

Solução Simplificada e Eficiente para Fotoeletrocatalise: Degradação de Alaranjado de Metila Utilizando TiO_2 e Fonte de Tensão Regulável

Daiane Marques de Oliveira^{1*}, Fernando Alves da Silva², Marcos de Souza¹, Mara Heloisa Neves Olsen Scalante¹

1Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, CEP: 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

2Coordenação de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Rua Marçílio Dias, 635, CEP: 86812-460, Apucarana, Paraná, Brasil.

Email autor correspondente: dmoliveira2@uem.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A contaminação de águas por corantes industriais representa um desafio significativo para o tratamento de efluentes devido à estabilidade química desses compostos. Entre as tecnologias avançadas para degradação de poluentes, a fotoeletrodegradação com dióxido de titânio (TiO_2) se destaca por sua eficiência na remoção de corantes. Este trabalho propõe o uso de um sistema fotoeletrocatalítico simples, adaptado com fonte regulável para aplicação de potencial constante, visando investigar a degradação do corante alaranjado de metila (ALM). Os resultados demonstraram que a FEC promoveu maior descoloração do ALM em comparação com a fotocatalise, fotólise e adsorção isoladas, evidenciando a importância do potencial elétrico aplicado na separação de cargas e aumento da eficiência do processo. Sendo assim a adaptação do sistema com fonte de tensão regulável mostrou-se viável para a aplicação de potencial constante na fotoeletrodegradação do corante.

Palavras-chave: fotoeletrodegradação, dióxido de titânio, alaranjado de metila.

ABSTRACT - The contamination of water by industrial dyes represents a significant challenge for effluent treatment due to the chemical stability of these compounds. Among the advanced technologies for pollutant degradation, photoelectrocatalytic degradation with titanium dioxide (TiO_2) stands out for its efficiency in dye removal. This work proposes the use of a simple photoelectrocatalytic system, adapted with a controllable source for the application of constant potential, aiming to investigate the degradation of the dye methyl orange (ALM). The results demonstrated that the FEC promoted greater discoloration of ALM compared to photocatalysis, photolysis, and adsorption in isolation, evidencing the importance of the applied electric potential in charge separation and increased process efficiency. Thus, the adaptation of the system with a controllable voltage source proved to be viable for the application of constant potential in the photoelectrocatalytic degradation of the dye.

Keywords: photoelectrodegradation, titanium dioxide, methyl orange.

Introdução

A poluição da água, intensificada pelo rápido crescimento econômico global, configura-se como um dos principais desafios ambientais da atualidade. A presença de contaminantes como substâncias orgânicas e metais pesados representa uma séria ameaça à saúde humana e ao equilíbrio dos ecossistemas. O descarte inadequado de efluentes domésticos e industriais agrava ainda maior esse cenário, e os métodos convencionais de tratamento, como adsorção, floculação e coagulação, apenas geram um novo resíduo a ser tratado (1).

A fim de aprimorar a qualidade da água obtida por esses processos, diferentes Processos Oxidativos Avançados (POA) são estudados para a degradação definitiva de contaminantes recalcitrantes, caracterizados por alta estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade. Dentre os POAs mais investigados, a fotocatalise heterogênea (FCH) destaca-se por sua alta eficiência. Contudo, seu

desempenho pode ser limitado pela rápida recombinação dos pares elétron-lacuna fotoinduzidos e pela separação de cargas nem sempre otimizada, o que resulta em uma menor disponibilidade de espécies reativas para a efetiva degradação dos poluentes (2).

Nesse contexto, a fotoeletrocatalise (FEC) emerge como uma técnica promissora, integrando os princípios da FCH e da eletroquímica para a degradação de compostos orgânicos (3). A aplicação de um potencial elétrico externo em sistemas fotoeletrocatalíticos promove a otimização da separação e do transporte das cargas fotoinduzidas no semicondutor catalisador, minimizando a recombinação elétron-lacuna e, consequentemente, elevando a eficiência do processo de degradação.

Tradicionalmente, a operação de sistemas eletroquímicos para a aplicação de potenciais constantes demanda a utilização de fontes de alimentação especializadas e controladas, como um potenciostato (4). Em contrapartida,

o presente trabalho explora a viabilidade da fotoeletrodegradação do corante alaranjado de metila (ALM) mediante um sistema que consiste no emprego de uma fonte de tensão regulável para a aplicação do potencial constante, com objetivando avaliar a eficiência desta configuração simplificada, utilizando dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador sob potencial constante.

Experimental

Preparação do fotoeletrocatalisador

A metodologia de produção do eletrodo de trabalho foi adaptada de (5), onde em um béquer, foi adicionado 16 mL de etanol e em seguida 1 mL de acetilacetona. Sendo mantido sob agitação por 20 min, e posteriormente adicionado lentamente e sob agitação constante, 3,5 mL de butóxido de titânio IV (97%), $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Após esse período a solução foi agitada por mais 1 h. Em seguida, adicionou-se 1 mg de TiO_2 (P25). Agitou-se por mais 2 h em refluxo a 80 °C. Ao atingir a temperatura ambiente, a solução torna-se viscosa e ela está pronta para o procedimento de revestimento.

Revestimento do suporte

O material do suporte utilizado como eletrodo de trabalho (ET) foi uma malha de aço inoxidável 314 (4 cm x 5 cm), que fora previamente preparada para a deposição.

As amostras de suporte foram inicialmente submetidas ao desgaste manual com lixas de grão 120 e 320. Após o trabalho com as lixas, elas foram lavadas em ultrassom por 30 min, com um banho de solução de razão igual de álcool etílico, detergente e água deionizada; após enxague, foram levados a estufa a 70 °C.

Com o suporte limpo, a imobilização foi realizada por wash-coating (6). Para isso, o suporte foi imerso nas soluções pré-preparadas, deixando 10 min em solução e após a imersão elas foram levadas à estufa a 70 °C por 30min, este procedimento se repetiu por três vezes e posteriormente elas foram mantidas na mesma estufa por 36 h, para garantir a aderência do material no suporte (7).

Caracterização físico-química do fotoeletrocatalisador

Foram realizadas espectroscopia de fotoacústica (PAS), Microscopia Eletrônica de Varredura com a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS), Espectroscopia Micro-Raman (Raman) a fim de confirmar a aderência da TiO_2 no suporte.

Para facilitar a identificação das amostras revestidas, elas foram chamadas de WE-Ti e WE-TiTi, sendo respectivamente eletrodo de trabalho revestida com a solução precursora e eletrodo de trabalho com a solução precursora mais P25, adicionalmente o PAS foi realizado com a soluções secas do revestimento, chamada de DS-Ti e DS-TiTi, do mesmo modo do eletrodo.

Reação de fotoeletrocatalise

Neste trabalho, o eletrólito de suporte utilizado consistiu em uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, preparada em água ultrapura obtida do sistema Milli-Q. O sistema reacional empregado consistiu em uma célula eletroquímica contendo um reator de vidro borossilicato de 350 mL, vedado por uma tampa com quatro orifícios. Três destes destinados à inserção dos eletrodos – contraeletrodo, eletrodo de referência e eletrodo de trabalho – e o orifício central abrigou uma lâmpada UVA de 7 W (Ostram), conforme ilustrado na Figura 1.

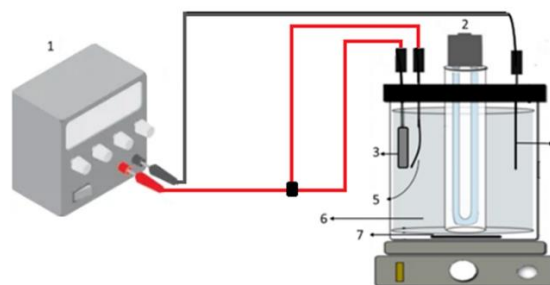


Figura 1. Representação do módulo de reação de fotoeletrocatalise.

Legenda: 1 – fonte regulável, 2 - lâmpada UVA, 3 - eletrodo de trabalho, 4 - contra eletrodo, 5 - eletrodo de referência, 6 - solução com ALM e 7 agitador magnético. Fonte: A autora.

Em cada experimento, utilizou-se um volume de 325 mL da solução de alaranjado de metila (ALM) na concentração de 10 mg L^{-1} em eletrólito. A diferença de potencial elétrico aplicada entre os eletrodos foi determinada a partir da testes de descoloração do corante. A manutenção de um potencial fixo, crucial para a separação de cargas, foi assegurada por uma fonte de tensão regulável (FTDR-3005/Hayonik, 12-30 V/5 A).

Ainda foram realizados processos de adsorção, fotocatalise e fotólise com o objetivo de confirmar a eficiência da fotoeletrocatalise em comparação com as outras metodologias. Cada reação teve duração de 210 minutos, com coleta de alíquotas de 3 mL a cada 30 minutos para análise da descoloração do ALM.

Resultados e Discussão

Caracterização físico-química do fotoeletrocatalisador

Com as imagens de MEV, observa-se que visualmente não existe diferença da tela revestida ou limpa (Figura 2 a e c), sendo assim não foi possível detectar se há revestimento na tela. Já pela Figura 2 d) do EDS observa-se que existem picos de titânio, além do ouro da metalização, porém o maior pico encontrado foi o de ferro, o que pode-se afirmar que existe um revestimento na tela, porém ele é fino.

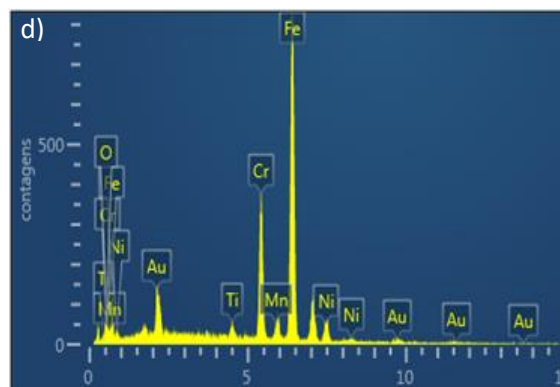
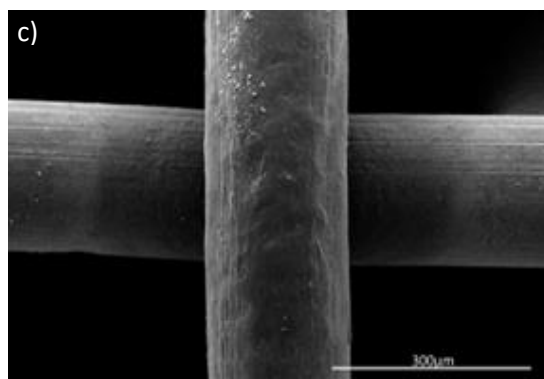
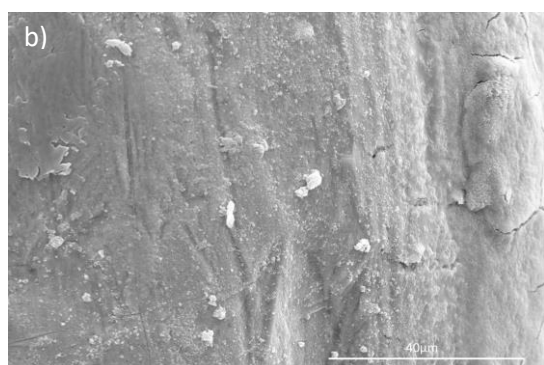
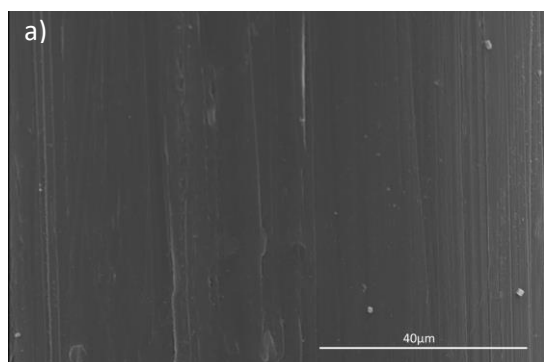


Figura 2. Imagem de MEV de a) Tela limpa com ampliação de 4.000x, b) WE-TiTi- ampliação de 4000X, b) WE-TiTi ampliação de 500x e d) EDS da imagem b).

Na Figura 3, tem-se os espectros Raman da tela revestida (WE-TiTi) comparado ao espectro do pó inicial somente com butóxido de titânio (DS-Ti) e o P25. Observa-se que existem semelhanças entre os espectros e ainda maior semelhança entre WE-TiTi e P25, confirmando a presença de óxido de titânio na amostra (P25).

As bandas características do anatase TiO_2 podem ser observadas em torno de 146, 398, 521 e 643 cm^{-1} correspondendo aos grupos vibracionais E_g , B_{1g} , A_{1g+} e E_g do semiconductor de óxido metálico, respectivamente. O espectro ainda mostra os picos de assinatura de TiO_2 que estão presentes no espectro do material original (8).

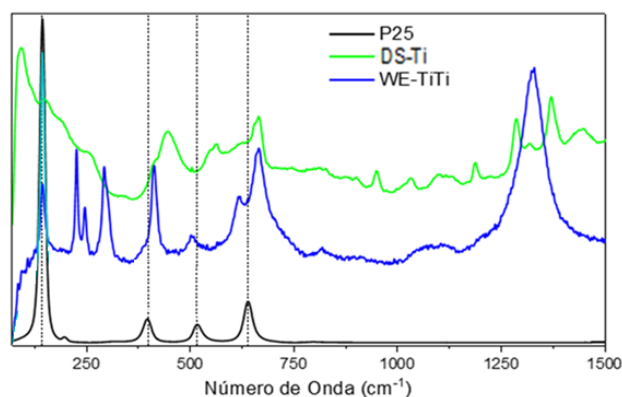


Figura 3. Espectros de Micro-Raman para os precursores de titânio até o eletrodo WE-TiTi.

A partir dos espectros de PAS apresentados (Figura 4), foram construídos os gráficos para a obtenção da energia de *band-gap* (E_{bg}) dos catalisadores, e foi possível apenas determinar o valor de E_{bg} para DS-TiTi que foi de 2,3 eV. Para a amostra DS-Ti, não foi possível determinar a E_{bg} devido a falta do ponto de inflexão no gráfico após tratamento dos dados, já para o P25, o resultado obtido foi de 3,2 eV, resultado coincidente com a literatura (9).

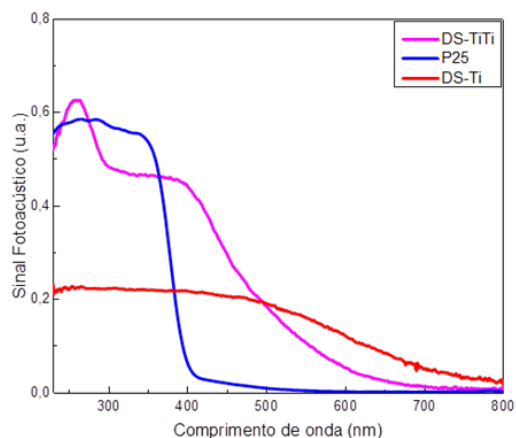


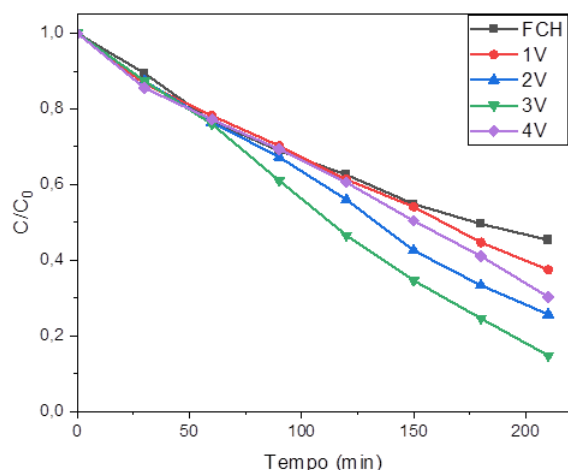
Figura 4. Espectro de absorção fotoacústica UV-Vis da solução precursora (DS-Ti), P25 e Solução de revestimento (DS-TiTi)

Assim, pode-se confirmar pelas caracterizações físico-químicas que existe um revestimento na superfície do suporte e que ele é formado por dióxido de titânio, tendo assim a possibilidade de ser utilizado para degradação de contaminantes emergentes por técnicas de POA.

Reação de fotoeletrocatalise

Os testes de descoloração na FEC foram realizados utilizando ALM (Figura 5) que apresenta também os resultados da FCH aplicado sobre a solução de corante, em termo de absorbância ao longo do tempo, considerando diferentes potenciais externos aplicados.

Figura 5. Comparação de C/C_0 entre FCH e FEC com a aplicação de diferentes potenciais



Já a Tabela 1 apresenta a variação da razão C/C_0 da descoloração de ALM ao longo de 210 minutos para os processos de adsorção (ADS), fotólise (FT), fotocatalise heterogênea (FCH) e fotoeletrocatalise (FEC). A adsorção apresentou remoção de apenas 3,17%, enquanto a fotólise resultou em 9,59%, indicando que esses processos, isoladamente, têm efeito limitado sobre a degradação do corante. A FCH demonstrou melhor desempenho, atingindo 54,66% de descoloração ao final do experimento, evidenciando a atuação do TiO_2 como fotocatalisador sob luz UVA (10). Contudo, o maior rendimento foi observado para o processo de FEC com aplicação de 3V, que alcançou 85,26% de degradação do ALM. Esses dados evidenciam que a aplicação de um potencial elétrico constante ao sistema fotocatalítico intensifica significativamente a eficiência do processo, favorecendo a separação dos pares elétron-lacuna e aumentando a geração de espécies oxidantes responsáveis pela degradação do contaminante (11).

Tabela 1. Resultados da descoloração de ALM por Adsorção (ADS), fotólise (FT), fotocatalise heterogênea (FCH) e fotoeletrocatalise (FHC).

Tempo (min)	ADS (C/C_0)	FT (C/C_0)	FCH (C/C_0)	FEC (3V) (C/C_0)
0	1	1	1	1
30	0,98611	0,97563	0,89407	0,87384
60	0,98611	0,95132	0,78765	0,76013
90	0,97222	0,93986	0,68919	0,61047
120	0,97222	0,92981	0,6256	0,46556
150	0,97222	0,91835	0,54839	0,34602
180	0,96833	0,90801	0,49564	0,24586
210	0,96833	0,9041	0,45336	0,14734

Ainda pode-se calcular a constante cinética nos processos (Tabela 2), para a FEC utilizando 3V o valor encontrado foi de $0,00888 \text{ min}^{-1}$, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,957. O valor obtido para k indica que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, o que é comum em processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica, especialmente quando o contaminante está em baixa concentração (12).

Tabela 2. Constante Cinética (k) das reações de descoloração de ALM por Adsorção (ADS), fotólise (FT), fotocatalise heterogênea (FCH) e fotoeletrocatalise (FHC).

Processo	Constante Cinética (k) (min^{-1})	R^2
ADS	0,000142	0,820
FT	0,000478	0,952
FCH	0,003837	0,998
FEC	0,008880	0,957

O elevado valor da constante cinética em comparação com outros processos (como FT e FCH) evidencia que a aplicação de um potencial constante no sistema fotoeletrocatalítico promove uma maior eficiência na degradação do corante e reforça que os dados experimentais se ajustam bem ao modelo cinético proposto, confirmando que a degradação do ALM no processo FEC ocorre de maneira consistente e previsível ao longo do tempo (13). Portanto, a aplicação de um potencial constante no sistema fotoeletrocatalítico se mostra vantajosa para aumentar a taxa

de degradação de compostos recalcitrantes em soluções aquosas, mesmo utilizando um sistema adaptado, destacando o potencial da FEC como uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais.

Conclusões

O uso do sistema fotoeletrodegradação com eletrodo de trabalho revestido com TiO_2 e fonte simples para aplicação de potencial constante demonstrou eficiência na degradação do corante alaranjado de metila. A combinação de processos fotoquímicos e eletroquímicos proporcionou um avanço significativo na remoção do poluente, superando os métodos tradicionais de fotólise e fotocatálise. Além disso, a adaptação de uma fonte regulável no sistema mostrou ser uma alternativa prática e viável para manter o potencial constante durante a reação. Dessa forma, a técnica apresenta-se promissora para aplicações no tratamento de águas residuais contendo corantes industriais, contribuindo significativamente para a mitigação dos impactos ambientais.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

Referências

1. A. Saravanan; P. S. Kumar; S. Jeevanantham; S. Karishma; B. Tajsabreen, *Chemosphere*, **2021**, 282, 131111.
2. R. Munter, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **2021**, 50, 59–80.
3. M. Coha; G. Farinelli; A. Tiraferri; M. Minella; D. Vione, *Chem. Eng. J.*, **2021**, 405, 126935.
4. T. Tomaz; C. R. Costa; M. L. S. Vasconcellos; R. Pedicini; J. Ribeiro, *Nanomaterials*, **2022**, 12(23), 4301.
5. F. J. Mancilla; C. A. Martínez-Huitle; E. Brillas, *RSC Adv.*, **2016**, 6(52), 46668–46677.
6. T. A. Nijhuis; F. Kapteijn; J. A. Moulijn; A. H. van der Schaaf; P. Stankiewicz, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2021**, 43(4), 345–380.
7. A. P. P. Da Rosa; J. J. de Souza; V. J. P. Vilar; A. N. de Freitas; M. A. S. Ribeiro, *Sci. Total Environ.*, **2019**, 651, 2845–2856.
8. S. Wahyuningsih; C. Purnawan; T. Saraswati; E. Pramono; A. Ramelan; S. Pramono; A. Wisnugroho, *J. Environ. Prot.*, **2024**, 5(17), 1630–1640.
9. Y. Song; M. V. B. Zanoni, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, **2018**, 10, 1–7.
10. S. Sagadevan; I. Fatimah; T. C. Egbosiuba; S. F. Alshahateet; J. A. Lett; G. K. Weldegebrieal; M.-V. Le; M. R. Johan, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **2022**, 17(2), 430–450.
11. E. Brillas; S. Garcia-Segura, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2023**, 11(3), 109635.
12. J. Yang; C. Chen; H. Ji; W. Ma; J. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **2019**, 109(46), 21900–21907.
13. N. Philippidis; E. Pavlidou; S. Sotiropoulos; P. Kokkinos; D. Mantzavinos; I. Poullos, *Catalysts*, **2023**, 13(8), 1189.