoplate and mulberry-like porous shape of CuO as anode materials for secondary lithium ion battery.** *Electrochimica Acta*, V. 206, p. 217–225, 2016.

MOLAZEMHOSSEINI, A.; MAGAGNIN, L.; VENA, P.; LIU, C-C. **Single-use nonenzymatic glucose biosensor based on CuO nanoparticles ink printed on thin film gold electrode by micro-plotter technology.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 789, p. 50–57, 2017.

MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. **Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios.** *Química Nova*, V. 40, No. 9, p. 1094-1110, 2017.

MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L.; GANDOLFI, M. T. **Handbook of Photochemistry.** Boca Ranton: CRC Press, Taylor & Francis Group, Terceira edição, 2006.

MOR, G. K.; VAEGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; GRIMES, C. A. **A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*. V 90, p. 2011-2075, 2006.

MOSAYEBI, E.; AZIZIAN, S.; HAJIAN, A. **Synthesis of nanostructured and microstructured ZnO and Zn(OH)₂ on activated carbon cloth by hydrothermal**

and microwave-assisted chemical bath deposition methods. Superlattices and Microstructures, V. 81, p.226–232, 2015.

MU, J.; MIAO, H.; LIU, E.; CHEN, L.; FENG, J.; HAN, T.; GAO, Y.; FAN, J.; HU, X. **Using Al₂O₃ defect levels to enhance the photoelectrocatalytic activity of SnS₂ nanosheets.** Ceramics International, V. 43, p. 4992–5001, 2017.

NEUHAUS, O.; KIESEIER, B. C.; HARTUNG, H. **Therapeutic role of mitoxantrone in multiple sclerosis.** Pharmacology & Therapeutics. V. 109, p. 198 – 209, 2006.

NOGUEIRA, M. V. **Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol.** Dissertação - Instituto de Química de Araraquara Universidade Estadual Paulista UNESP, Araraquara/SP, 2014.

NUSSBAUMER, S.; BONNABRY, P.; VEUTHEY, J.; FLEURY-SOUVERAIN, S. **Analysis of anticancer drugs: A review.** Talanta, V. 85, p. 2265– 2289, 2011.

NWANYA, A. C.; OBI, D.; OZOEMENA, K. I.; OSUJI, R. U.; AWADA, C.; RUEDIGER, A.; MAAZA, M.; ROSEI, F.; EZEMA, F. I. **Facile Synthesis of Nanosheet-like CuO Film and its Potential Application as a High-Performance Pseudocapacitor Electrode.** Electrochimica Acta, V. 198, p. 220-230, 2016.

OH, S.; JUNG, M.; KOO, J.; CHO, Y.; CHOI, S.; YI, S.; KIL, G.; CHANG, J. **The mechanism of ZnO nanorod growth by vapor phase transportation.** Physica E, V. 42, p. 2285–2288, 2010.

OLIVEIRA, Márcio Roberto da Silva. **Superfícies Super-hidrofóbicas Obtidas Através de microestruturas litografadas.** 2011. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

ORUÇ, Ç.; ALTINDAL, A. **Structural and dielectric properties of CuO nanoparticles.** Ceramics International, V. 43, p. 10708–10714, 2017.

PACHECO, W.F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. **Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos.** Revista Virtual de Química. V. 5 (4), p. 516-537, 2013.

PANDA, D.; TSENG, T-Y. **One-dimensional ZnO nanostructures: fabrication, optoelectronic properties, and device applications.** Journal of Materials Science, V. 48, p. 6849–6877, 2013.

PARMAR, N. S.; CHOI, J-W.; BOATNER, L. A.; McCLUSKEY, M. D.; LYNN, K. G. **Formation of high concentrations of isolated Zn vacancies and evidence for their acceptor levels in ZnO**. *Journal of Alloys and Compounds*, V. 729, p. 1031-1037, 2017.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNEM J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. **A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications**. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 125, p. 331– 349, 2012.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review**. *Applied Catalysis B: Environmental*. V 47, p. 219-256, 2004.

PERSOONE, G.; MARSALEK, B.; BLINOVA, I.; TÖRÖKNE, A.; ZARINA, D.; MANUSADIZIANAS, L.; NALECZ-JAWECKI, G.; TOFAN, L.; STEPANOVA, N.; TOTHOVA, L.; KOLAR, B. **A Practical and User-Friendly Toxicity Classification System with Microbiotests for Natural Waters and Wastewaters**. *Environmental Toxicology*. V. 18, 6, p. 395-402, 2003.

PETERSON, R. B.; FIELDS, C. L.; GREGG, B. A. **Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions**. *Langmuir*. V. 20, p. 5114-5118, 2004.

PETROVIC, M.; GONZALES, S.; BARCELÓ, D. **Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water**. *Trends in Analytical Chemistry*, V. 22, n. 10, p. 685-696, 2003.

QIU, J.; ZHANG, S.; ZHAO, H. **Nanostructured TiO₂ photocatalysts for the determination of organic pollutants**. *Journal of Hazardous Materials*. V 211-212, p. 381-388, 2012.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review**. *Journal of Hazardous Materials*. V. 177, p. 70-80, 2010.

RAMGIR, N. S.; LATE, D. J.; BHISE, A. B.; MORE, M. A.; MULLA, I. S.; JOAG, D. S.; VIJAYAMOHANAN, K. **ZnO Multipods, Submicron Wires, and Spherical Structures and Their Unique Field Emission Behavior**. *Journal of Physical Chemistry B*, V.110, p. 18236-18242, 2006.

ROA, M. P.; WU, J. J.; ASIRI, A. M.; ANANDAN, S.; ASHOKKUMAR, M. **Photocatalytic properties of hierarchical CuO nanosheets synthesized by a solution phase method**. *Journal of environmental sciences*, 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2017.05.005>

SAAED, T.; O'BRIEN, P. **Deposition and characterisation of ZnO thin films grown by chemical bath deposition.** Thin Solid Films, V. 271, p. 35-38, 1995.

SAMAD, A.; FURUKAWA, M.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; KANECO, S. **Photocatalytic oxidation and simultaneous removal of arsenite with CuO/ZnO photocatalyst.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V. 325, p. 97–103, 2016.

SANCHES, S.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J. **Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes.** Water Research, V. 44, 6, p. 1809-1818, 2010.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAUJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. **Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment.** Journal of Hazardous Materials. V. 175, p. 45–95, 2010.

SHINDE, V. R.; LOKHANDE, C. D.; MANE, R. S.; HAN, S-H. **Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect.** Applied Surface Science, V. 245, p. 407–413, 2005.

SKOOG, D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** São Paulo: Thomson, 2006, 999 p.

TADJARODI, A.; AKHAVAN, O.; BIJANZAD, Q. **Photocatalytic activity of CuO nanoparticles incorporated in mesoporous structure prepared from bis(2-aminonicotinato) copper(II) microflakes.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China, V. 25, p. 3634–3642, 2015.

TANG, H.; ZHU, L.; YE, Z.; HE, H.; ZHANG, Y.; ZHI, M.; YANG, F.; YANG, Z.; ZHAO, B. **Synthesis of two kinds of ZnO nanostructures by vapor phase method.** Materials Letters, V. 61, p. 1170–1173, 2007.

THIAM, A.; SIRÉS, I.; CENTELLAS, F.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. **Decolorization and mineralization of Allura Red AC azo dye by solar photoelectro-Fenton: Identification of intermediates.** Chemosphere, V. 136, p. 1-8, 2015.

TAUNK, P. B.; DAS, R.; BISEN, D. P.; TAMRAKAR, R. K.; RATHOR, N. **Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin film.** Karbala International Journal of Modern Science, V. 1, p. 159-165, 2015.

TAURINO, A.; CATALANO, M.; CRETÌ, A.; LOMASCOLO, M.; MARTUCCI, C.; QUARANTA, F. **Substrate-Au catalyst influence on the growth of ZnO nanorods.** Materials Science and Engineering B, V. 172, p. 225–230, 2010.

TRAD, T. M.; DONLEY, K. B.; LOOK, D. C.; EYINK, K. G.; TOMICH, D. H.; TAYLOR, C. R. **Low temperature deposition of zinc oxide nanoparticles via zinc-rich vapor phase transport and condensation.** Journal of Crystal Growth, V. 312, p. 3675–3679, 2010.

UDON, I.; RAM, M. J.; STEFANAKOS, E. K.; HEPP, A. F.; GOSWAMI, D. Y. **One dimensional-ZnO nanostructures: Synthesis, properties and environmental applications.** Materials Science in Semiconductor Processing, V. 16, p. 2070–2083, 2013.

UNESCO, 2012. The United Nations World Water Development. Report 4. Volume 1, **Managing Water Report under Uncertainty and Risk.**

WANG, Y.; ZHANG, X.; LIU, J.; WANG, Y.; DUAN, D.; FAN, C. **Facile regeneration and photocatalytic activity of CuO-modified silver bromide photocatalyst.** Materials Science in Semiconductor Processing, V. 40, p. 613–620, 2015.

WANG, A.; ZHANG, Y.; ZHONG, H.; CHEN, Y.; TIAN, X.; LI, D.; LI, J. **Efficient mineralization of antibiotic ciprofloxacin in acid aqueous medium by a novel photoelectro-Fenton process using a microwave discharge electrodeless lamp irradiation.** Journal of Hazardous Materials. V. 342, p. 364-374, 2018a.

WANG, Q.; YUAN, Q.; LIU, Z.; JIN, R.; CUI, Y.; GAO, S. **Ultrasound-assisted synthesis and solar-light-driven photoelectrocatalytic activity of CdS sensitized TiO₂ nanotube array photocatalysts.** Separation and Purification Technology, V. 194, p. 216–221, 2018b.

WANG, S. B.; HSIAO, C. H.; CHANG, S. J.; LAM, K. T.; WEN, K. H.; HUNG, S- C.; YOUNG, S. J.; HUANG, B. R.; **A CuO nanowire infrared fotodetector.** Sensors and Actuators A: Physical, V. 171, p. 207– 211, 2011.

WANG, C.; HIGGINS, D.; WANG, F.; LI, D.; LIU, R.; XIA, G.; LI, N.; LI, Q.; XU, H.; WU, G. **Controlled synthesis of micro/nanostructured CuO anodes for lithium-ion batteries**. *Nano Energy*, V. 9, p. 334–344, 2014.

WATTS J. F.; WOLSTENHOLME J. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**, Wiley, 2nd edition, 2003.

WAGNER, C. D.; NAUKIN, A. V.; KRAUT-VASS, A.; ALLISON, J. W.; POWELL, C. J.; RUMBLE JR, J. R. **NIST Standard Reference Database 20**, Version 4.1 (web version). (<http://srdata.nist.gov/xps/>), 2003.

WEIMANN, T.; HINZE, P.; SCHLENKER, E.; BAKIN, A.; MOFOR, A. C.; BEHRENDTS, A.; WAAG, A. **Electrical and structural characterisation of single ZnO nanorods**. *Microelectronic Engineering*, V. 85, p. 1248–1252, 2008.

WIMMER-TEUBENBACHER, R.; KRAINER, J.; LACKNER, E.; SOSADA-LUDWIKOWSKA, F.; ROHRACHER, K.; WACHMANN, E.; POULSEN, K.; NIEHAUS, J-S.; KÖCK, A. **CMOS Integrable CuO Nanowire Array Gas Sensors Enhanced by Au - Nanoparticles for Humidity Independent Gas Sensing**. *Materials Today: Proceedings*, V. 4, p. 7149–7154, 2017.

WÖLL, C. **The chemistry and physics of zinc oxide surfaces**. *Progress in surface science*. V. 82, p. 55-120, 2007.

VALDEZ, H. C. A.; JIMÉNEZ, G. G.; GRANADOS, S. G.; LEÓN, C. P. **Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃**. *Chemosphere*, V. 89, p. 1195–1201, 2012.

XIE, H.; WANG, J.; ITHISUPHALAP, K.; WU, G.; LI, Q. **Recent advances in Cu-based nanocomposite photocatalysts for CO₂ conversion to solar fuels**. *Journal of Energy Chemistry*, V. 26, p. 1039–1049, 2017.

XU, C. X.; WEI, A.; SUN, X. W.; DONG, Z. L. **Aligned ZnO nanorods synthesized by a simple hydrothermal reaction**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, V. 39, p. 1690-1693, 2006.

XU, L.; ZHOU, Y.; WU, Z.; ZHENG, G.; HE, J.; ZHOU, Y. **Improved photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO by coupling with CuO**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V. 106, p. 29–36, 2017.

YAHIAOUI, O.; AIZEL, L.; LOUNICI, H.; DROUCHE, N.; GOOSEN, M. F. A.; PAUSS, A.; MAMERI, N. **Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation.** *Desalination*, V. 270, 1–3, p. 84-89, 2011.

YAHYA, M. S.; OTURAN, N.; KACEMI, K. E.; KARBANE, M. E.; ARAVINDAKUMAR, C. T.; OTURAN, M. A. **Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products.** *Chemosphere*, V. 117, p. 447-454, 2014.

YAMABI, S.; IMAI, H. **Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions.** *Journal of Materials Chemistry*. V. 12, p. 3773-3778, 2002.

YAN, X.; TAY, B-K.; MIELE, P. **Field emission from ordered carbon nanotube-ZnO heterojunction arrays.** *Carbon*, V. 46, p. 753 –758, 2008.

YANG, P.; YAN, H.; MAO, S.; RUSSO, R.; JOHNSON, J.; SAYKALLY, R.; MORRIS, N.; PHAM, J.; HE, R.; CHOI, H. J. **Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties.** *Advanced Functional Materials*. V. 12 (5), p. 323-331, 2002.

YANG, S.; LI, W.; SUMIEN, N.; FORSTER, M.; SIMPKINS, J. W.; LIU, R. **Alternative mitochondrial electron transfer for the treatment of neurodegenerative diseases and cancers: Methylene blue connects the dots.** *Progress in Neurobiology*. V. 157, p. 273-291, 2017.

YI, G-C.; WANG, C.; PARK, W. I. **ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications.** *Semiconductor Science and Technology*, V. 20, p. S22–S34, 2005.

YIN, Y.; LI, X.; SHU, Y.; GUO, X.; ZHU, Y.; HUANG, X.; BAO, H.; XU, K. **Highly-reactive Al/CuO nanoenergetic materials with a tubular structure.** *Materials and Design*, V. 117, p. 104–110, 2017a.

YIN, Y.; LI, J.; WANG, Y.; WAN, J.; DU, X.; HU, X.; LIU, E.; FAN, J. **Constructing ZnSe and Au co-sensitized TiO₂ nanotube arrays for high-efficiency photoelectrocatalytic activities.** *Materials Research Bulletin*, V. 88, p. 33–40, 2017b.

YOU, D.; XU, C.; QIN, F.; ZHU, Z.; MANOHARI, G.; XU, W.; ZHAO, J.; LIU, W. **Interface control for pure ultraviolet electroluminescence from nano-ZnO-based heterojunction devices.** *Science Bulletin*, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.12.006>

YU, H.; YU, J.; LIU, S.; MANN, S. **Template-free Hydrothermal Synthesis of CuO/Cu₂O Composite Hollow Microspheres**. *Chemistry of Materials*, V. 19, p. 4327- 4334, 2007.

YU, X.; HAN, X.; ZHAO, Z.; ZHANG, J.; GUO, W.; PAN, C.; LI, A.; LIU, H.; WANG, Z. L. **Hierarchical TiO₂ nanowire/graphite fiber photoelectrocatalysis setup powered by a wind-driven nanogenerator: A highly efficient photoelectrocatalytic device entirely based on renewable energy**. *Nano Energy*, V. 11, p. 19–27, 2015.

YU, Y-Y.; CHIEN, W-C.; WANG, Y-J. **Copper oxide hole transport materials for heterojunction solar cell applications**. *Thin Solid Films*, V. 618, p. 134–140, 2016.

YUAN, R-M.; LI, H-J.; YIN, X-M.; LU, J-H.; ZHANG, L-L. **3D CuO nanosheet wrapped nanofilm grown on Cu foil for highperformance non-enzymatic glucose biosensor electrode**. *Talanta*, V. 174, p. 514–520, 2017.

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M. **Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration**. *Separation and Purification Technology*. V. 55, p. 117–124, 2007.

ZHANG, M.; YUAN, S.; WANG, Z.; ZHAO, Y.; SHI, L. **Photoelectrocatalytic properties of Cu²⁺-doped TiO₂ film under visible light**. *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 134– 135, p. 185– 192, 2013.

ZHANG, Q.; ZHANG, K.; XU, D.; YANG, G.; HUANG, H.; NIE, F.; LIU, C.; YANG, S. **CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications**. *Progress in Materials Science*, V. 60, p. 208–337, 2014.

ZHANG, Y.; HE, J.; SHI, R.; YANG, P. **Preparation and photo Fenton-like activities of high crystalline CuO fibers**. *Applied Surface Science*, V. 422, p. 1042–1051, 2017.

ZHENG, K.; XU, C. X.; ZHU, G. P.; LI, X.; LIU, P. J.; YANG, Y.; SUN, X. W. **Formation of tetrapod and multipod ZnO whiskers**. *Physica E*, V. 40, p. 2677–2681, 2008.

7 APÊNDICE

7.1 ACTINOMETRIA QUÍMICA

O fluxo de fótons da lâmpada de UVA utilizada nos experimentos de degradação foi determinado por actinometria química com ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (procedimento baseado em BRAUN et al., 1991).

O ferrioxalato é um actinômetro químico (substância química submetida a uma reação fotoquímica cujo rendimento quântico é conhecido) muito utilizado que quando irradiado decompõe-se conforme equações 24 e 25 (MONTALTI, et al., 2006).



A quantidade de íons ferrosos formados durante um período de irradiação é monitorada pela conversão para complexo colorido tris-fenantrolina (complexo tris(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$), medido espectrofotometricamente em $\lambda = 510 \text{ nm}$ (MONTALTI, et al., 2006).

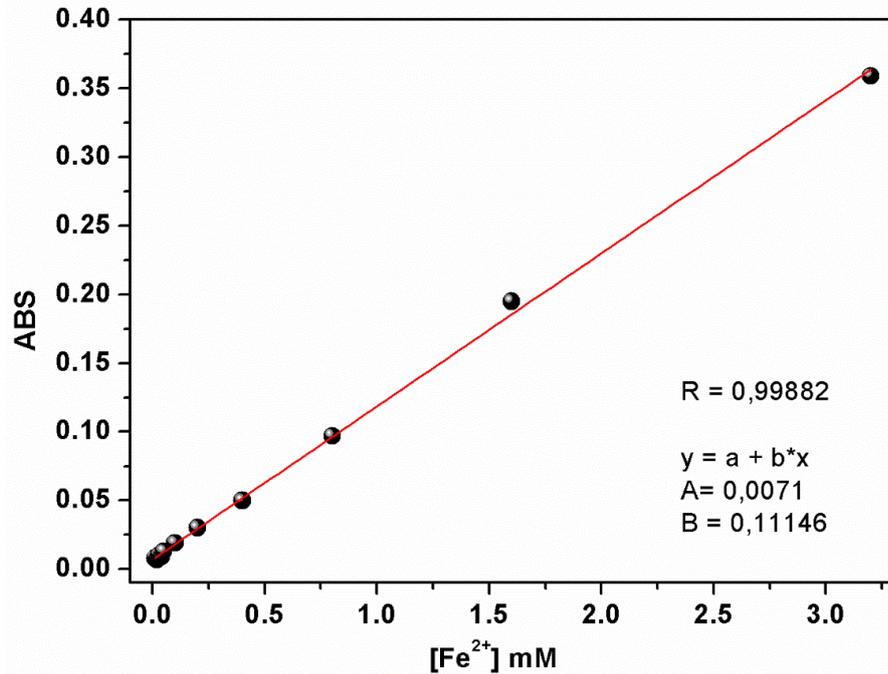
Preparou-se uma solução complexante contendo $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético, $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de fenantrolina. Diluiu-se a fenantrolina, sob agitação constante, em um becker contendo cerca de 100 mL de água deionizada e ácido acético (14,3 mL). Adicionou-se 3 gotas de HCl para auxiliar na dissolução. Após dissolvida a fenantrolina, transferiu-se o conteúdo do Becker para um balão volumétrico contendo o acetato de sódio (34 g) (adicionado a seco no balão) e então, avolumou-se a solução, mantendo o balão sob agitação até a completa dissolução do acetato de sódio. Todas as vidrarias foram encapadas com folhas de alumínio.

Para solução utilizada como actinômetro químico, preparou-se 350 mL (o mesmo volume utilizado durante os ensaios de degradação) de uma solução contendo $0,750 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico e $0,150 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato férrico.

O procedimento de actinometria foi realizado nas seguintes etapas: despejou-se a solução preparada com nitrato de ferro (III) no reator. Iluminou-se a solução durante 10 minutos, mantendo agitação constante e tendo como fonte de radiação uma lâmpada UV A 18W (lâmpada utilizada nos experimentos de degradação, a qual deseja-se determinar a taxa de incidência de fótons). Amostras foram coletadas (0,10 mL) nos intervalos de tempo de: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420, 480, 540 e 600 s. As alíquotas coletadas foram condicionadas em frascos contendo 10 mL da solução complexante, durante 1h no escuro (frascos envoltos em folhas de alumínio). Decorrida uma hora após a coleta, realizou-se a leitura do complexo formado (tris(1,10-fenantrolina)-Fe²⁺ ([Fe(fen)₃]²⁺)) em um espectrofotômetro em comprimento de onda de 510 nm.

Para que o cálculo da concentração de Fe²⁺ gerado durante o processo de actinometria fosse viável, realizou-se uma curva de calibração de Fe²⁺, através da preparação de diferentes concentrações (0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,6 e 3,2 mmol L⁻¹) de sulfato ferroso (preparadas em solução complexante). As soluções para a curva analítica também foram mantidas durante uma hora no escuro antes da leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 510 nm. A Figura 60 ilustra a curva analítica para determinação de [Fe²⁺] por espectrofotometria UV-Visível, $\lambda = 510$ nm.

Figura 60: Curva analítica para determinação de $[\text{Fe}^{2+}]$ por espectrofotometria UV-Visível, $\lambda = 510 \text{ nm}$.



Fonte: Próprio autor, 2018.

A potência radiante incidente no reator fotoquímico foi calculada a partir da Equação 26 (BRAUN et al., 1991):

$$L_{\text{incidente}} = \frac{(\Delta n_{\Delta c} / \Delta t)_{\text{exp}} N}{\sum \left[\frac{S_{e\lambda} (1 - 10^{-Ac,\lambda}) \Phi_{Ac,\lambda} T_{\lambda}}{E_{f,\lambda}} \right]} = \frac{(\Delta n_{\Delta c} / \Delta t)_{\text{exp}} N}{\sum \left[\frac{S_{e\lambda} (1 - 10^{-Ac,\lambda}) \Phi_{Ac,\lambda} T_{\lambda}}{hc / \lambda} \right]} \quad \text{Equação 26}$$

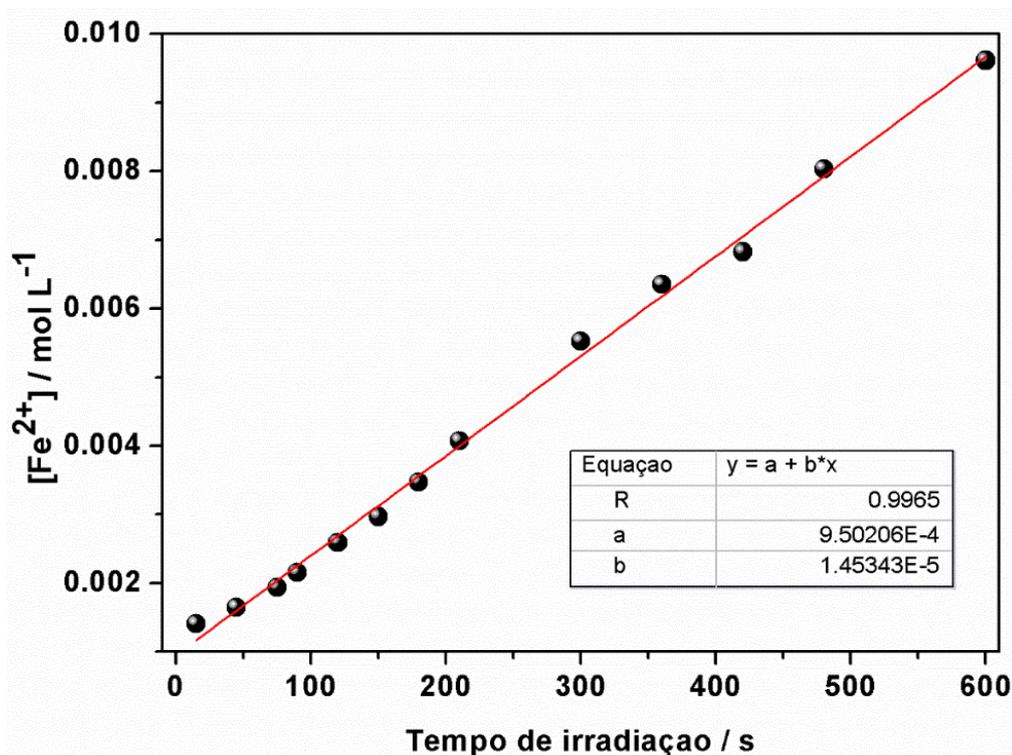
em que $S_{e\lambda}$, corresponde à potência radiante relativa da lâmpada para cada λ ; T_{λ} é a transmitância do material da parede do poço em que se insere a lâmpada; $E_{f,\lambda}$ é a energia de um fóton de λ (J fóton^{-1}), calculada pela Lei de Planck ($E_{f,\lambda} = hc / \lambda$), sendo h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$); c é a velocidade da luz ($3,0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) e N é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$).

Taxa de incidência de fótons é calculada por (BRAUN et al., 1991):

$$P_0 = \sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} T_{\lambda}}{E_{f,\lambda}} \right] L_{\text{incidente}} \quad \text{Equação 27}$$

Sendo assim, a taxa de incidência de fótons calculada com base na Figura 61, foi de: $P_0 = 4.9516 \times 10^{18}$ fótons s^{-1} .

Figura 61: Taxa de formação de Fe(II) produzido pela fotólise (lâmpada UVA 18W) de uma solução de ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor, 2018.

7.2 ESPECTROS DE EMISSÃO LÂMPADA UVA e VAPOR DE Hg

Dependendo do tipo de lâmpada utilizada para irradiação do sistema de fotocatalise, a degradação do composto orgânico pode ser favorecida ou prejudicada. Isto porque, cada fonte de luz emite em um comprimento de onda diferente e cada material utilizado como catalisador possui *band gap* característico que dependendo da fonte de luz aplicada, não será ativado, ou seja, a fonte de luz pode emitir em comprimento de onda cuja energia que não será capaz de sobrepor o *band gap* do catalisador para dar início ao processo de fotocatalise (CHONG, et al., 2010). Sendo assim, a escolha lâmpada que servirá como fonte de radiação é importante para a eficiência do processo. A Tabela 6 mostra o caso do TiO_2 , que dependendo da fase cristalina em que se encontra pode ser ativado em comprimentos de ondas diferentes.

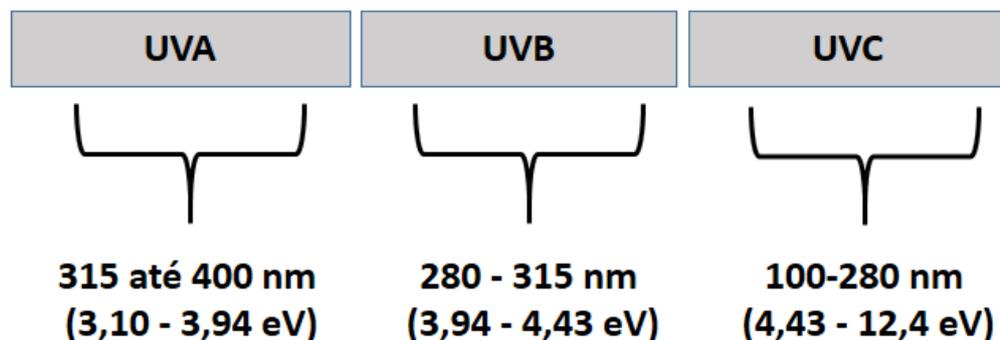
Tabela 6: Fases cristalinas do TiO₂ P-25 Degussa e comprimentos de onda onde pode ser ativado.

Fase cristalina do TiO ₂	Energia de <i>band gap</i>	Comprimento de onda (λ) onde pode ser ativado
Anatase	3,2 Ev	< 380 nm
Rutilo	~3,02 Ev	até 400 nm

Fonte: Baseado em CHONG, et al., 2010.

A Figura 62 mostra o espectro eletromagnético para radiação UV, suas respectivas faixas de comprimento de onda de emissão e energias de *band gap*.

Figura 62: Espectro eletromagnético para radiação UV.



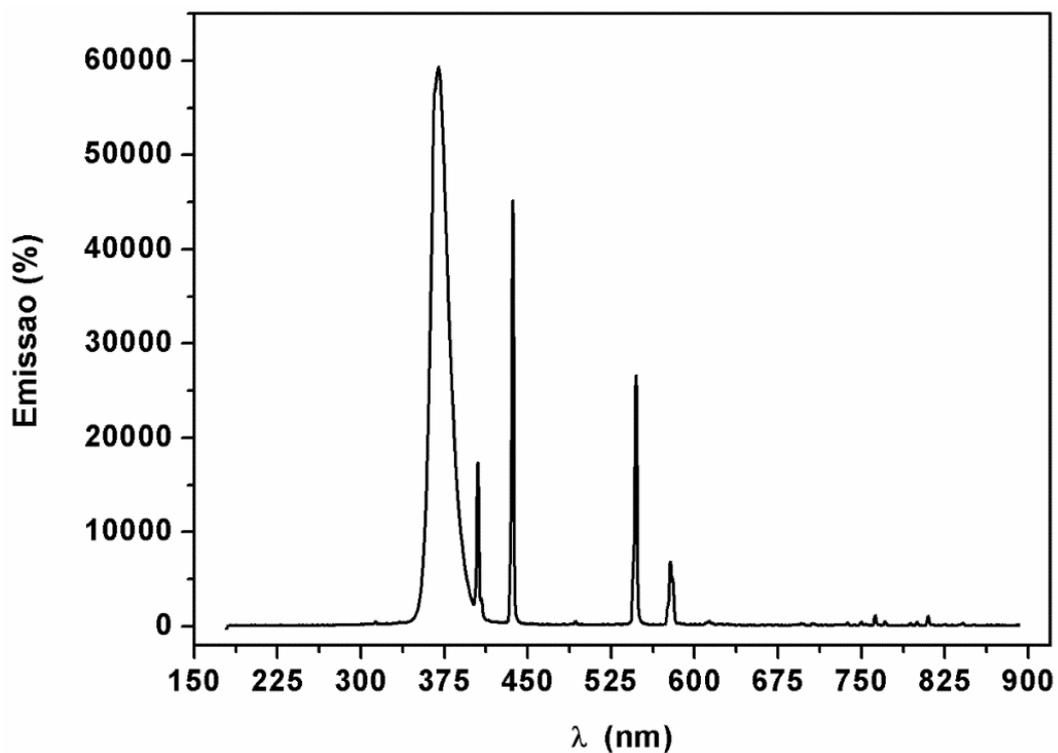
Fonte: Baseado em CHONG, et al., 2010.

Para obtenção do espectro de emissão das lâmpadas de UVA 18 W e vapor de Hg de 125 W, utilizou-se um espectrômetro Ocean Optics, USB 4000, com detector de CCD, atuando em uma faixa de 346-1047 nm, conectado a um computador. O espectro foi gerado com o auxílio do software Ocean Optics SpectrSuite e medido sem a presença dos tubos utilizados para a inserção das lâmpadas dentro do sistema de degradação.

O espectro de emissão obtido para lâmpada UVA utilizada como fonte de radiação nas degradações fotoeletrocatalíticas mostra uma região de emissão mais

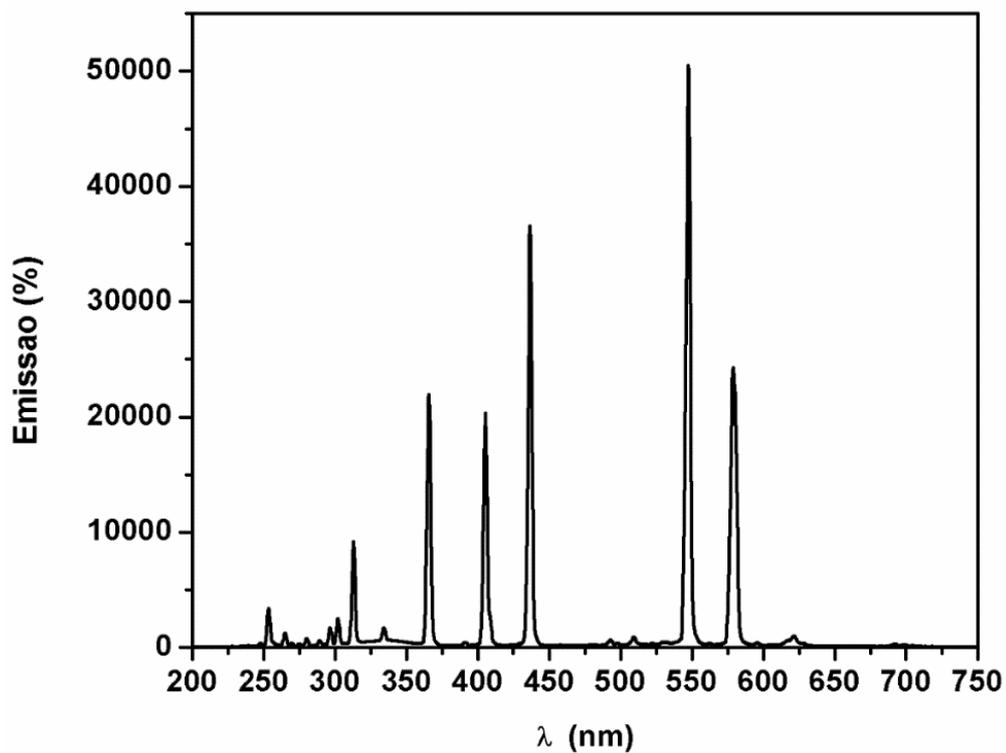
intensa entre 350-400 nm (Figura 63). A Figura 64 ilustra o espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de Hg de 125 W.

Figura 63: Espectro de emissão lâmpada UVA 18W.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 64: Espectro de emissão lâmpada Hg 125 W.



Fonte: Espectro medido no departamento de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul pela doutoranda Débora Antônio da Silva.