

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**FILMES COM HETEROJUNÇÃO DE Fe_2O_3 E WO_3 :
EFEITO RELATIVO DAS POSIÇÕES DAS BORDAS
DAS BANDAS DE CONDUÇÃO NA FOTOCORRENTE
E DEGRADAÇÃO DE RhB SOB IRRADIAÇÃO
POLICROMÁTICA**

GILSON DOS SANTOS COSTA

ORIENTADOR: PROF. DR. REGINALDO DA SILVA SANTOS

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. LAÉCIO SANTOS CAVALCANTE

Teresina – PI

2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**FILMES COM HETEROJUNÇÃO DE Fe_2O_3 E WO_3 :
EFEITO RELATIVO DAS POSIÇÕES DAS BORDAS
DAS BANDAS DE CONDUÇÃO NA FOTOCORRENTE
E DEGRADAÇÃO DE RhB SOB IRRADIAÇÃO
POLICROMÁTICA**

GILSON DOS SANTOS COSTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos

Teresina – PI

2018

**FILMES COM HETEROJUNÇÃO DE Fe_2O_3 E WO_3 : EFEITO
RELATIVO DAS POSIÇÕES DAS BORDAS DAS BANDAS DE
CONDUÇÃO NA FOTOCORRENTE E DEGRADAÇÃO DE RhB SOB
IRRADIAÇÃO POLICROMÁTICA**

GILSON DOS SANTOS COSTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Aprovado em 20 de Abril de 2018.

Membros da Banca:

Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos
(Presidente da Banca – UESPI)

Prof(a). Dr. Roberto Alves de Sousa Luz
(Membro Titular – UESPI/UFPI)

Prof(a). Dr. Welter Cantanhede da Silva
(Membro Titular – UFPI)

Prof(a). Dr(a). Laécio Santos Cavalcante
(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2018

Dedicatória

*Aos meus filhos Miguel Vitor (in memoriam) e Maria Francisca por serem um milagre
de Deus na minha vida.*

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus pela criação da matéria e a ciência pela busca de sua compreensão.
- ❖ A minha esposa Joana pelo companheirismo e paciência que teve nos momentos de aflição e alegria e por ter dado a graça de ser pai de Miguel (*in memoriam*) e Maria Francisca.
- ❖ A minha meus pais (Sr. Antonio José e Dona Maria José Costa), minhas irmãs e sobrinhos pelo apoio e as palavras de confiança que me foram dadas. Em especial, a minha irmã Maria Joseíta com quem tive a oportunidade de fazer juntamente a graduação e cursar a Pós-Graduação (mestrado) em química ambas nesta Instituição de Ensino Superior.
- ❖ Ao meu orientador Prof^o. Dr. Reginaldo da Silva Santos pela orientação, ensinamento, compreensão, amizade e paciência que teve comigo.
- ❖ A Universidade Estadual do Piauí –UESPI pela abertura deste curso de Pós-Graduação e todo Grupo de Estudo em Energia Renováveis & Tecnologias em Catálises (GrEEn&Tec).
- ❖ Aos professores do programa PPGQ pelos conhecimentos repassados durante este curso, em especial, ao meu co-orientador Prof^o. Dr. Laécio Santos Cavalcante pela parceria e atenção.
- ❖ Aos amigos de laboratório GERATEC que dividiram as angústias, as dúvidas e as alegrias. Em especial, a João Cruz, Aline Brandão, Maciel, Afra, Taisa, Tadeu, Willames e Ismagno (mestrandos) e Antonio Rafael (IC) que foram grandes parceiros no conhecimento compartilhado.
- ❖ A Universidade Federal do Piauí – UFPI em especial aos técnicos do LIMAV Luciano e Edgar pela realização das análises de DRX e MEV-FEG, respectivamente.
- ❖ Aos amigos das escolas: “U.E.Raimundo Pessoa e U.E. Dr. Noronha Filho em Monsenhor Gil” e todas as pessoas que me ajudaram indiretamente para finalização deste trabalho.

Epígrafe

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.”

(Dalai Lama)

RESUMO

COSTA, G.S. Filmes com heterojunção de Fe₂O₃ e WO₃: efeito relativo das posições das bordas das bandas de condução na fotocorrente e degradação de RhB sob irradiação policromática. 2018. 71p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Na busca por processos eficientes e de baixo custo para tratamento de água contaminada muitos métodos têm sido investigado na literatura. Entre eles, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) utilizando óxidos semicondutores em suspensão ou imobilizados na forma de filmes vêm ganhando grande atenção devido a eficácia na degradação de vários poluentes. Nesta dissertação, foram produzidos fotoanodos com heterojunção de filmes de Fe₂O₃ preparados pelo método hidrotermal, tratados termicamente em autoclave a 120 °C por 1 h, modificados com WO₃ pelo produzidos pelo método *drop-casting* e levados a tratamento térmico (500°C/ 2h) em cada deposição. Os fotoanodos preparados sobre substrato condutor em duas configurações diferentes (FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃) foram utilizados com focos para remoção do corante rodamina B (RhB). As análises de difração de raios X (DRX) associada ao refinamento de Rietveld mostraram que os filmes com heterojunção possuem a estrutura trigonal correspondente a α -Fe₂O₃ (hematita) e estrutura monoclinica do γ -WO₃, os filmes também apresentaram a fase Fe:SnO₂. O estudo morfológico feito por MEV-FEG revelaram que os filmes são formados por estrutura de nanobastões e espessura variando entre 670 a 1250nm. A caracterização óptica dos filmes mostrou um intervalo de energia de banda proibida (E_{BG} “*band gap energy*”) estimado pelo método TAUC correspondente a região do visível. As propriedades fotoeletroquímicas foram investigadas em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ na ausência de luz e sob irradiação policromática. Os dados de varredura linear foram utilizados juntamente com a equação Bultler-Gärtner para estimar as posições das bordas de condução (BC) dos filmes. Os fotoanodos exibiram comportamento fotoeletroquímico de semicondutor do tipo-*n*, quando irradiados. Os filmes modificados obtiveram um valor densidade de fotocorrente anódica de aproximadamente 3 a 5 vezes superior ao filme de Fe₂O₃ (~3,0 μ A cm⁻²) em 0,7 V (*vs.* Ag/AgCl). Em comparação ao filme de Fe₂O₃ foi observado um aumento da fotocorrente nos filmes heteroestruturados. Esse aumento foi atribuído ao efeito sinérgico do WO₃ na heterojunção. Os filmes foram usados como catalisadores na degradação de 5,0 μ mol L⁻¹ do corante Rodamina B (RhB) em solução aquosa nas configurações de fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente-assistida (FHE). Após 3h de irradiação, o filme de FTO|WO₃|Fe₂O₃ na configuração FHE apresentou uma melhor atividade catalítica na degradação da RhB em (~29%). Os resultados demonstram que a aplicação do potencial nos eletrodos minimiza a recombinação dos portadores de carga fotogeradas, aumenta a fotocorrente e atividade fotocatalítica. Além disso, filme com heterojunção de FTO|WO₃|Fe₂O₃ apresenta melhor configuração e pode ser utilizados em fotocatalise em outros processos envolvendo conversão de energia solar.

Palavras-chave: Heterojunção, Fotoanodo, Densidade de fotocorrente, Fotodegradação, Rodamina B.

ABSTRACT

COSTA, G.S. Heterojunction Fe₂O₃ and WO₃ films: relative effect of the conduction bands edge positions on the photocurrent and degradation of RhB under polychromatic irradiation. 2018. 71p. Dissertation (Master in Chemistry) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina

In the search for efficient and low cost processes for wastewater treatment many methods have been investigated in the literature. Among them, the Advanced Oxidative Processes (AOPs) using semiconductor oxides in suspension or immobilized in the form of films has been receiving great attention due to efficiency in the degradation of several pollutants. In this work dissertation, photoanodes were fabricated with the heterojunction of Fe₂O₃ films by hydrothermal method, heat-treated in an autoclave at 120 °C for 1 h, modified with WO₃ by the drop-casting method and taken to thermal treatment (500 ° C for 2 h) in each deposition. The photoanodes were prepared on conducting substrate in two different configurations (FTO|Fe₂O₃|WO₃ and FTO|WO₃|Fe₂O₃) were used with photo catalysts for removal of Rhodamine B (RhB) dye. X-ray diffraction (XRD) analyzes associated with the Rietveld refinement shown that the heterojunction films have a trigonal structure corresponding to α -Fe₂O₃ (hematite) and a monoclinic structure to γ -WO₃, also presented Fe:SnO₂ phase. The morphological study by FEG-SEM revealed that the films are formed by structure of nanorods and thickness ranging from 670 to 1250 nm. The optical characterization of the films showed a band gap energy (E_{BG}) estimated by the TAUC method corresponding to the region of the visible. Photoelectrochemical properties were investigated in aqueous solution 0.1 mol L⁻¹ of Na₂SO₄ in the absence of light and under polychromatic irradiation. Linear sweep voltammograms data were used with Bultler-Gärtner equation to estimated the conduction band (CB) edge position of the films. The photoanodes exhibited photoelectrochemical behavior of n-type semiconductors when irradiated. The modified films obtained an anodic photocurrent density values about 3.0 to 5.0 times higher than the Fe₂O₃ film (~3.0 μ A cm⁻²) in 0.7 V (vs. Ag / AgCl). In comparison to the Fe₂O₃ film an increase of the photocurrent was observed in the heterostructured films. This increase was attributed to the synergistic effect of WO₃ on heterojunction. From this study, films were used as photocatalysts in the degradation of 5.0 μ mol L⁻¹ Rhodamine B (RhB) dye aqueous solution in the configuration of heterogeneous photocatalysis (HP) and heterogeneous photocatalysis electrochemically assisted photocatalysis (EHP). After 3h of irradiation, FTO|WO₃|Fe₂O₃ film in the EHP configuration showed better photocatalytic activity in the degradation of the RhB (~29%). The results demonstrated that the application of the potential bias in electrodes FTO|WO₃|Fe₂O₃ heterojunction minimizes recombination of the photogenerated charge carriers and increase the photocatalytic activity. However, FTO|WO₃|Fe₂O₃ heterojunction films show great configuration and can be used in photocatalysis and another solar energy conversion process.

Keywords: Heterojunction, Photoanode, Photocurrent density, Photodegradation, Rhodamine B.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Fórmula estrutural da Rodamina B.....	19
Figura 2.2. Estação de tratamento de água (ETA) do tipo convencional.....	21
Figura 2.3. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida.....	22
Figura 2.4. Mecanismo de sistema FHE utilizando um fotocatalisador fotoanodo.....	24
Figura 2.5. Modelo representativo de equilíbrio entre a interface do eletrodo/eletrólito em condição de banda plana e encurvamento das bandas para cima em semiconductor tipo- <i>n</i> (fotoanodo) e para baixo em semiconductor tipo- <i>p</i> (fotocatodo).....	25
Figura 2.6. Níveis de energia das bordas de condução (vermelho) e valência (verde) de vários semicondutores em eletrólito aquoso com pH=1.....	26
Figura 3.1. Processo esquemático de fabricação do filme de Fe ₂ O ₃	30
Figura 3.2. (a) Processo esquemático de fabricação do filme de WO ₃ pelo método <i>drop casting</i> . (b) Imagens do substrato FTO e das amostras dos filmes produzidos pelos métodos hidrotérmico e <i>drop casting</i>	32
Figura 4.1. Padrões DRX dos filmes (a) FTO, (b) FTO Fe ₂ O ₃ , (c) FTO Fe ₂ O ₃ WO ₃ e (d) FTO WO ₃ Fe ₂ O ₃ comparadas as linhas em vertical representa os planos da fase pura α-Fe ₂ O ₃ ICSD No. 164008 (vermelho), da fase γ-WO ₃ com o ICSD No. 17003 (azul) e o cartão ICSD No. 193144 (verde-oliva) para Fe:SnO ₂	36
Figura 4.2. (a) Gráfico de refinamento quantitativo Rietveld do cristal Fe ₂ O ₃ tratados termicamente a 500°C por 2h, (b) Porcentagem em massa (m%) das fases encontradas no pó de Fe ₂ O ₃ nas fases alfa e gama e também do precursor β-FeOOH.....	37
Figura 4.3. Gráfico de refinamento Rietveld do cristal WO ₃ tratados termicamente a 500°C por 2h	40
Figura 4.4. Imagem MEV-FEG da superfície e seção transversal (<i>cross section</i>) dos filmes de; (a,d) FTO Fe ₂ O ₃ , (b,e) FTO Fe ₂ O ₃ WO ₃ e (c,f) FTO WO ₃ Fe ₂ O ₃ <i>Inset</i> (a-c) imagem em baixa magnificação da superfície e (d-f) histograma do diâmetro dos nanobastões de Fe ₂ O ₃	42
Figura 4.5. Curvas de transmitância UV-Vis para os filmes de FTO Fe ₂ O ₃ (vermelho) FTO Fe ₂ O ₃ WO ₃ (azul) e FTO WO ₃ Fe ₂ O ₃ (verde) tratados termicamente a 500°C por 2h. <i>Inset</i> : Gráficos obtido pelo método Wood-Tauc para filmes considerando energia de transição indireta.....	43
Figura 4.6 Voltametria linear aplicado um potencial de -0,1 a 1,2 V vs Ag/AgCl com interrupção de luz visível a cada 5s e velocidade de varredura 5mV s ⁻¹ . (a)FTO Fe ₂ O ₃ , (b)FTO Fe ₂ O ₃ WO ₃ , (c)FTO WO ₃ Fe ₂ O ₃ e (d) filme de WO ₃ . <i>Inset</i> : (I _{ph}) ² vs.V.....	46

Figura 4.7. - Ilustração qualitativa do processo de transporte e separação de cargas e^- / h^+ entre os semicondutores Fe_2O_3 e WO_3 depositados sobre o substrato de vidro FTO.....	47
Figura 4.8. Curvas de densidade fotocorrente–tempo (j-t) aplicado um potencial de 0,8 V vs Ag/AgCl durante interrupção de luz visível a cada 100 s e eletrólito de suporte Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	48
Figura 4.9. Curvas de densidade fotocorrente–tempo (J-t) aplicando os potenciais 0,65, 0,80 e 0,95 V (vs Ag / AgCl) no escuro e sem interrupção luz em solução aquosa de Na_2SO_4 a 0.1 mol L^{-1}	49
Figura 4.10. Voltamogramas cíclicos (20 mV/s) obtidos na presença de solução aquosa contendo $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RhB no eletrólito suporte de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodo de Fe_2O_3 na ausência de irradiação.....	51
Figura 4.11. Estrutura molecular e espectro de absorbância de uma solução contendo $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RhB dissolvido em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4	52
Figura 4.12. Diagramas de energia para interface fotocatalisador/Corante RhB em solução aquosa, considerando o HOMO e LUMO do corante e das bordas da BV e BC dos filmes formados pela heterojunção: a) FTO Fe_2O_3 WO_3 e b) FTO WO_3 Fe_2O_3	53
Figura 4.13. Espectros de absorção da solução de RhB no decorrer do tratamento irradiado na ausência dos fotocatalisadores fotólise (a), na configuração de FH (b,c e d) e na configuração de FHE (e, f e g) sob irradiação de luz visível (condições experimentais: $C_0 = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $pH = 5,7$).....	54
Figura 4.14. (a) Cinética de decaimento do corante RhB em solução aquosa na fotólise, fotocatalise heterogênea (FH) e FH eletroquimicamente assistida (FHE) e (b) eficiência catalítica dos filmes no período de 3 h de irradiação policromática.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Características do Corante Rodamina B.....	19
Tabela 4.1. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e sítios ocupacionais obtidos pelos dados do refinamento Rietveld do pó com cristais de α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ e β -FeOOH, após tratamento térmico de 500°C por 2 h.....	39
Tabela 4.2. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e sítios ocupacionais obtidos pelos dados do refinamento Rietveld para cristal WO ₃ calcinado a 500°C por 2 h.....	40
Tabela 4.3. Fotocorrente médias dos filmes FTO Fe ₂ O ₃ , FTO Fe ₂ O ₃ WO ₃ , e FTO WO ₃ Fe ₂ O ₃ obtidas pela média aritméticas de J/cada 60min nos potenciais de 0,65, 0,80 e 0,95V vs Ag/AgCl.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BC** – Banda de condução;
- BV** – Banda de valência;
- DRX** – Difração de raio x;
- e^-_{BC} - Electron (elétrons);
- EBG** – *Energy band gap* (energia de banda proibida);
- E_F – Potencial de Fermi;
- E_{fb} – *Flat band potential* (Potencial de banda plana);
- e^-/h^+ - Par elétron /buraco;
- $E_{(redox)}$ - Potencial redox;
- E_{sc} – Potencial na região do espaço de carga do semicondutor;
- ETA** - estação de tratamento de água;
- Fe₂O₃**- Óxido de ferro III (Hematita);
- FH** – Fotocatálise heterogênea;
- FHE** – Fotocatálise heterogênea eletroquimicamente-assistida;
- FTO** – *Fluorine tin oxide* (Óxido de estanho dopado com flúor);
- h^+_{BV} – *hole* (buracos/lacunas);
- HOMO** – *highest occupation molecular orbital* (orbital molecular mais alta energia ocupado);
- ICSD** – *Inorganic Crystal Structure Database* (banco de dados de estrutura de cristal inorgânico);
- IUPAC** – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada);
- J** – Densidade de fotocorrente ($\mu A\ cm^{-2}$);
- λ – Comprimento de onda (nm);
- LSV** – *Linear sweep voltammogram* (voltamograma de varredura linear);
- LUMO** - *Lowest unoccupation molecular orbital* (orbital molecular mais baixa energia vazio);
- MEV-FEG** - Microscopia Eletrônica de varredura com emissão de campo;
- PBM** – *Purpose Built Materials*;
- PC** – Polimerização de complexos;
- PEC** – *Photoelectrochemical cell*- (Célula fotoeletroquímica);
- POA's** – Processos oxidativos avançados;

RhB - Rodamina B;

RHE – *Reversible hydrogen electrode* (eletrodo reversível de hidrogênio);

UV-Vis - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível;

VC – Voltamograma cíclico;

Voc – Potencial de circuito aberto;

WO₃ – Trióxido de tungstênio.

SUMÁRIO

Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xi
Lista de abreviaturas e siglas	xii
1. INTRODUÇÃO	16
2. REFERÊNCIAL TEÓRICO	18
2.1 <i>Poluição ambiental por corantes</i>	18
2.1.1 <i>Corante Rodamina B(RhB)</i>	19
2.2 <i>Tratamento de efluentes</i>	20
2.2.1 <i>Métodos convencionais</i>	20
2.2.2 <i>Processos oxidativos avançados (POA's)</i>	21
2.2.3 <i>Fotocatálise heterogênea (FH)</i>	21
2.2.4 <i>Processos fotoeletroquímicos</i>	22
2.3 <i>Óxido de ferro III (Fe₂O₃)</i>	25
2.4 <i>Trióxido de tungstênio (WO₃) e a heterojunção com Fe₂O₃</i>	27
2.5 <i>Objetivos</i>	28
2.5.1 <i>Objetivo geral</i>	28
2.5.2 <i>Objetivos específicos</i>	28
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	29
3.1 <i>Materiais utilizados</i>	29
3.2 <i>Procedimento experimental</i>	29
3.2.1 <i>Preparação do filme de Fe₂O₃</i>	31
3.2.2 <i>Preparação do filme de WO₃ pelo método de drop casting</i>	30
3.2.3 <i>Preparação dos filmes para heterojunção com Fe₂O₃ e WO₃</i>	31
3.3 <i>Caracterização dos filmes FTO/Fe₂O₃, FTO/Fe₂O₃/WO₃ e FTO/ WO₃/Fe₂O₃</i>	32
3.3.1 <i>Caracterização estrutural e morfológica</i>	32
3.3.2 <i>Estimativa da Energia de Band-Gap (E_{BG})</i>	33
3.3.3 <i>Propriedades fotoeletroquímicas</i>	33
3.3.4 <i>Investigação da atividade catalítica dos eletrodos de FTO/Fe₂O₃, FTO/Fe₂O₃/WO₃ e FTO/WO₃/Fe₂O₃ na degradação da Rodamina B</i>	34

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 <i>Caracterização estrutural e morfológica dos filmes</i>	35
4.1.2 <i>Caracterização morfológica dos filmes</i>	41
4.2 <i>Estimativa de Energia de Band Gap (E_{BG})</i>	42
4.2.1 <i>Estimativa de E_{BG} pelo método de WOOD-TAUC</i>	42
4.3 <i>Caracterização fotoeletroquímicas dos filmes</i>	44
4.4 <i>Aplicação dos eletrodos de FTO/Fe_2O_3, FTO/Fe_2O_3/WO_3 e FTO/WO_3/Fe_2O_3 na degradação da rodamina B.</i>	50
4.4.1 <i>Caracterização da solução aquosa contendo o corante RhB</i>	50
4.4.2 <i>Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes na degradação da RhB</i>	53
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
REFERÊNCIAS	60

Capítulo 1

Introdução

A poluição ambiental é um fenômeno global que provoca efeitos adversos na saúde humana, de plantas e de animais. A industrialização e urbanização estão interligada a questões de poluição, pois para manter o padrão de vida da sociedade contemporânea um grande número de componentes orgânicos e industriais são introduzidos no meio ambiente, acarretando problemas de poluição dos solos e das águas.¹

Entre os vários descartes indevidos de materiais poluentes na natureza podemos citar os corantes sintéticos, que não são corretamente removidos nas estações de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE) pelos métodos convencionais. Com isso, a presença desses contaminantes residuais na água pode causar sérios problemas ambientais tais como: a inibição da penetração de luz solar consumindo o oxigênio dissolvido e comprometendo assim a vida de muitos organismos aquáticos. Além disso, estudos comprovam que estes poluentes possuem propriedades carcinogênicas e mutagênicas.²

A Rodamina B (RhB) é um desses corantes sintéticos contaminante, que pode atingir os corpos hídricos. Esse corante é amplamente utilizado em indústrias têxteis, de couro e de tintas. Em contato pode provocar irritação da pele e vias respiratórias, além de causar mutação em organismos vivos.² Dentro deste contexto, os processos oxidativos avançados (POA's) vêm ganhando destaque com o desenvolvimento de tecnologias promissoras e sustentáveis para o tratamento de águas residuais.³ Entre os POA's, a fotocatalise heterogênea (FH) usando óxidos semicondutores é uma estratégia eficaz para a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso. De modo geral, esse processo consiste na formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que podem reagir com grande parte dos contaminantes orgânicos produzindo dióxido de carbono (CO_2), água e sais inorgânicos.⁴

Óxidos semicondutores como o óxido de titânio (TiO_2), óxido de tungstênio (WO_3) e o óxido de ferro III (Fe_2O_3) podem ser usados na forma de pós em suspensão no meio aquoso ou suportados em diversos substratos na forma de filmes. Em células fotoeletroquímicas ("Photoelectrochemical Cell", PEC), o filme suportado em substrato condutor é usado como fotoanodo para oxidação da água, fotodegradação de poluentes orgânicos e outras aplicações. Portanto, esses materiais pode converter a radiação UV e visível em outras formas de energia.^{5,6}

O óxido de ferro III na fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um semicondutor do tipo-*n* bastante promissor em processos de conversão de energia solar, devido suas propriedades ópticas, estabilidade eletroquímica em faixa ampla de pH, abundância e baixo custo. No entanto, a hematita apresenta limitações que incluem curta camada de difusão, baixa mobilidade de cargas e rápida recombinação do par elétron-buraco.⁷ Um outro material semicondutor que vem sendo investigado é o trióxido de tungstênio (WO_3). Este óxido é definido como um semicondutor do tipo-*n*, que vem sendo utilizado como fotocatalisador pela sua capacidade de absorver radiação visível, com energia de *band gap* (E_{BG}) variando de 2,6 a 2,8 eV e com boa estabilidade eletroquímica somente em meio ácido ($\text{pH} < 7$). Esta última característica limita muitas de suas aplicações.⁸

Muitas estratégias são utilizadas para minimizar a recombinação das cargas fotogeradas dos semicondutores. Entre elas, podemos citar a rota de síntese, aplicação de potencial, funcionalização com partículas metálicas, junção de semicondutores na forma de composto (heterojunções).^{9,10,11} A heterojunção semicondutor-semicondutor na forma de filmes, possibilita uma interação de suas estruturas podendo melhorar as propriedades fotocatalíticas facilitando o escoamento dos elétrons pela banda de condução (BC), conseqüentemente o deslocamento das lacunas para a superfície do filme.^{12,13}

Esta dissertação apresenta uma metodologia simples para o preparo de filme contendo a heterojunção dos óxidos Fe_2O_3 e WO_3 sobre substrato condutor transparente vidro de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) em duas diferentes configurações $\text{FTO}|\text{Fe}_2\text{O}_3|\text{WO}_3$ e $\text{FTO}|\text{WO}_3|\text{Fe}_2\text{O}_3$. A partir dos estudos fotoeletroquímico foi possível sugerir uma melhor configuração para a heterojunção. Além disso, o trabalho apresenta um estudo da atividade fotocatalítica dos filmes na degradação do corante Rodamina B em solução aquosa, sob irradiação policromática, nas configurações de fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE).

Capítulo 2

Referencial Teórico

2.1 Poluição ambiental por corantes

A poluição é um problema muito grave, pois mesmo se todas as empresas conseguissem chegar a zero nas emissões de gases e efluentes poluentes, a terra ainda seria seriamente afetada pelas emissões ocorridas até agora. Devido o crescimento populacional e industrial ocorridos nos últimos 100 anos, a poluição ambiental tem se ampliado devido ao descartes de forma inapropriada de produtos industrializados.¹⁴ Para atender as necessidades da população atual, uma série de novos compostos sintéticos são produzidos anualmente, os quais são descartados indiscriminadamente na natureza, sem nenhum tratamento, causando problemas ambientais. Dentre os poluentes orgânicos e/ou sintéticos pode-se incluir os polímeros, herbicidas, pesticidas, medicamentos e corantes.¹⁵

Os corantes sintéticos são poluentes que mesmo em pequena quantidade, causam diminuição de oxigênio dissolvido, o aumento da turbidez e modificação do pH do ambiente aquático.¹⁶ Além disso, os corantes afetar negativamente o ecossistema aquáticos por apresentar propriedades mutagênicas e carcinogênicas.¹⁷

Os corantes são definidos como compostos, que absorver radiação na região do visível, com a finalidade de conferir coloração a um determinado material. São usados extensivamente em vários processos industriais incluindo fabricação de papel, plásticos, couro, alimentos, cosméticos e, principalmente, em indústrias têxteis.¹⁸

Estima-se que 10-15% dos corantes são descartados nos efluentes durante o processo de tingimento devido a inadequada fixação nas fibras,¹⁹ o que torna o processo de tingimento uma preocupação ambiental.²⁰

Os corantes estão organizados em grupos baseado em seus cromóforos. Dentre as principais classes de grupos cromóforos destacam-se os corantes azo, antraquinona, ftalocianina e triarilmetano. Segundo Guaratini & Zanoni,²¹ os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual é fixado na fibra têxtil. A fixação do corante na fibra pode ocorre por meio de ligações iônicas, covalentes, pontes de hidrogênio ou forças de Van der Waals e de acordo com o tipo de fixação, os corantes podem ser classificados como ácido, básico, reativos, diretos, dispersos, etc.²²

2.1.1 Corante Rodamina B (RhB)

O corante rodamina B (RhB) ou cloreto de 9 – (2 – carboxifenil – 6 – dietilamino – 3 – xantenilideno – dietilamônio, está entre os corantes sintéticos mais antigos utilizados em indústrias de tingimento de ágatas, têxteis e produção de cartuchos de impressoras. A Figura 2.1 apresenta a estrutura da RhB. A RhB é um corante orgânico catiônico, fluorescente, que pertence à família dos xantenos, bastante solúvel em água e alcoóis (metanol e etanol).^{23,24,25} Outras características do corante RhB estão apresentadas na Tabela 2.1.

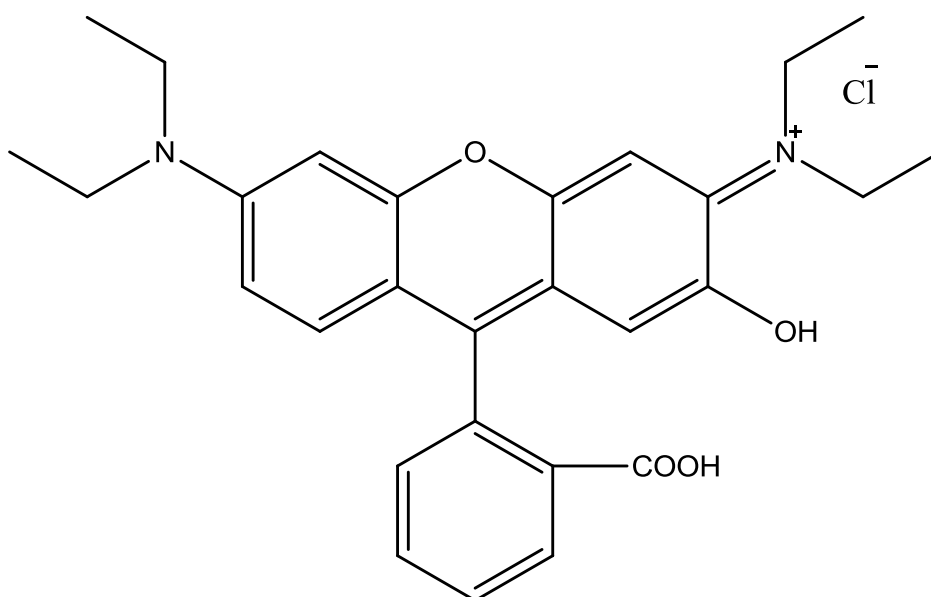


Figura 2.1. Fórmula estrutural da rodamina B.

Tabela 2.1. Características do Corante Rodamina B ²⁶

Número genérico	CI 45107
Grupos Cromóforos	-C=C- / -C=N- / Anel quinoide
Absorbância máxima no comprimento de onda	543-557 nm
Massa Molecular	479,02 g/mol
Fórmula Química	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe Ionização	Básico
Classe química	Xanteno

Este corante apresenta-se na forma de cristais verdes e em solução aquosa torna-se vermelha. Devido à sua natureza, é considerado nocivo se ingerido por seres humanos ou animais; pode causar irritação caso entre em contato com a pele, olhos e trato respiratório. Pesquisas demonstraram que a RhB tem carcinogenicidade, toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento, neurotoxicidade e toxicidade crônica tanto para os seres humanos como para animais.^{27,28} Diante testes fatos, torna-se importante os estudos de degradação desse tipo de poluente.

2.2 Tratamento de efluentes

A **RESOLUÇÃO No 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA**, alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011, determina em seus artigos 14 e 15, alguns valores padrões para corpos de água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo. Além disso, classifica a água potável classe II pela presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.²⁹

2.2.1 Métodos convencionais

No processo convencional de tratamento de água emprega-se as seguintes operações unitárias: coagulação, floculação, decantação e filtração da água, seguida da correção do pH, desinfecção e fluoretação.³⁰ A Figura 2.2 ilustra as etapas do processo de tratamento convencional em uma estação de tratamento de água (ETA).

No processo convencional, tais etapas de tratamento não são suficientes para remover uma variedade de poluentes orgânicos persistentes, apenas ocorre a transferência de fase sem a degradação de muitos contaminantes orgânicos, como os corantes. Para remoção desse tipo de poluente específico é necessário tratamentos alternativos, incluído os processos oxidativos avançados.

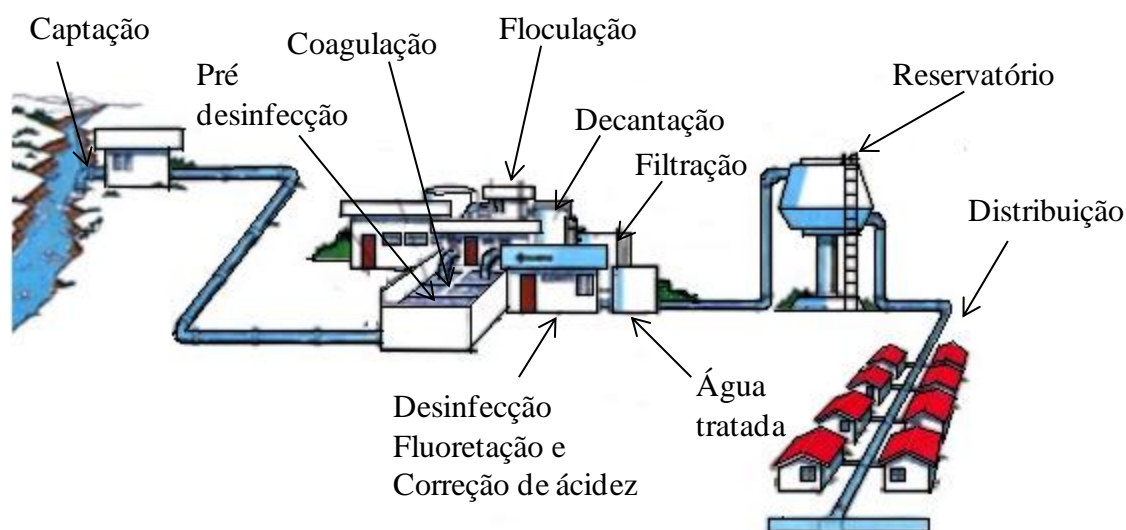


Figura.2.2 Estação de tratamento de água (ETA) do tipo convencional. Adptado de FRANCISCO, et. al, 2011.³¹

2.2.2 Processos oxidativos avançados (POA's)

Métodos alternativos vêm sendo investigados para tratamento de poluentes na água tais como: tratamentos biológicos,³² químicos³³ e os Processos Oxidativos Avançados (POA's).³⁴ Os POA's têm provado ser adequado para degradação de poluentes orgânicos. De modo geral, os POA's estão associados a um processo de oxidação causados pela formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidante que atuam na degradação de vários poluentes para tratamentos final de água.

2.2.3. Fotocatálise heterogênea (FH)

Dentre os POA's, a fotocatálise heterogênea utilizando óxidos semicondutores sólidos tem sido eficaz na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso.²⁰ A fotocatálise heterogênea iniciou-se em 1972 através da produção sustentável de hidrogênio com o trabalho pioneiro de Fujishima e Honda com uma célula fotoeletroquímica (PEC) com fotoeletrodos de TiO_2 .³⁵ A partir desse estudo, uma série de pesquisas vêm sendo realizadas para conversão de energia solar por processo fotocatalítico. Com isso, tornou-se possível estudos investigando a remoção de gás poluente, produção de hidrogênio, separação da água, degradação de poluentes orgânicos.^{36,37}

Os processos fotocatalíticos usando óxidos semicondutores são considerados POA's porque $\bullet\text{OH}$ são formados sobre a superfície do semicondutor quando irradiado com uma

fonte de luz igual ou superior ao intervalo de banda proibida, “*bandgap energy*” (E_{BG}). A Figura 2.3 ilustra o processo de formação de radicais hidroxilas pela separação de cargas fotogeradas pela irradiação. De acordo com a teoria de bandas elétrons (e^-) são excitados para a banda de condução (BC) deixando uma lacuna (h^+) na banda de valência (BV). Quando o processo de separação de cargas for eficiente, as lacunas podem reagir com grupos hidroxila (OH^-) e/ou com a H_2O , adsorvidos na superfície do óxido, gerando cátions H^+ e radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Por outro lado, elétrons (e^-) promovem a redução de cátions H^+ presentes no meio aquoso produzindo H_2 ou podem ser capturado pelo oxigênio, gerando outras espécies radicalares como $\bullet\text{O}_2^-$ e $\bullet\text{HO}_2^-$. No entanto, se a separação de cargas não for efetiva, a recombinação do par (e^-/h^+) pode diminuir a eficiência da degradação.^{38,39}

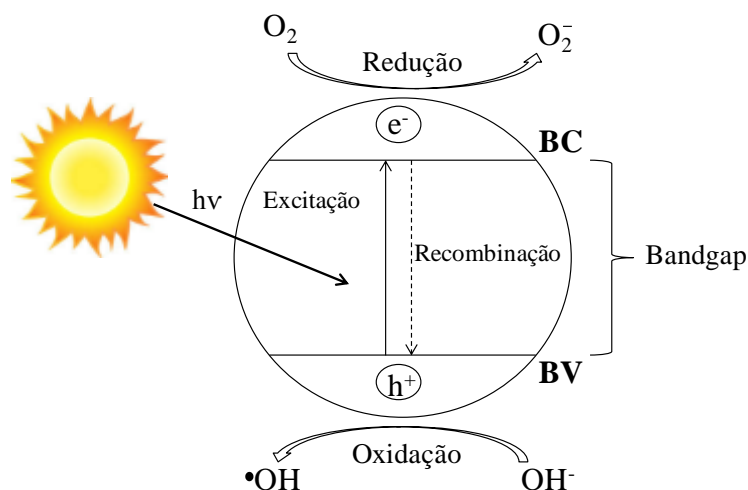


Figura 2.3. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semicondutor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida. Adaptado de PANDOLI, et. al, 2015.⁴⁰

Um grande número de estudos vem sendo realizados utilizando vários óxidos semicondutores tais como: TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , Ag_3PO_4 , ZnO . Esses óxidos são utilizados como fotocatalisadores dispersos na forma de pó ou imobilizado na forma de filmes para a remoção de uma variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos.^{41,42,43} O uso de fotocatalisadores imobilizados apresenta uma maior vantagem, visto que é mais facilmente removido do meio reacional e recuperado para o reuso.

2.2.4 Processos fotoeletroquímicos

As tecnologias fotoeletrocatalíticas recebem grande atenção devido seu potencial e efetividade na degradação de poluentes no tratamento de água.⁴¹ Os processos fotoeletrocatalíticos oferecem uma oportunidade de auxiliar na separação do par de elétron

/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+) e na redução da taxa de recombinação de cargas. Neste caso, utiliza-se óxidos semicondutores imobilizados na forma de filme em material condutor para melhor escoamento dos elétrons. Esta técnica empregando esse tipo de material fotoativo, como catalisador, com aplicação de potencial é chamado de fotocatalise heterogênea eletroquimicamente-assistida (FHE). Este processo permite não apenas aumentar a eficiência catalítica, como também diminuir os custos com a recuperação do fotocatalisador do meio reacional e aumentar a taxa de degradação de poluentes recalcitrantes.^{44,45}

Nos processos fotoeletroquímicos, ocorrem reações na interface eletrólito/semicondutor. Os pares (e_{BC}^-/h_{BV}^+) gerados após irradiação, formam espécies oxidantes que interagem com o poluentes ou com moléculas de água adsorvidas na superfície do material.^{42,46} Os processos fotocatalíticos são limitados principalmente pela recombinação de cargas fotogeradas, já que a recombinação pode ocorrer no interior do semicondutor (*bulk*) e na superfície.⁴⁷

De modo geral, o sistema na configuração de FHE minimiza o problema da rápida recombinação das cargas fotogeradas devido à aplicação de um potencial externo.⁴⁸ Em sistema de FHE, o semicondutor suportado pode ser um fotocatodo ou fotoanodo em célula fotoeletroquímica (“*Photoelectrochemical Cell*”, PEC). Em sistemas formados por semicondutores tipo-*p* (fotocatodo) a aplicação de um potencial auxilia no fluxo dos elétrons fotoexcitados em direção da interface semicondutor/eletrólito e as lacunas (h^+) interagem com os elétrons fornecidos pelo circuito externo. Para semicondutores do tipo-*n*, se aplica um potencial anódico que auxilia no fluxo dos elétrons fotoexcitados para a BC em direção ao *bulk* do substrato e são coletados no circuito externo até o contra-eletrodo. Neste caso, as lacunas fotogeradas direcionam-se para a superfície do semicondutor para reagir com espécies doadoras de elétrons e formar radicais responsável pela degradação do poluente. A Figura 2.4 apresenta um esquema de separação para o processo de cargas e transporte de elétrons pelo circuito externo, quando se utiliza um filme de semicondutor com fotoanodo.⁴⁹

Em semicondutores do tipo-*n* suportados na forma de filmes, quando circuito é fechado, o processo de separação do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ leva os buracos para a superfície do semicondutor através de um campo elétrico, enquanto os elétrons são transportados pelos cristalitos até o substrato, coletados pelo circuito externo, e emigram para o contra-eletrodo gerando uma fotocorrente anódica (Figura 2.4). Assumindo que a cinética de transferência de buracos ao eletrólito seja mais rápida que o processo de recombinação, os elétrons criam um gradiente de concentração que resulta no aumento da eficiência na degradação de poluentes.⁵⁰

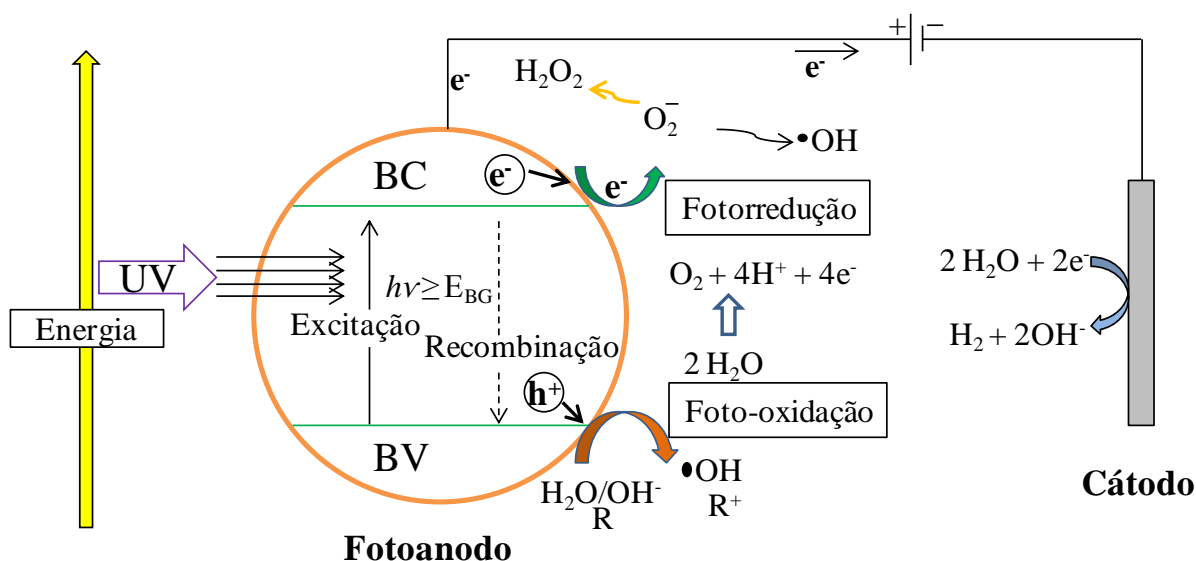


Figura 2.4. Mecanismo de sistema FHE utilizando um fotocatalisador fotoanodo. Adaptado de: DARGHRIR, et.al 2012.⁴⁹

Um fato importante neste sistema para o entendimento do processo fotoeletroquímico dos semicondutores, são os processos interfaciais que ocorrem quando o semicondutor entra em contato com a solução eletrolítica. Inicialmente, o fotoanodo ocorre uma diferença entre o potencial redox (E_{redox}) do eletrólito e o potencial de Fermi (E_F) do semicondutor. Ao ser imerso no eletrólito ocorre o equilíbrio entre potencial eletroquímico do eletrólito (E_{redox}) e o potencial de Fermi (E_F) do semicondutor. Com isso, ocorre a formação de uma camada positiva de carga espacial, chamada de “camada de depleção”, que desenvolve-se no interior do semicondutor (*bulk*), já que a região de superfície do semicondutor está carregada de seus portadores de cargas majoritários (elétrons).^{51,52} Esta diferença de carga gera um potencial (E_{sc}) e forma um encurvamento das bandas para cima característico de semicondutores tipo-*n* denominado de *band bending*, no caso de semicondutores tipo-*p* o encurvamento é para baixo como mostra a Figura 2.5.

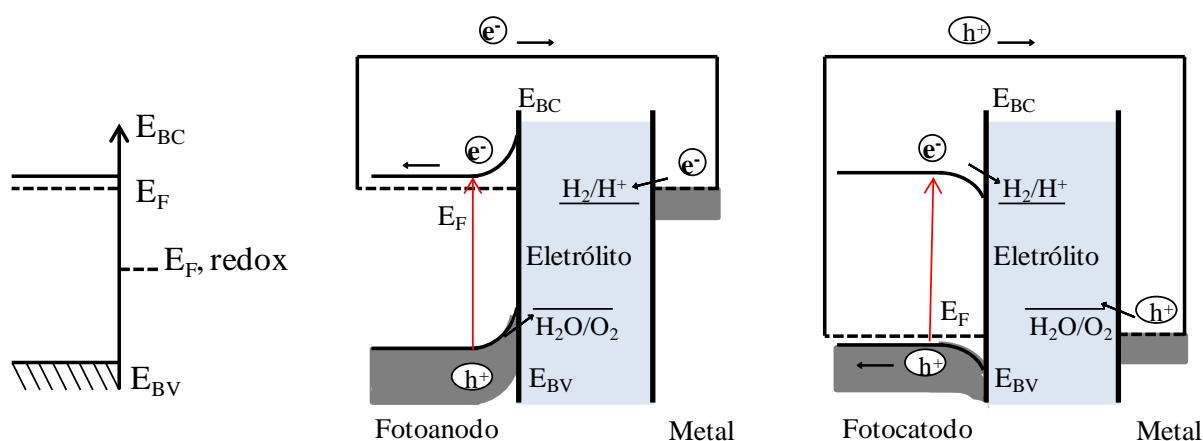


Figura 2.5. Modelo representativo de equilíbrio entre a interface do eletrodo/eletrólito em condição de banda plana e encurvamento das bandas para cima em semicondutor tipo-*n* (fotoanodo) e para baixo em semicondutor tipo-*p* (focátodo). Adaptado de BARD, 2002.⁵³

2.3 Óxido de ferro III (Fe_2O_3)

Diversos semicondutores e óxidos metálicos vêm sendo utilizados em processos de conversão de energia como fotocatalisadores, tais como TiO_2 ,⁵⁴ ZnO ,⁵⁵ Ag_3PO_4 ,⁵⁶ WO_3 ,⁵⁷ $CuWO_4$,⁵⁸ e Fe_2O_3 .^{59,60} Dentre os óxidos investigados, o óxido de ferro, tem despertado grande interesse em pesquisa. Na natureza, o ferro é encontrado na forma de diversos compostos químicos, pois se apresenta como um cátion bi ou trivalente que pode combinar-se facilmente com o oxigênio, originando diferentes óxidos. O óxido de ferro mais comumente formado corresponde à forma Fe_2O_3 , existente na forma amorfa e nas fases polimórficas α , β , ϵ e γ . Embora muitas espécies sejam classificadas como óxidos de ferro, apenas a hematita (α - Fe_2O_3), magnemita (γ - Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) são de fato óxidos, correspondendo as principais formas encontradas na natureza. Os hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$) e oxi-hidróxido de ferro (β - $FeOOH$) também são amplamente utilizados, principalmente como precursores de óxidos puros ou complexos.⁶¹

Dentre as várias fases do óxido de ferro, a fase hematita (α - Fe_2O_3) apresenta propriedades que favorecem a conversão de energia solar em processos fotocatalíticos. Pois, apresenta boa estabilidade eletroquímica em solução aquosa, estreita energia de banda proibida “*band gap*” (2,0 - 2,2 eV) capaz de absorver luz em comprimentos de onda menor a 620 nm. Esse material tem sido amplamente investigado como fotoanodo para processos fotocatalíticos.^{62,63} Estima-se que a capacidade teórica de conversão desse tipo de célula é cerca de 15 % de eficiência de conversão de energia solar em energia química utilizando a

hematita como fotoanodo, porém na prática a conversão registrada é ainda apenas um quarto desse valor.⁶⁴

Esta discordância entre o valor teórico e prático está relacionada a vários aspectos que incluem uma reação superficial de baixa velocidade, o pequeno coeficiente de elétrons fotoexcitados, a captura de elétrons por defeitos presentes na estrutura cristalina do material (sítios deficientes de oxigênio), rápida recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+) e da baixa mobilidade do buraco ($10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Além disso, o Fe_2O_3 apresenta nível de Fermi (E_F) em um nível abaixo dos potenciais de redução do hidrogênio (Figura 2.6) e necessita de uma polarização elétrica externa para auxiliar a reação de redução da água.⁶⁵⁻⁶⁸

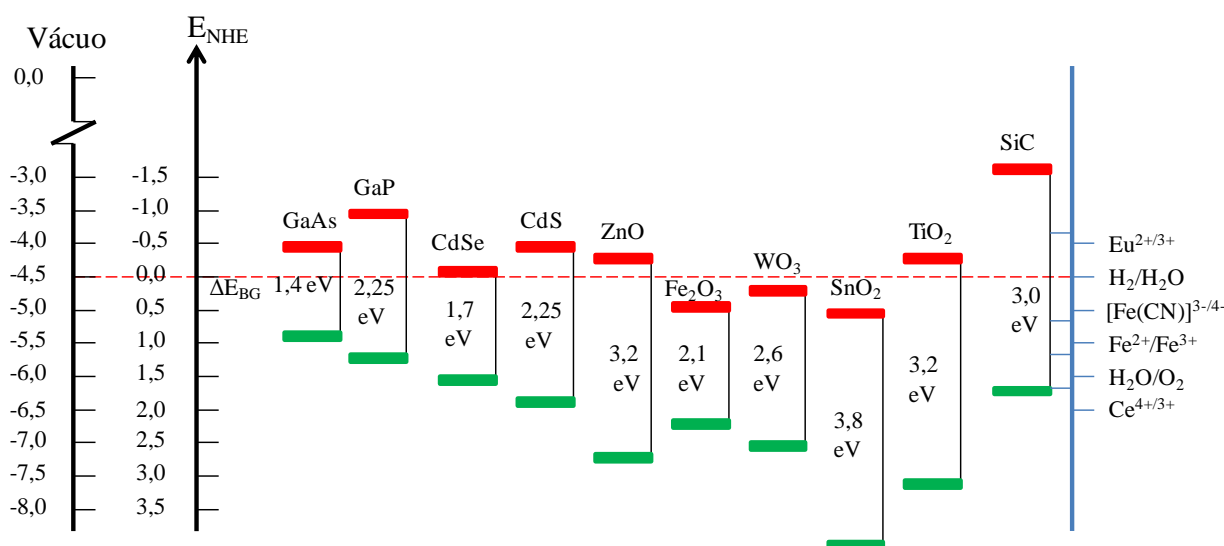


Figura 2.6. Níveis de energia das bordas de condução (vermelho) e valência (verde) de vários semicondutores em eletrólito aquoso com $\text{pH}=1$. Adaptado de GRÄTZEL, 2001.⁶

Muitas metodologias de preparo de Fe_2O_3 vêm sendo desenvolvidas para obtenção da hematita com morfologia e tamanho adequados para conversão de energia. Dentre estas morfologias, podem-se destacar as várias rotas sintéticas para o preparo de filmes finos nanoestruturados que incluem o método de deposição química de vapor (CVD),⁶⁹ *sputtering*,⁷⁰ *spray pirólise ultra-sônica* (USP) e *spray pirólise* convencional (SP),⁷¹ deposição química de vapor a pressão atmosférica (APCVD),⁶⁵ oxidação térmica,⁷² sol-gel,⁷³ e hidrotermal.⁷⁴ O método hidrotermal, é promissor pois possibilita a obtenção de filmes de hematita na forma de nanobastões (*nanorods*) em uma única etapa.⁷⁵

Para aumentar a eficiência do Fe_2O_3 muitas estratégias são investigadas entre elas modificação da superfície do Fe_2O_3 com partículas metálicas,⁹ e também a combinação com outros óxidos semicondutores formando heterojunções. Foram relatados na literatura que

sistemas híbridos formado pela junção dos semicondutores α -Fe₂O₃/TiO₂, Ag₃PO₄/ZnO, SnO₂/Fe₂O₃, α -Fe₂O₃/ZnO e γ -Fe₂O₃/ZnO apresentam uma maior eficiência na conversão de energia.⁷⁶⁻⁸³ No entanto, não há estudos sistemáticos sobre a influência das posições relativas das BV e BC na eficiência fotocatalítica. Estudos mostram que heteroestruturas formadas por α -Fe₂O₃ e γ -WO₃ apresentam efeito sinérgico, pois o WO₃ é um semicondutor tipo-*n* com estreito valor de energia de banda proibida que pode melhorar a atividade fotocatalítica do fotoanodo de Fe₂O₃.^{84,85}

2.4. Trióxido de tungstênio (WO₃) e a heterojunção com Fe₂O₃

O trióxido de tungstênio (WO₃) é um semicondutor do tipo-*n*, sua estrutura cristalina depende das condições de preparo, a temperatura de calcinação, pressão e método de síntese.^{86,87} Pode ser classificada em tetragonal (α -WO₃),⁸⁸ hexagonal (h-WO₃),⁸⁹ monoclinica I (γ -WO₃),⁹⁰ monoclinico II (ε -WO₃),⁹¹ ortorrômbica (β -WO₃),⁹² triclínico(δ -WO₃)⁹³ e cúbica (esta fase não é comumente observada)⁹⁴. Em atmosfera oxidante a fase mais estável do cristal é a monoclinica γ -WO₃.

O WO₃ é um óxido metálico, binário, com transições indiretas, com energia de banda proibida variando de 2,6 a 2,8 eV.⁹⁵ Estes valores de E_{BG} indica que o composto é capaz de absorver energia na região visível e promover a fotoexcitação das cargas. Possui baixa toxicidade, é relativamente abundante na natureza, facilmente sintetizado e com baixo custo de síntese.^{90,96} Filmes desse óxido vêm sendo utilizados com fotoanodo em (PEC's), pois apresenta resistência a fotocorrosão em meio ácido; sua propriedade óptica sofre modificações sob ação do calor, campo elétrico ou radiação eletromagnética.⁹⁷

A literatura relata que fotoanodos com heteroestruturas formadas por Fe₂O₃ e WO₃ pode melhorar a atividade fotocatalítica destes fotoanodos, pois podem modificar suas propriedades ópticas, estruturais e morfológicas que pode contribuir para reduzir a recombinação do par elétron/buraco (e⁻/h⁺) aumentando a densidade de fotocorrente melhorando a performance da PEC na produção de energia ou na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso.^{84,98,99} Contudo, o efeito mais realístico da conversão de energia nas heterojunções dos filmes de Fe₂O₃ e modificado com finas camadas de WO₃ com ordem de deposição sobre o substrato não foi bem discutida na literatura.

2.5 Objetivos

2.5.1 Objetivo geral

- Investigar as propriedades fotoeletroquímicas de filmes com heterojunção de Fe_2O_3 e WO_3 e a atividade fotocatalítica para degradação de Rodamina B.

2.5.2 Objetivos específicos

- Preparar filmes de Fe_2O_3 pelo método hidrotérmal sobre o substrato condutor transparente (vidro-FTO);
- Formar heterojunção dos filmes com bicamadas em ordem de deposição diferentes;
- Caracterizar os filmes dos óxidos por suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas;
- Realizar caracterizações fotoeletroquímicas dos filmes;
- Avaliar a aplicação dos fotoanodos no tratamento de solução aquosa contendo o corante Rodamina B por fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE).

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3.1 Materiais utilizados

- Substrato condutor (óxido de estanho dopado com flúor-FTO) (Aldrich R-7Ω cm⁻²);
- Cloreto de ferro III hexahidratado - FeCl₃ 6H₂O (Dinâmica) PA.97,0%;
- Sulfato de sódio - Na₂SO₄ (Sigma-Aldrich) PA. 99,0%;
- Citrato de tungstênio (9,3 x 10⁻⁵ mol L⁻¹);
- Água deionizada DI-H₂O (Purelab);
- Autoclave de vidro de 100 mL;
- Rodamina B (Sigma-Aldrich) PA.95,0%;
- Ácido túngstico - H₂WO₄ (Aldrich®) PA. 99%;
- Etileno glicol ou etano-1,2-diol - C₂H₆O₂ (Contemporary Chemistry Dynamics LTDA®) PA. 99,5%;
- Ácido cítrico - C₆H₈O₇ (Sigma-Aldrich®) PA. 99,5%;
- Hidróxido de amônio - NH₃.H₂O (Contemporary Chemistry Dynamics LTDA®) PA. 30%.

3.2 Procedimentos experimentais

Os filmes foram preparados sobre substrato óxido de estanho dopado com flúor (*fluorine-doped tin oxide*, FTO) com dimensão 1,0 x 3,0 cm² previamente limpos em ultrassom em três etapas sucessivas de 15 min: 1º- com água deionizada e sabão líquido neutro, 2º- água deionizada e 3º- álcool isopropílico.

O processo de fabricação dos filmes de Fe₂O₃ e WO₃ e suas heterojunções são sumarizados nas Figuras 3.1 e 3.2. Inicialmente, o procedimento experimental consiste no preparo das soluções precursoras e posteriormente na fabricação filmes eletrodos pelos métodos hidrotérmico e *drop casting*. Todos os filmes após suas etapas de sínteses foram secos a temperatura ambiente, limpos com água deionizada e submetidos a tratamento térmico

em temperatura fixa de 500°C. Os pós dos respectivos óxidos obtidos para análise de DRX foram produzidos sob as mesmas rotas dos seus filmes.

3.2.1 Preparação do filme de Fe_2O_3

Os filmes de óxido de ferro foram preparados em etapas baseados no método PBM (*purpose-built materials*) descrito previamente por Vayssieres et.al.¹⁰⁰ O método tem como precursores do Fe_2O_3 uma mistura de 30 mL de uma solução a 0,15 mol L⁻¹ de cloreto de ferro III hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) com 30 mL de uma solução com concentração 0,076 mol L⁻¹ de sulfato de sódio (Na_2SO_4). As soluções foram misturadas em uma autoclave de vidro, adaptada com suporte de Teflon onde foi fixado o substrato de vidro condutor parcialmente imerso no meio reacional de pH ~ 1,5. A autoclave foi levada a uma estufa e aquecida a uma temperatura de 120°C por 1h para promover o processo hidrotermal com o objetivo de formar sobre o substrato de vidro-FTO o composto óxido hidróxido de ferro III (β -FeOOH) substância de cor amarelo-castanho.¹⁰¹ Após o término do processo hidrotermal os filmes de FeOOH foram lavados em água deionizada em ultrassom por 5min para verificar a aderência do filme e remoção de possíveis contra íons na sua superfície. As amostras foram secas a temperatura ambiente, submetidos a tratamento térmico em forno tipo mufla em atmosfera oxidante a 500°C por 2 h obtendo no fim desta etapa um filme de cor vermelho castanho característico da fase hematita Fe_2O_3 .

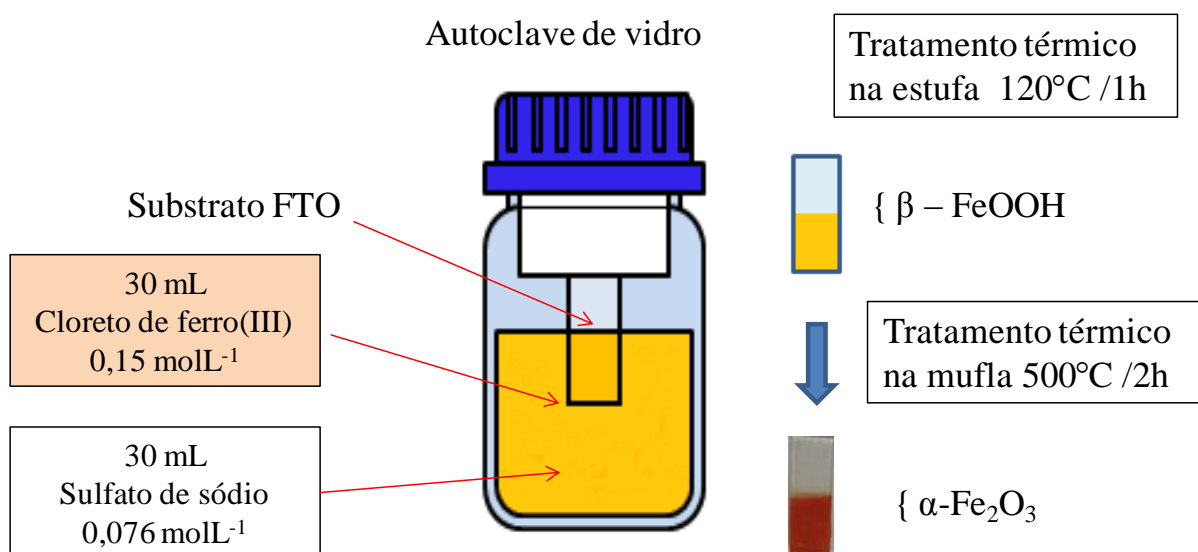


Figura 3.1. Processo esquemático de fabricação do filme de Fe_2O_3 . Fonte: Autor (2018).

3.2.2 Preparação do filme de WO_3 pelo método de drop-casting

Os filmes de WO_3 foram preparados sobre óxido de estanho dopado com flúor (FTO), previamente limpos. O FTO foi utilizado como um substrato condutor transparente, pelo método de *drop casting* usando a solução precursora de citrato de tungstênio ($9,3 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}), preparada previamente pelo método de polimerização de complexos (PC).¹⁰² Para a síntese do citrato de tungstênio utilizou-se ácido túngstico (H_2WO_4), etileno glicol ou etano-1,2-diol ($C_2H_6O_2$) e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$). As etapas seguintes foram executadas: (i) dissolução de $3,0 \times 10^{-2}$ mols de $C_6H_8O_7$ em água deionizada (DI- H_2O) em temperatura ambiente por 10 min; (ii) dissolução de $1,0 \times 10^{-2}$ mols de H_2WO_4 em solução aquosa de $C_6H_8O_7$ a $85^\circ C$ por 5 h sob agitação constante para permitir a homogeneização e formação da solução de citrato de tungstênio foi gotejado lentamente 10 mL de solução de hidróxido de amônio ($NH_3.H_2O$), estabilizando o valor de pH ~ 7 , adicionou-se $C_2H_6O_2$ para promover a reação de polimerização na proporção 60:40 de ácido cítrico/etileno glicol; (iii) após a homogeneização da solução de citrato de tungstênio, o procedimento gravimétrico foi realizado usando 5 cadinhos para encontrar a concentração molar precisa (gramas de citrato de tungstênio/mols de WO_3).

Após o procedimento de formação da solução de citrato de tungstênio foi utilizado um volume de 80 μL da solução precursora gotejada e espalhada sobre a superfície condutora do FTO. Os filmes foram secos em temperatura ambiente e levados a tratamento térmico em um forno tipo mufla em atmosfera oxidante com uma taxa de aquecimento de $2^\circ C/min$ e mantidos a $500^\circ C$ por 2 h.

3.2.3 Preparação dos filmes das heterojunções com Fe_2O_3 e WO_3

O preparo dos filmes com heterojunção ocorreu em duas configuração diferentes. A primeira foi obtida após gotejamento de 80 μL da solução de citrato de tungstênio na superfície do filme de Fe_2O_3 preparado previamente pelo método hidrotérmico, os filmes formados nesta ordem de heterojunção foram denominados por FTO| Fe_2O_3 | WO_3 . Na segunda forma da heterojunção foi constituída gotejando 80 μL de citrato de tungstênio na superfície do FTO, que após seco em temperatura ambiente por 10 min, foi submetido a tratamento térmico para formar o filme WO_3 e depois de limpo com água e seco a temperatura ambiente e submetido ou processo de deposição de Fe_2O_3 pelo método hidrotermal. Os filmes produzidos nesta heterojunção foram denominados FTO| WO_3 | Fe_2O_3 . Na etapa de deposição WO_3 e Fe_2O_3 nos fotoanodos os filmes foram levados a tratamento térmico com uma taxa de

aquecimento de 2 °C/min e mantida a 500 °C por 2 h em um forno tipo mufla em atmosfera oxidante. O método está apresentado de forma ilustrativa na Figura 3.2.

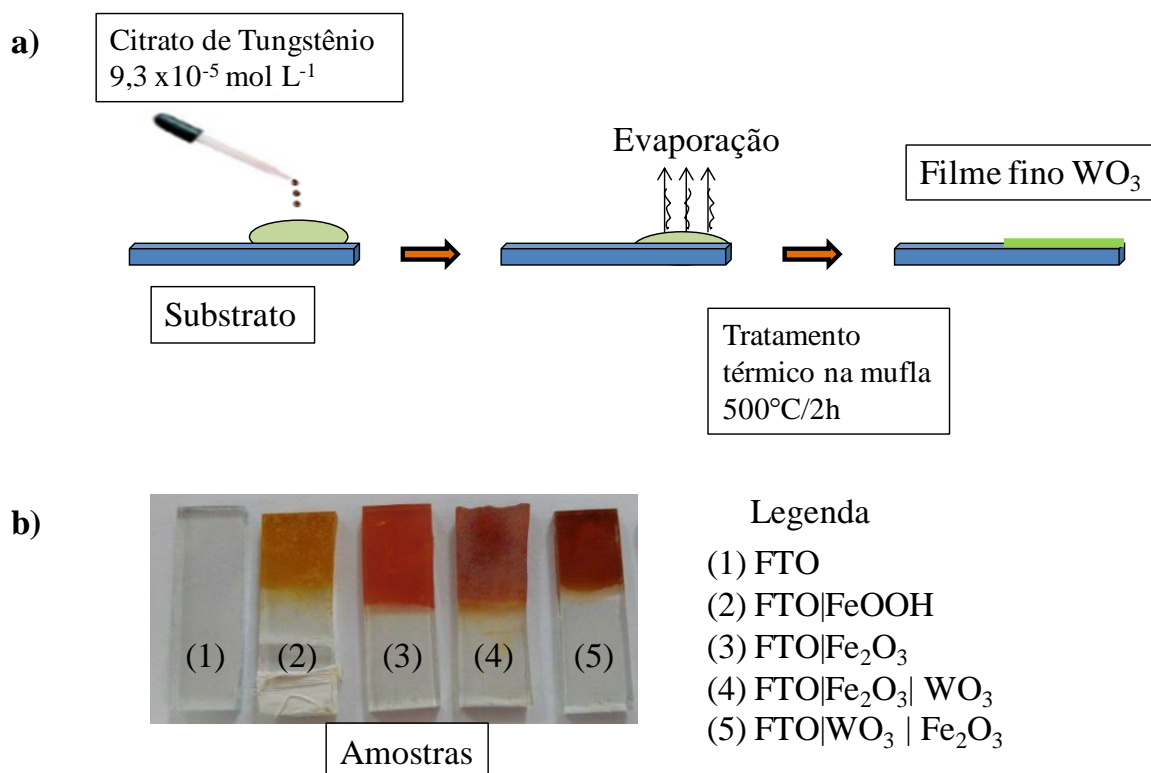


Figura 3.2. (a) Processo esquemático de fabricação do filme de WO₃ pelo método *drop casting*. (b) Imagens do substrato FTO e das amostras dos filmes produzidas pelos métodos hidrotérmico e *drop casting*. Fonte: Autor (2018).

3.3 Caracterização dos filmes FTO/Fe₂O₃, FTO/Fe₂O₃/WO₃ e FTO/WO₃/Fe₂O₃.

3.3.1 Caracterização estrutural e morfológica

Os padrões de difração de raio X (DRX) dos filmes e do pó foram obtidos usando um difratômetro modelo Shimadzu Lab XRD-6000 operando com radiação CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm) a 40kV e 30mA, ângulo incidente de difração 2θ variando de 10° a 70°, intervalo de ângulo de 0,02° e velocidade de varredura de 1°/ min. Os padrões de difração foram comparados com os dados de informações cristalinas de compostos inorgânicos, obtidos pelo banco de dados de estruturas de cristal inorgânico (*Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*).

As morfologias e a espessuras das amostras foram investigadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo em equipamento modelo (MEV-

FEG, FEI Quanta 250). Essas medidas foram realizadas no laboratório LIMAV, na Universidade Federal do Piauí.

3.3.2 Estimativa da energia de band-gap (E_{BG})

As propriedades ópticas dos filmes foram investigadas por medidas de espectroscopia na região do visível UV-Vis em espectro de transmitância, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu (Modelo UV-2600) e vidro FTO como referência. Os valores de E_{BG} óptico dos filmes foram estimados pelo método de Wood-Tauc, a partir de medidas de transmitância.

As energias de banda proibidas dos filme foram obtidos pelo método de Tauc, com a extrapolação da parte linear do gráficos de $[\alpha h\nu]^{0.5}$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), considerando a transição indireta para estes material.^{103,104}

3.3.3 Propriedades fotoeletroquímicas

As propriedades fotoeletroquímicas foram investigadas usando uma célula eletroquímica construída com uma janela de vidro com 100% de transmitância para irradiação com $\lambda > 360$ nm e capacidade para 15 mL. As medidas foram realizadas em um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho os filmes (com área geométrica de 1 cm^2), como o contra-eletrodo um fio de Pt e eletrodo de referência, Ag/AgCl (em solução aquosa saturada de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ KCl) colocado em capilar de *Luggin*. Estes estudos foram investigados em solução aquosa de sulfato de sódio (Na_2SO_4) com concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH $\sim 5,6$ como eletrólito suporte inerte. Para realizar as análises fotoeletroquímicas foi usado um potenciostato/galvanostato (modelo Autolab PGSTAT 302-N da Metrohm) conectado ao software NOVA 1.7. Os estudos foram obtidos na ausência de irradiação (denominada escuro) e sob irradiação policromática pelo simulador solar montado com uma lâmpada de vapor metálico (Osram HQI-TS EXCELLENCE NDL-150 W). Foram registrados voltamogramas de varredura linear (*linear sweep voltammogram*, LSV) com a taxa de varredura de 5 mV/s sob uma interrupção manual de luz ($0,2\text{Hz}$) para obter potencial de banda plana (E_{fb}) usando o modelo de Burtler-Gärtner.¹⁰⁵ As curvas de cronoamperometrias foram registradas sob as condições de escuro e irradiado com eletrodo polarizado em potencial constante de $0,8\text{V}$ (vs Ag/AgCl) com *chopper* a cada 100s e com três valores de potencias fixos $0,65$, $0,80$ e $0,95 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) sob irradiação constante.

Para efeito de comparação, os potenciais registrados usando o eletrodo de referência Ag/AgCl foram reajustados ao eletrodo reversível de hidrogênio (*reversible hydrogen electrode*, RHE), de acordo com a equação (1).^{106,107}

$$E \text{ (vs. RHE)} = E \text{ (vs. Ag/AgCl)} + 0,0591 \text{ V} \times \text{pH} + 0,199 \text{ V} \quad (1)$$

então, os potenciais depois de ajustado com respeito ao RHE (em volts) foram convertidos em elétron-volts (eV) seguindo a equação (2).¹⁰⁸

$$E(\text{eV}) = [-4,5 \text{ eV} - eE_{(\text{RHE})}] \quad (2)$$

Onde (e) é a carga do elétron de $1,6 \times 10^{-19}\text{C}$.

3.3.4 Investigação da atividade dos eletrodos de FTO/Fe₂O₃, FTO/Fe₂O₃/WO₃ e FTO/WO₃/Fe₂O₃ na degradação da Rodamina B

Os fotoanodos foram utilizados na fotodegradação de uma solução a $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ do corante Rodamina B em solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na₂SO₄. Nos estudos realizados utilizou-se uma célula eletroquímica com capacidade de 15 mL de solução, fotoeletrodo com área geométrica de $1,0 \text{ cm}^2$ e contra eletrodo (CE) de Pt. Os estudos foram realizados com 12 mL de solução contendo RhB a $\text{pH} = 5,7$ sob irradiação policromática, com temperatura $(24 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ nas configurações de fotólise, fotocátalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea eletricamente assistida (FHE). Na configuração de FH, os fotoeletrodos foram irradiados sem aplicação de potencial. A configuração FHE foi estudada por aplicação de um potencial externo de $0,70 \text{ V vs Ag/AgCl} \sim (1,23\text{V vs RHE})$ frente um contra eletrodo de Pt. A fotodegradação foi quantificada por monitoramento da concentração de RhB no máximo de absorvância da solução, com λ_{max} em (553 nm) com um espectrofotômetro de ultravioleta e visível da marca Shimadzu Modelo UV-2600.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Caracterização morfológica-estrutural dos filmes

4.1.1 Difração de raio X e o método de refinamento Rietveld

A caracterização estrutural dos filmes sintetizados pelos métodos hidrotermal e *drop casting* e submetidos a tratamento térmico de 500°C foi examinada pela técnica de DRX. Os padrões DRX dos fotoanodos preparados sobre o vidro-FTO tratados termicamente a 500°C são mostrados na Figura 4.1. Os difratogramas são comparados com as informações do banco de dados de estrutura de cristal inorgânico (*Inorganic Crystal Structure Database-ICSD*). A Figura 4.1 observamos um intenso sinal em todos os filmes com valores do ângulo 2θ igual 38,01°, 44,39° e 64,76° que são atribuídos ao substrato FTO (F:SnO₂). De acordo com o cartão ICSD No.164008 plano de crescimento preferencial (110) no ângulo 2θ (35,9°) é característico da estrutura trigonal da fase α -Fe₂O₃ com grupo de simetria espacial ($R\bar{3}c$).¹⁰⁹ Entretanto, a caracterização por DRX nos mostra que ocorreu um processo de difusão entre os átomos de ferro para o substrato FTO (Fe:SnO₂) durante a formação do filme confirmada com os planos padrões do cartão ICSD No. 193144.¹¹⁰

Os filmes com heterojunção FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃ apresentam os planos preferenciais característicos da estrutura monoclinica do γ -WO₃ (ICSD No. 17003) com simetria espacial ($P1\ 21/n\ 1$).¹¹¹ Dependendo da configuração específica da heterojunção os sinais dos planos do DRX apresentam maior intensidade. No filme de FTO|WO₃|Fe₂O₃ os padrões da Fe₂O₃ estão mais perceptível, provavelmente porque a hematita está recobrendo de forma homogênea a camada de WO₃ do filme. Entretanto, semelhante aos resultados observados para o filme α -Fe₂O₃ puro, os sinais correspondentes ao Fe:SnO₂ foram detectados nos filmes de heterojunção. Assim, durante os tratamentos hidrotermais ou térmicos, íons de ferro possivelmente foram incorporados na estrutura de filme condutor de SnO₂. Segundo Sivula et al.¹¹² no filme mesoporoso, o processo de sinterização de filmes desenvolveu em altas temperaturas, o que pode fazer com que os íons migrem do substrato para a camada de Fe₂O₃ e causem modificações eletrônicas. No presente caso, observamos o

efeito oposto, isto é, os íons migraram do óxido de ferro para o substrato de camada condutora. Infelizmente, existem poucos estudos sobre modificações estruturais do vidro condutor produzido durante os tratamentos térmicos.

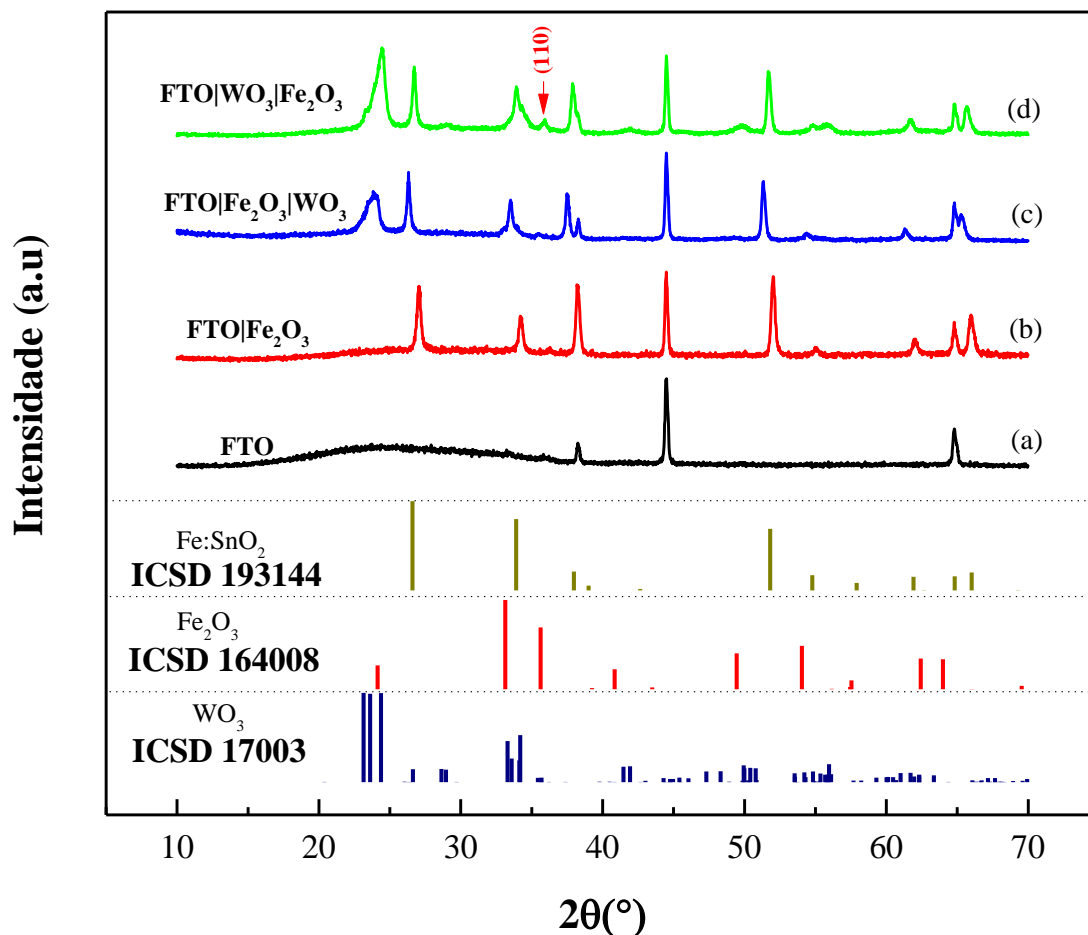


Figura 4.1. Padrões DRX dos filmes (a) FTO, (b) FTO|Fe₂O₃, (c) FTO|Fe₂O₃|WO₃ e (d) FTO|WO₃|Fe₂O₃ comparadas as linhas em vertical representa os planos da fase pura α -Fe₂O₃ ICSD No.164008 (vermelho), da fase γ -WO₃ com o ICSD No. 17003 (azul) e o cartão ICSD No. 193144 (verde-oliva) para Fe:SnO₂

O grau de ordem-desordem estrutural e periodicidade da rede do cristal foi acompanhada pela técnica de DRX. Objetivando obter a confirmação das fases foram usados os precursores para formação dos pós de Fe₂O₃ e WO₃ produzidos nas condições térmicas dos seus respectivos filmes. Esses materiais foram investigados usando o programa de refinamento estrutural Rietveld ReX PD versão 0.8.2. Os dados do refinamento estão apresentados nas Figura 4.2 e 4.3.

O Refinamento Rietveld mostrado na Figura 4.2(a) indica a existência da fase hematita, pela presença dos planos (104) e (110) nos ângulos $2\theta = 33,2^\circ$ e $35,7^\circ$ (Tabela 4.1). Os dados indica que o cristal de α -Fe₂O₃ tem a estrutura trigonal com o grupo espacial ($R\bar{3}c$)

cartão ICSD No.164008. Assim, a estrutura cristalina da α - Fe_2O_3 é ordenada com defeitos na rede devidos a existência de outras fases confirmadas pelo refinamento, com cerca de 28,68% em massa (m%) da fase γ - Fe_2O_3 de estrutura tetragonal com o grupo espacial ($P4_1 2_1 2$) comparado ao cartão ICSD No.172906,¹¹³ e também 8,23% em (m%) do precursor β - FeOOH de estrutura tetragonal com grupo espacial ($I 4/m$) ICSD No.167358¹¹⁴ observados na Figura 4.2b.

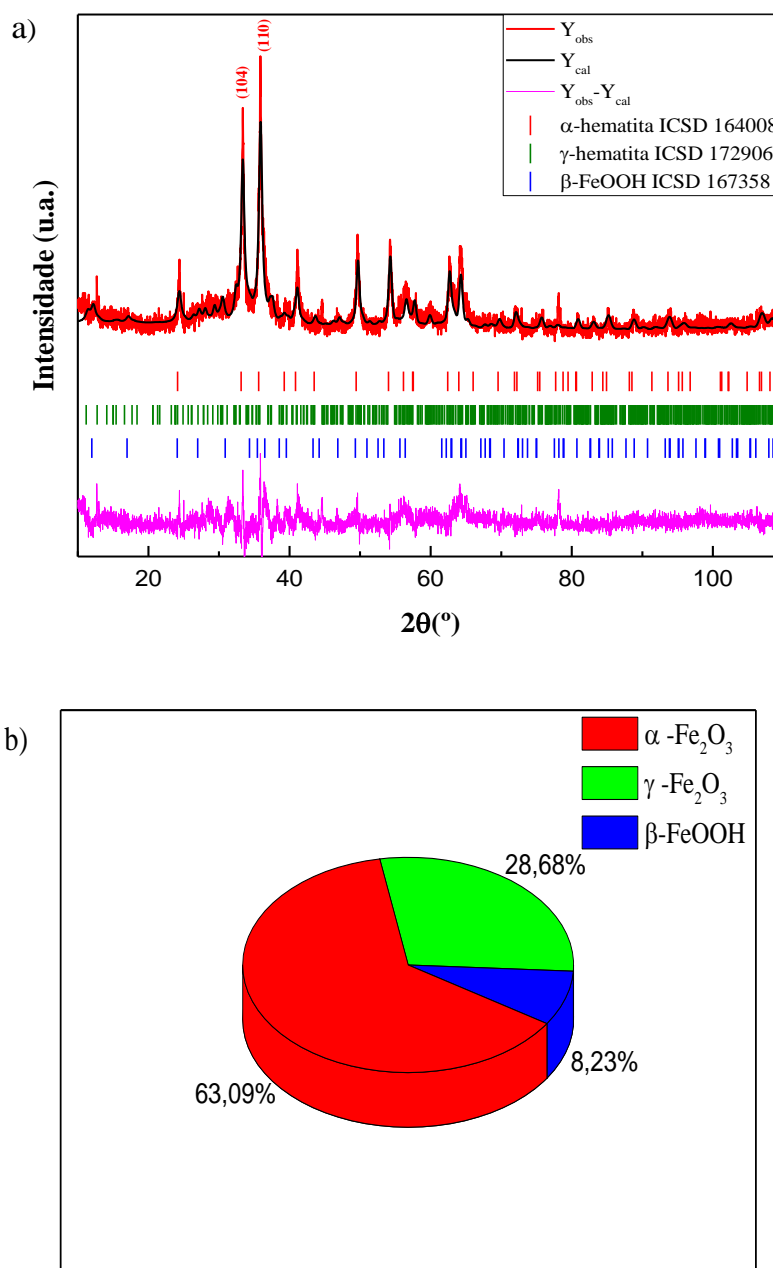


Figura 4.2. (a) Gráfico de refinamento quantitativo Rietveld do cristal Fe_2O_3 tratados termicamente a 500°C por 2h, (b) Porcentagem em massa (m%) das fases encontradas no pó de Fe_2O_3 nas fases alfa e gama e também do precursor β -FeOOH.

A presença destas fases juntamente com a fase alfa hematita indica que as condições de temperatura ou o tempo de tratamento térmico não foram suficientes para a conversão total do precursor β -FeOOH em α -Fe₂O₃. A literatura relata que FeOOH é termicamente estável, mas quando aquecida a temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação formando hematita (α -Fe₂O₃ e/ou γ -Fe₂O₃). A α -Fe₂O₃ é muito estável e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da γ -Fe₂O₃ que provoca a mudança da estrutura tetragonal para trigonal.^{115,116} Os dados do refinamento Rietveld estão na tabela 4.1.

Os dados do refinamento (Tabela 4.2) indicam que o cristal WO₃ tem a estrutura monoclinica com o grupo espacial (*P1 21/n 1*). O grau de ordem-desordem estrutural e periodicidade da rede do cristal foi acompanhada pela técnica de DRX. Assim, a estrutura do WO₃ é completamente cristalina e ordenada com pouco defeitos na rede. Com isso, os padrões DRX a qual foi comparado com os filmes, foi usado para identificar a fase monoclinica pura do cristal, correspondendo ao ICSD No. 17003.

O difratograma de raios X obtido para os pós de Fe₂O₃ e WO₃ (Figuras 4.2 e 4.3), apresenta o formato dos picos descrito por função atribuída a contribuição de Gaussianas e Lorentzianas. Que buscou os ajustes dos picos com base na função pseudo-Voigt e *background* para obter os valores que determinam a aproximação do experimental e o calculado para a amostra no refinamento Rietveld, apresentando o valor de fator de $R_w \sim 22,7$ e $Gof \sim 1,4$ devido a existência de três fases cristal no pó de Fe₂O₃. Para o pó de WO₃ o valor de fator $R_w \sim 13\%$ e $Gof = 1,80$ (Tabela 4.2). Dados dos parâmetros de rede foram determinadas pelo refinamento Rietveld estão consonantes com o referencial teórico, dentre as fases mais comuns do cristal, a monoclinica γ -WO₃ é a mais estável em atmosfera oxidante.¹¹⁷

Tabela 4.1. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e sítios ocupacionais obtidos pelo os dados do refinamento Rietveld do pó com cristais de α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ e β -FeOOH, após tratamento térmico de 500°C por 2 h.

α-Fe₂O₃ (63,09%)					
Átomos	Wyckoff	Sítio	X	y	z
Fe1	12 c	3	0,001	0	0,3557
O1	18 e	2	0,3085	0	0,25
a=5,035893 Å, b=5,035893 Å, c=13,77716 Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, V=306,6Å ³ , Rw=22,7%, Rp=17,7% , Rexp=16,1%, $\chi^2 = 1,96$ e Gof=1,40					
γ-Fe₂O₃ (28,68%)					
Átomos	Wyckoff	Sítio	X	y	z
Fe1	8b	1	0,737732	1,025543	0,029169
Fe2	8b	1	0,694448	0,984125	0,372483
Fe3	8b	1	0,723904	0,949649	0,686434
Fe4	4a	2	0,628026	0,628026	0,0
Fe5	8b	1	0,592575	0,591986	0,337926
Fe6	8b	1	0,391366	0,84383	0,993673
Fe7	8b	1	0,321876	0,858014	0,306923
Fe8	8b	1	0,357988	0,811691	0,6608885
Fe9	4a	2	0,159697	0,159697	0,0
O1	8b	1	0,546434	0,978768	-0,042514
O2	8b	1	0,654448	0,923924	0,371412
O3	8b	1	0,722985	0,95429	0,677206
O4	8b	1	0,126815	0,152888	-0,002519
O5	8b	1	0,186651	0,233492	0,340321
O6	8b	1	-0,055017	0,298496	0,698861
O7	8b	1	0,158314	0,945303	-0,001017
O8	8b	1	0,048977	0,793668	0,375706
O9	8b	1	-0,03621	0,680245	0,629389
O10	8b	1	0,374955	0,610128	0,006448
O11	8b	1	0,392316	0,47868	0,368234
O12	8b	1	0,358489	0,575627	0,669024
a=8,330081 Å, b=8,330081 Å, c=25,100987 Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, V=1741,764 Å ³ , Rw=22,7%, Rp=17,7% , Rexp=16,1%, $\chi^2 = 1,96$ e Gof=1,40					
β-FeOOH (8,23%)					
Átomos	Wyckoff	Sítio	X	y	z
Fe1	8h	m..	0,3467	0,145271	0,0
O1	8h	m..	0,121534	0,212948	0,0
O2	8h	m..	0,527792	0,173668	0,0
H1	8h	m..	0,03233	-0,092258	0,0
a=10,456542 Å, b=10,456542 Å, c=3,006369 Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, V=328,714 Å ³ , Rw=22,7%, Rp=17,7% , Rexp=16,1%, $\chi^2 = 1,96$ e Gof=1,40					

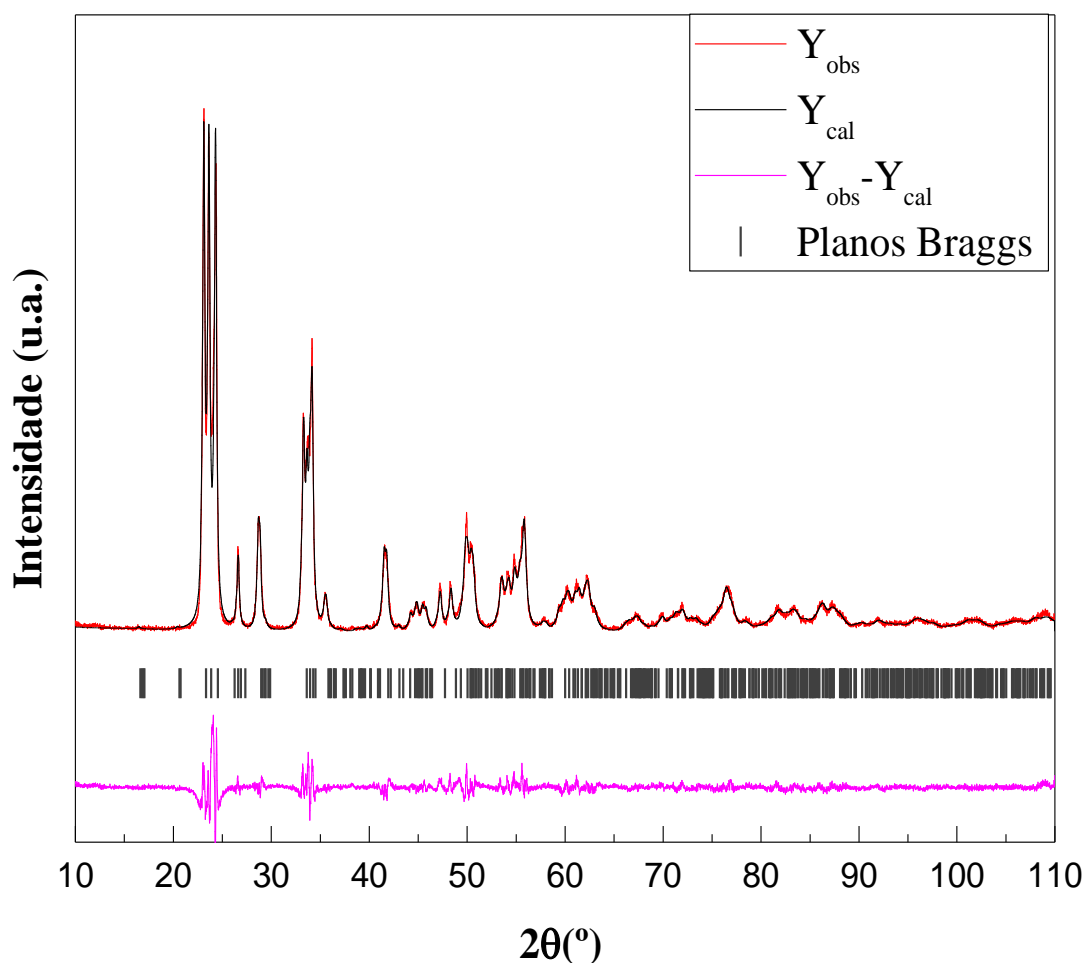


Figura 4.3. Gráfico de refinamento Rietveld do cristal γ -WO₃ tratados termicamente a 500°C por 2h.

Tabela 4.2. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e sítios ocupacionais obtidos pelo os dados do refinamento Rietveld para cristal γ -WO₃ calcinado a 500°C por 2 h.

Átomos	Wyckoff	Sítio	x	y	z
W1	4e	1	0,24544	0,03006	0,28842
W2	4e	1	0,25408	0,02484	0,77732
O1	4e	1	0,02961	0,03748	0,22168
O2	4e	1	0,01278	0,43697	0,22123
O3	4e	1	0,28646	0,26030	0,28025
O4	4e	1	0,20421	0,26938	0,71516
O5	4e	1	0,28194	0,03076	0,00581
O6	4e	1	0,28254	0,50271	0,00954
$a=7,2472 \text{ \AA}$, $b=7,4516 \text{ \AA}$, $c=7,6166 \text{ \AA}$, $\beta=90,5100^\circ$, $V=411,31 \text{ \AA}^3$, $R_w=13\%$, $R_p=9,7\%$, $R_{exp}=7,2\%$, $\chi^2 = 3,2$ e $Gof=1,80$					

4.1.2 Caracterização morfológica dos filmes

A morfologia, espessura e tamanho de partículas dos filmes imobilizados sobre o vidro-FTO com densidade de massa média dos filmes de $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$ obtidos por medidas em triplicata, são apresentados na imagem de MEV-FEG Figura 4.4. Nos filmes o Fe_2O_3 apresentam morfologia similar a nanobastões (*nanorods*) perpendicular ao substrato. Kim e seus colaboradores,^{118,119} relatam que durante processo hidrotermal dos precursores de Fe^{+3} em pH ácido, ocorre o crescimento do oxi-hidróxido de ferro ($\beta\text{-FeOOH}$) em estrutura 1-D sobre a superfície do substrato de vidro condutor transparente. O $\beta\text{-FeOOH}$ é convertido em hematita durante o tratamento térmico.

A partir das imagens MEV-FEG mostradas nas Figuras 4.4a-b (filmes $\text{FTO}|\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{FTO}|\text{Fe}_2\text{O}_3|\text{WO}_3$) foi possível observar que a adição da camada de WO_3 não alterou de forma ou diâmetro dos nanobastões de hematita de aproximadamente 79 nm e que também não recobriu de forma homogênea a superfície dos filmes formando aglomerados de partículas de WO_3 em regiões isoladas da superfície do filme. Na figura 4.4c (filme $\text{FTO}|\text{WO}_3|\text{Fe}_2\text{O}_3$) observa-se que ocorreu uma redução no diâmetro dos nanobastões de Fe_2O_3 para ~ 70 nm com mostra os histogramas (*inset* Figura 4.4 d-f) com contagem de 100 nanobastões em cada filme.

As Figuras 4.4d-e ilustram as secções transversais dos filmes de $\text{FTO}|\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{FTO}|\text{Fe}_2\text{O}_3|\text{WO}_3$ com espessuras similares próximo de 1250 nm, demonstrando que a adição da fina camada de WO_3 sobre a superfície do filme de Fe_2O_3 , não alterou de forma significativa a espessura do filme formado nesta heterojunção. Contudo, a imagem lateral do filme mostrada na Figura 4.4f ($\text{FTO}|\text{WO}_3|\text{Fe}_2\text{O}_3$) revela que este filme apresentou uma espessura próxima de 670 nm, essa redução de espessura pode ser atribuída a uma perda de parte das partículas do WO_3 da superfície do FTO durante o processo hidrotermal dificultando a fixação do $\beta\text{-FeOOH}$ precursor da hematita antes do tratamento térmico no filme.

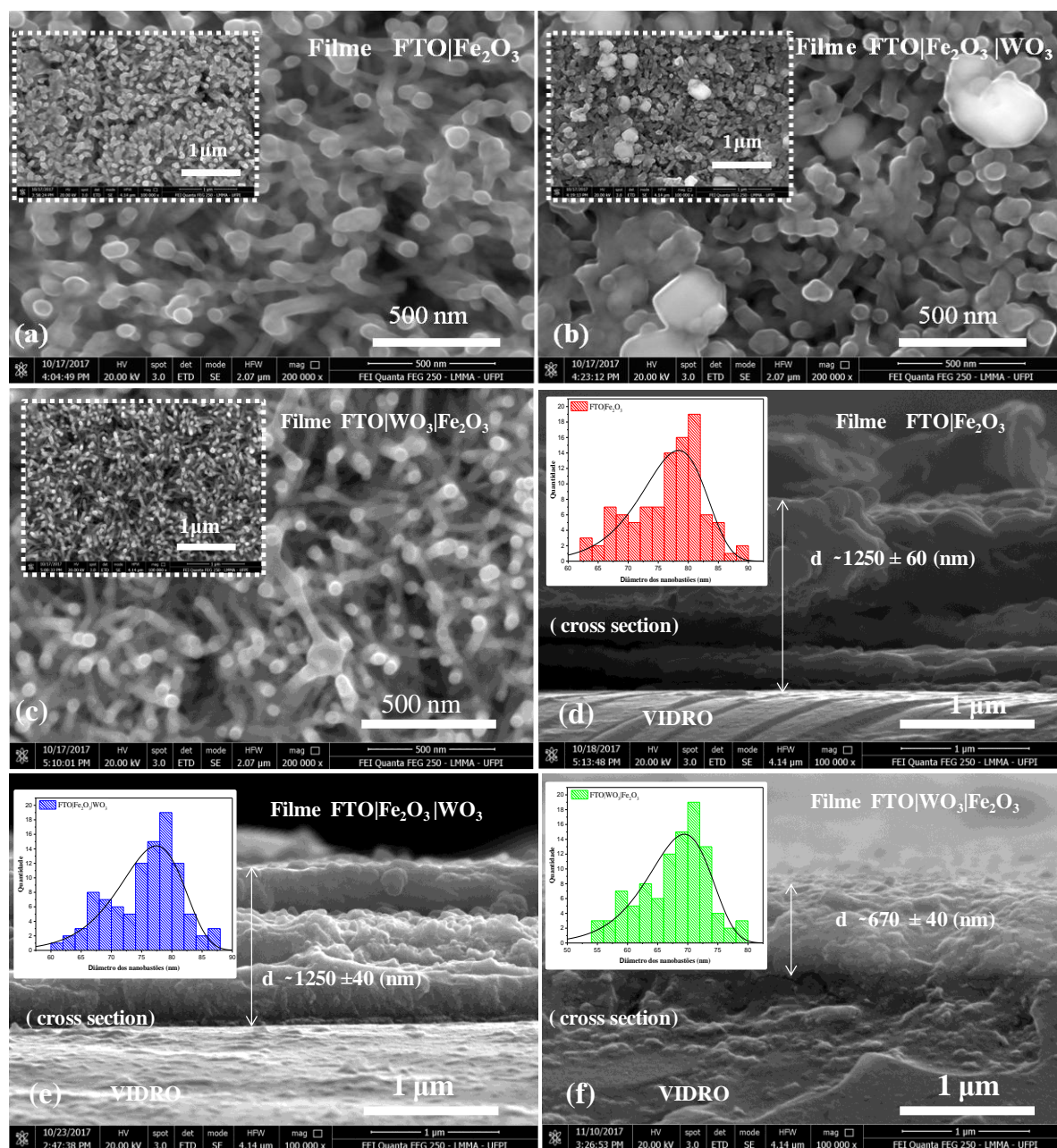


Figura 4.4. Imagem MEV-FEG da superfície e seção transversal (*cross section*) dos filmes de (a,d) FTO/Fe₂O₃, (b,e) FTO/Fe₂O₃/WO₃ e (c,f) FTO/Fe₂O₃/WO₃. *Inset*: (a-c) imagem em baixa magnificação da superfície e (d-f) histograma do diâmetro dos nanobastões Fe₂O₃.

4.2 Estimativa de Energia de Band Gap (E_{BG})

4.2.1 Estimativa de E_{BG} pelo método de WOOD-TAUC

Como mostrado na Figura 4.5, foram realizados os estudos ópticos utilizando espectroscopia UV-Vis através da transmitância dos filmes. A partir dos espectros de UV-Vis

foi observado que ocorreu uma redução na transmitância em todos os filmes, sugerindo que a luz visível pode promover elétrons da BV para BC, superando a energia do *band gap*. A partir das curvas de UV-Vis, foi possível determinar a energia óptica dos filmes ou a energia de *band gap* (E_{BG}), pelo método de Wood-Tauc.¹²⁰ As curvas mostradas na Figura 4.5 (*inset*) sugerem energias de transição eletrônica indireta de 2,1, 1,8 e 2,4 eV para os filmes FTO|Fe₂O₃, FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃, respectivamente. Em ambas as configurações, a adição de uma camada WO₃ (com $E_{BG} \sim 2,8$ eV).^{121,122} alterou a energia do *bandgap* de Fe₂O₃. Da mesma forma, Vignesh et. al,¹²³ demonstrou que a incorporação de CdS e CuWO₄ no TiO₂ influencia fortemente as propriedades ópticas ao estreitar o *gap*, permitindo que o TiO₂ absorva a luz visível. Assim, demonstramos que a presença de WO₃, no topo ou abaixo da camada de hematita, causa diferentes alterações nos valores de E_{BG} , sugerindo que transições indiretas distintas ocorram nesses materiais.

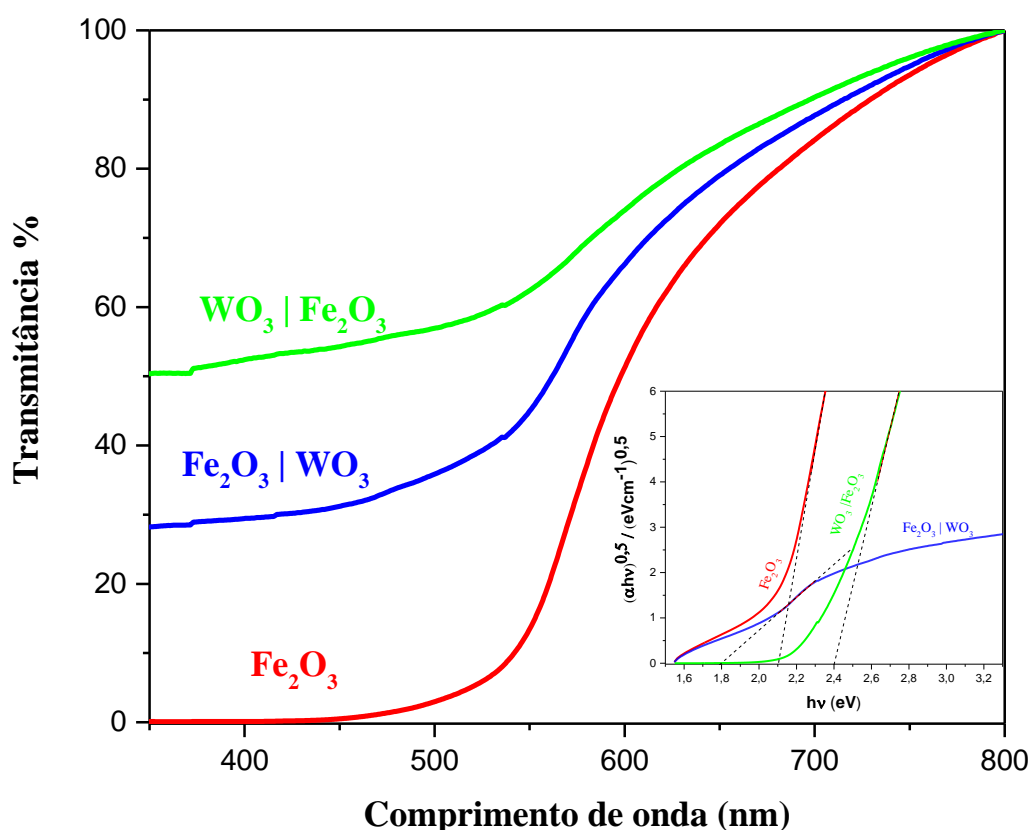


Figura 4.5. Curvas de transmitância UV-Vis para os filmes de FTO|Fe₂O₃(vermelho) FTO|Fe₂O₃|WO₃ (azul) e FTO|WO₃|Fe₂O₃ (verde) tratados termicamente a 500°C por 2h. *Inset*: Gráficos obtidos pelo método Wood-Tauc para filmes considerando energia de transição indireta.

4.3 Caracterização fotoeletroquímicas dos filmes

As propriedades fotoeletroquímicas dos filmes FTO|Fe₂O₃, FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃ com área geométrica ~1.0 cm² foram investigadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, sob irradiação policromática, utilizando uma solução aquosa de Na₂SO₄ a 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte inerte. Os eletrodos FTO|Fe₂O₃, FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃ em contato com o eletrólito no escuro, apresentaram respectivamente potencial de circuito aberto (V_{OC}) 0,10, 0,20 e 0,18 V vs Ag/AgCl e sob condição de irradiação, o V_{OC} desloca para valores mais negativos, correspondendo a 0,07, 0,17 e 0,13 V (vs Ag/AgCl) comportamento típico de semicondutores tipo-*n* com uma variação média de fotopotencial de -0,03V.

A literatura relata que em semicondutores do tipo-*n* também ocorre separação de carga para irradiação com energia $\lambda \geq E_{BG}$. Se a cinética de reação das lacunas com algumas espécies presentes na solução é mais rápida que o processo de recombinação elétron-lacuna, o elétron foto gerado pode ser transferido através dos cristalitos que constituem o filme.¹²⁴ Enquanto isso, o elétron pode chegar ao substrato condutor e ser coletado pelo circuito externo, gerando assim fotocorrente anódica.

Os voltamogramas de varredura linear (LSV) para os eletrodos foram obtidos em uma janela de potencial de -0,1 a 1,2 V vs Ag/AgCl com uma interrupção de luz (*chopper* em 0,2 Hz) com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ são apresentados na Figura 4.6. O comportamento das curvas de fotocorrente vs potencial mostra que as heterojunções FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃ apresentam um aumento nos valores iniciais de fotocorrente de 3 e 5 vezes respectivamente, quando comparadas a fotocorrente de (~ 3,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$) do filme de FTO|Fe₂O₃ aplicando o potencial em 0,7 V vs Ag/AgCl aproximadamente (1.23 V vs RHE) sendo estes valores observados de forma comparativa na Figura 4.8. Os gráficos *inset* da Figura 4.6 é obtido experimentalmente pelo o modelo de Butler-Gärtner, utilizando os dados obtidos do quadrado da fotocorrente (I_{ph})² com esse método é possível fazer a determinação do potencial de banda plana - *flat band* (E_{fb}) de semicondutores.¹²⁵ Esta metodologia basea-se na extrapolação de um linha para o ponto de fotocorrente zero com a do potencial aplicado que representa o E_{fb} de acordo a equação de Butler-Gärtner (3).¹²⁶

$$I_{ph} = \alpha W_0 q \varphi_0 \sqrt{E - E_{fb}} \quad (3)$$

Onde (φ_0) é a intensidade irradiação, (α) o coeficiente de absorção, (q) a carga do elétron, (W_0) a largura da camada de depleção e (E_{fb}) é o potencial da banda plana.

Com base neste modelo foi possível determinar os valores de E_{fb} do filme FTO|Fe₂O₃ em -0,06 V (vs. Ag/AgCl), equivalente a 0,47 V vs RHE para os filmes formados a heterojunção FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃ os valores de E_{fb} foram de 0,18 e 0,32 V (vs. Ag/AgCl). O E_{fb} foi obtido pelo pontos médios de $(I_{ph})^2$ através da extrapolação da parte linear dos gráficos. Um filme de γ -WO₃ foi produzido pelo método *drop casting*, submetido ao tratamento térmico especificados (item 3.2.2) e utilizado para efeito de comparação a obtenção do valor de E_{fb} desse semiconductor que correspondeu a 0,17 V (vs Ag/AgCl) valor \sim (0,70 V vs RHE).

A determinação do E_{fb} , é um importante parâmetro eletroquímico para determinar a posição da BC, pois em semicondutores do tipo-*n*, o nível de Fermi (E_F) está muito próximo da BC. Considerando que o $E_F \approx E_{fb}$, pode-se estimar o valor do potencial da borda da banda de condução, quando o número de portadores de cargas no semiconductor e no eletrólito são aproximadamente iguais, conforme a equação (4).¹²⁷

$$E_{BC} = E_{fb} - \frac{kT}{e} \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (4)$$

Onde (k) é a constante de *Boltzmann*, (T) a temperatura em *Kelvin*, (e) a carga do elétron, (N_C) é a densidade efetiva de estados na borda da banda de condução e (N_D) a densidade de carga efetiva. Considerando que o segundo termo da Equação 4 seja pequeno o desvio entre N_D e N_C e apresentarem valores semelhantes, logo E_{BC} é aproximadamente igual ao E_{fb} .^{128,129}

Assim, conhecendo os valores relativos da borda da banda de condução dos semicondutores (Fe₂O₃ e WO₃) e comparar com valores de E_{BG} é possível construir um diagrama com as posições exatas para a BC e BV dos eletrodos, relacionando com os valores de E_{BG} dos semicondutores. A fotocorrente produzida pela heterojunção de dois semicondutores pode ser melhorada quando as posições das bordas das bandas são favoráveis ao transporte de elétrons.

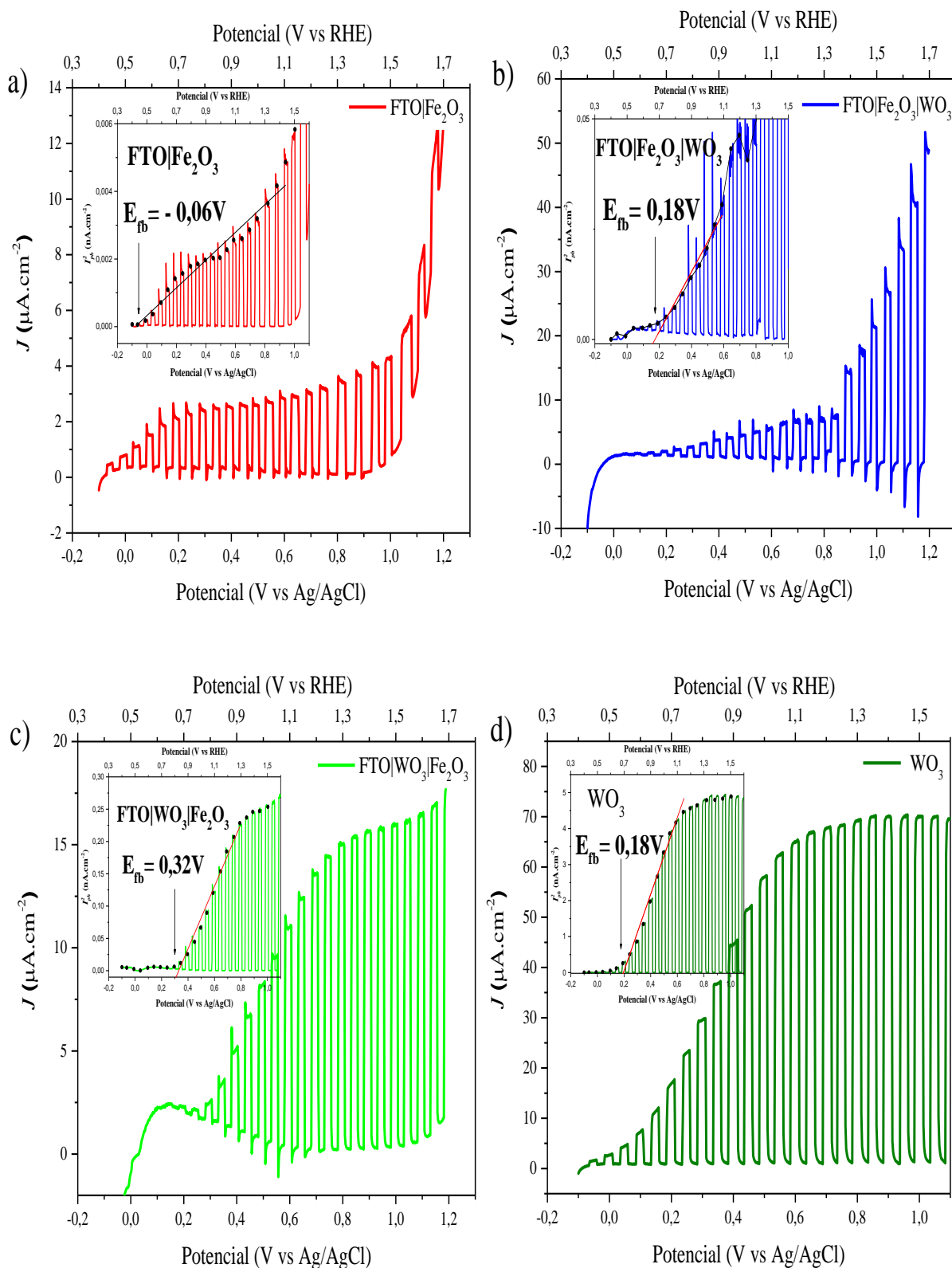


Figura 4.6 Voltametria linear aplicado um potencial de -0,1 a 1,2 V vs Ag/AgCl com interrupção de luz visível a cada 5s e velocidade de varredura 5mVs^{-1} . (a) FTO|Fe₂O₃, (b) FTO|Fe₂O₃|WO₃, (c) FTO|WO₃|Fe₂O₃ e (d) filme de WO₃. Inset: $(I_{ph})^2$ vs. V.

Na Figura 4.7 mostra uma das posições relativas das bordas da banda de valência e condução das heterojunções nos filme sobre o vidro FTO. A Figura 4.7a mostra que o Fe_2O_3 exibiu posições de borda de banda condução mais negativas em comparação com a do WO_3 na escala de energia em eletrodo de referência de hidrogênio (RHE). Nesta configuração, o filme de $\text{FTO}|\text{WO}_3|\text{Fe}_2\text{O}_3$ formou uma heterojunção favorável porque o WO_3 , que estava em contato com o vidro condutor, promoveu melhor separação de carga e permitiu que os elétrons fluíssem para dentro do *bulk* do fotoanodo enquanto as lacunas eram conduzidas em direção à interface eletrólito-eletrodo. A Figura 4.7b mostra a configuração do fotoanodo $\text{FTO}|\text{Fe}_2\text{O}_3|\text{WO}_3$, nesta organização quando o óxido de ferro está em contato com o substrato condutor, é formada uma configuração na heterojunção desfavorável ao transporte de cargas foto gerados no *bulk* do fotoanodo. Nesta última configuração, a posição relativas bordas de condução e de valência do WO_3 impede o transporte de elétrons na BC do filme. Assim, os elétrons que foram fotoexcitados do óxido de ferro podem retornar a BV ou ser injetados no BC do WO_3 provocando uma maior probabilidade de recombinação do par e^-/h^+ no fotoanodo diminuindo a densidade de fotocorrente. Estas explicações estão em conformidade com as intensidades de fotocorrente observadas na Figura 4.6.

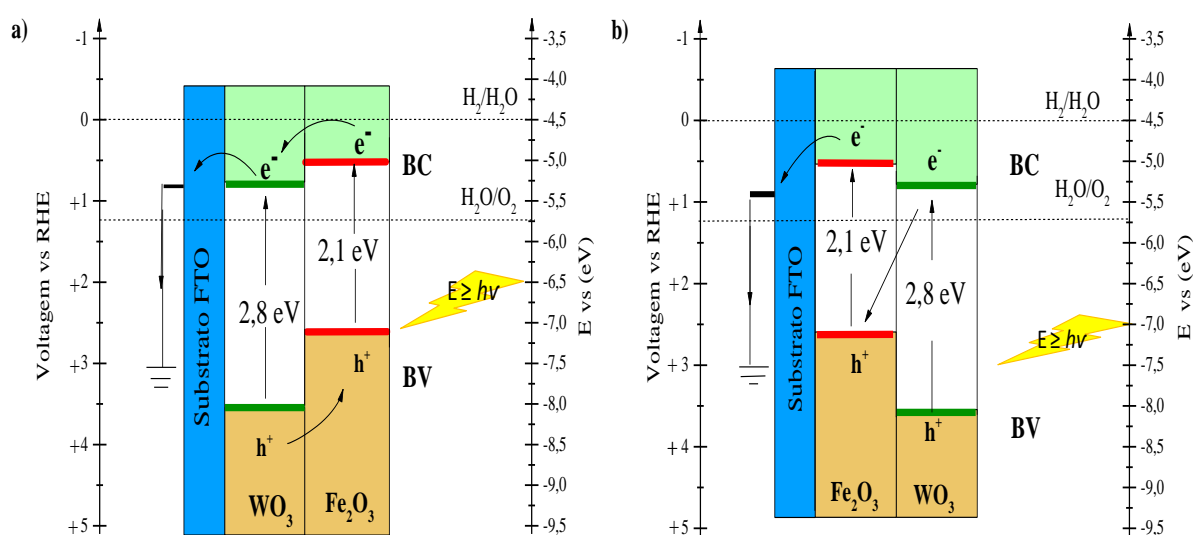


Figura 4.7 – Ilustração qualitativa do processo de transporte e separação de cargas e^-/h^+ entre os semicondutores Fe_2O_3 e WO_3 depositados sobre o substrato de vidro FTO.

A Figura 4.8 mostra as curvas de cronoamperometria obtidas em solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ em potencial constante aplicado de $0,8 \text{ V vs Ag/ AgCl} \sim (1,33 \text{ V vs RHE})$ valor um pouco superior do potencial de oxidação da água mais que não interfere de forma

significativa no valor da densidade de fotocorrente entre estes potenciais como foi observado na figura 4.6. Esse teste foi realizado inicialmente na condição de escuro com irradiação policromática com uma interrupção de luz em cada 100s.

Os eletrodos FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃ demonstraram um valor inicial de fotocorrente respectivamente de 9,4 e 13,8 $\mu\text{A cm}^{-2}$ valores em torno de 3,0 e 5,0 superiores ao filme de Fe₂O₃ (3,2 $\mu\text{A cm}^{-2}$), conforme discutido previamente nas curvas de voltamogramas lineares (Figura 4.6).

Durante a análise de 700s na cronoamperometria foi observado na condição de escuro (*off*), a densidade de corrente é quase zero em todas as curvas. Imediatamente após iluminação (*on*) é possível observar um pico de corrente seguida de uma queda exponencial nos valores de fotocorrentes, sugerindo que ocorre indícios de recombinação de cargas mesmo em condições de irradiação e polarização.

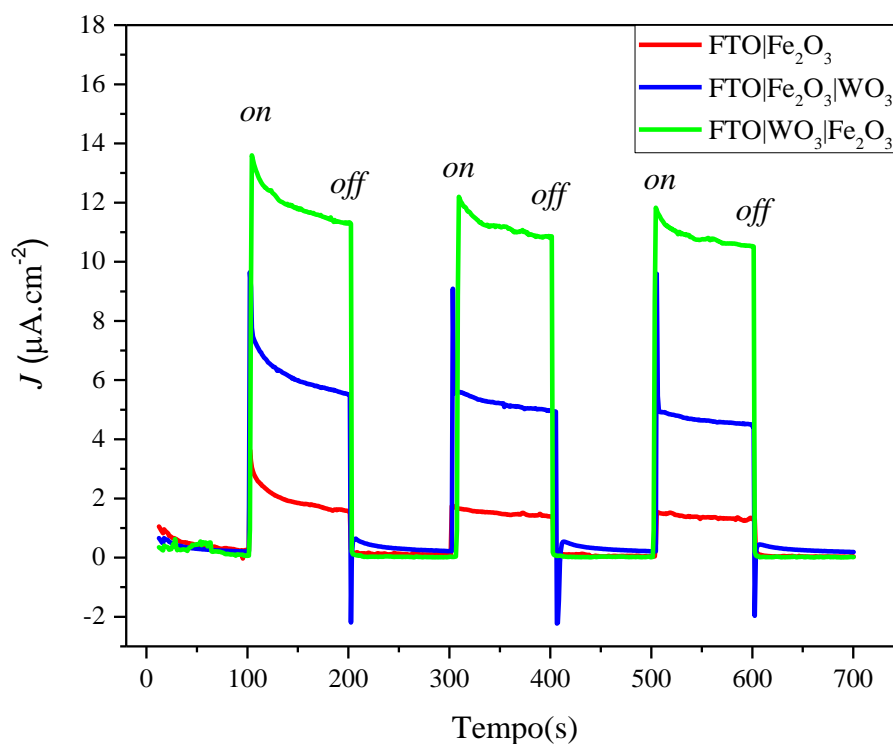


Figura 4.8. Curvas de densidade fotocorrente–tempo (J - t) aplicado um potencial de 0,80 V vs Ag/AgCl durante interrupção de luz visível a cada 100 s e eletrólito de suporte Na₂SO₄ a 0,1 mol L⁻¹.

Para verificar a estabilidade da fotocorrente nos filmes foi realizado uma análise de cronoamperometria aplicado-se três diferentes potenciais 0,65, 0,80 e 0,95V (vs Ag/AgCl) próximo ao potencial de redox da água (1,23 V vs RHE) com irradiação interrompida e mudança

de potenciais a cada 60 min duração total de 3h. As curvas de cronoamperometria obtidas em solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com potenciais aplicados de 0,65, 0,80 e 0,95 V (vs Ag/ AgCl) são apresentados pela Figura 4.9. Onde foi observado que na condição de escuro, nos três fotoanodos apresentaram correntes quase zero com pequeno sinal de corrente nas mudanças de potenciais. Quando irradiado os filmes polarizados inicialmente a 0,65 V, observa-se um rápido aumento na curva de densidade de fotocorrente pela injeção de elétrons da BV para BC. O decréscimo de fotocorrente é observado em todos os filmes durante nos 60 min de análise em cada potencial aplicado. Isso ocorre devido a recombinação de cargas, mesmo com o eletrodo polarizado e irradiado. A média de corrente dos filmes FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃ aplicando o potencial de 0,80 V foi de 5 e 8 vezes superior ao fotoanodo de Fe₂O₃. As médias de fotocorrente obtidas durante esta análise são mostradas na Tabela 4.3.

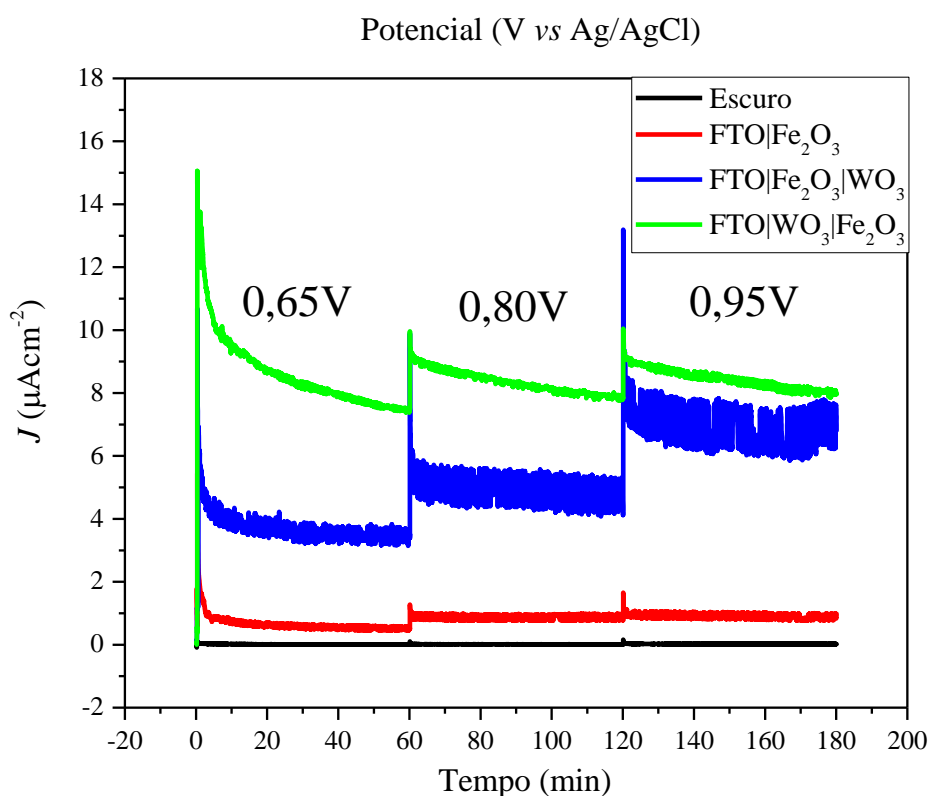


Figura 4.9. Curvas de densidade fotocorrente–tempo (J - t) aplicando os potenciais 0,65, 0,80 e 0,95 V (vs Ag / AgCl) no escuro e sem interrupção luz em solução aquosa de Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Tabela 4.3 Fotocorrente médias dos filmes FTO|Fe₂O₃, FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃ obtidas pela média aritméticas de *J*/ cada 60 min, nos potenciais aplicados de 0,65 , 0,80 e 0,95 V vs Ag/AgCl

Media de Fotocorrente por Potencial aplicado V vs Ag/AgCl			
Filmes/potencial	0,65 V	0,80V	0,95 V
FTO Fe ₂ O ₃	0,76 μA	0,86 μA	0,89 μA
FTO Fe ₂ O ₃ WO ₃	3,88 μA	5,06 μA	6,99 μA
FTO WO ₃ Fe ₂ O ₃	8,32 μA	8,37 μA	8,46μA

Esta análise indica que o filme da heterojunção FTO|WO₃|Fe₂O₃ apresentou melhor estabilidade e uma maior densidade de fotocorrente comparado aos outros dois fotoanodos durante 3 h de irradiação, pois nesta configuração as sobreposições das BC e BV dos dois semicondutores apresentam níveis de energia favorável ao transporte de elétrons reduzindo a recombinação do par (e⁻/h⁺) formado e desta forma aumentando a densidade de fotocorrente.

4.4 Aplicação dos eletrodos FTO/Fe₂O₃, FTO/Fe₂O₃/WO₃ e FTO/WO₃/Fe₂O₃ na degradação de Rodamina B

4.4.1 Caracterização da solução aquosa contendo o corante

A Figura 4.10 apresenta voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução aquosa contendo 2,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de Rodamina B (RhB) em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Usando o filme de Fe₂O₃ como eletrodo de trabalho o eletrólito suporte na ausência de irradiação apresentou um pequeno valor de corrente entre os potenciais de despreendimento de hidrogênio (RDH) e de oxigênio (RDO). O voltamograma cíclico (VC) obtido para o eletrólito suporte contendo 2,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ do corante revelou um sinal de corrente anódica de 40 μA cm⁻² em potencial de 1,0 V vs. Ag/AgCl e velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹ foi atribuído a oxidação de RhB.¹³⁰ O potencial de oxidação foi utilizado para avaliar a interação dos potenciais redox dos semicondutores com o poluente.

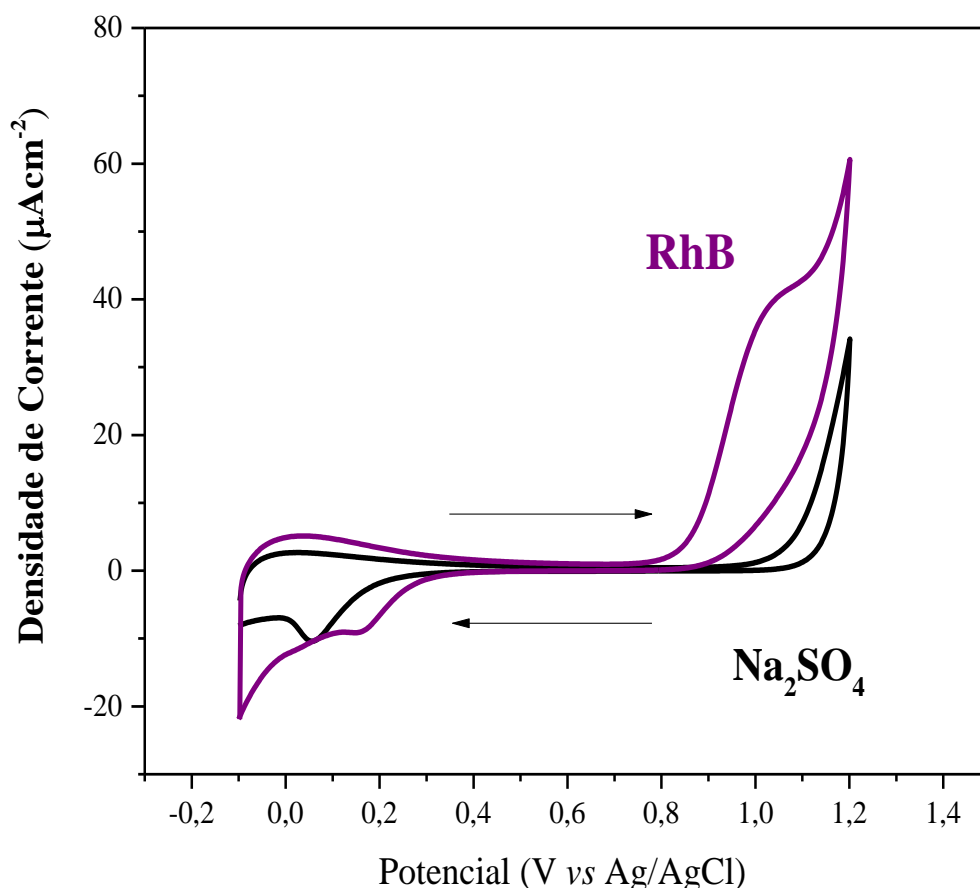


Figura 4.10. Voltamogramas cíclicos (20 mVs^{-1}) obtidos na presença de solução aquosa contendo $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de RhB no eletrólito suporte de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodo de $\text{FTO}|\text{Fe}_2\text{O}_3$ na ausência de irradiação.

Objetivando a aplicação dos eletrodos para oxidação fotocatalítica do corante RhB, um diagrama de energia para a interface fotocatalisador/solução aquosa contendo corante foi montado considerando as posições da banda de valência (BV) e banda de condução (BC) dos filmes e as energias HOMO e LUMO para o corante RhB. O diagrama de energia com as bordas da BV e BC para os filmes de Fe_2O_3 e WO_3 foram determinados experimentalmente a partir das medidas de fotocorrente em diferentes potenciais aplicados conforme discutido no tópico 4.3.

Para as moléculas orgânicas, a energia HOMO pode ser correlacionada com o potencial de oxidação.¹³¹ A partir do VC apresentado na figura 4.10, o potencial redox de RhB foi identificado em aproximadamente $1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$; convertendo esse potencial para escala de energia, o nível HOMO foi estimado em $-6,05 \text{ eV}$.

A energia HOMO-LUMO para o corante RhB pode ser associado à sua absorção em UV-Vis. A Figura 4.11 apresenta espectro de absorbância obtido para uma solução contendo o

corante RhB a $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ dissolvido em Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A diferença de energia entre o HOMO e LUMO do corante foi determinado a partir do banda de absorção principal do corante em $\lambda_{\text{máx}}$ 553 nm. Considerando que a banda de absorção máxima do corante ocorre devido uma transição eletrônica do HOMO para LUMO, o valor de energia do LUMO pode ser estimado pela equação $[E(\text{eV}) = 1241/\lambda(\text{nm})]$ obtendo o valor de 2,24 eV. Assim o valor estimado para o LUMO do corante foi de $-3,81 \text{ eV}$. Com base nestas informações foi possível fazer uma ilustração entre as posições relativas de BV e BC dos fotoanodos heteroestruturados e da posição HOMO e LUMO do corante ilustrada na Figura 4.12.

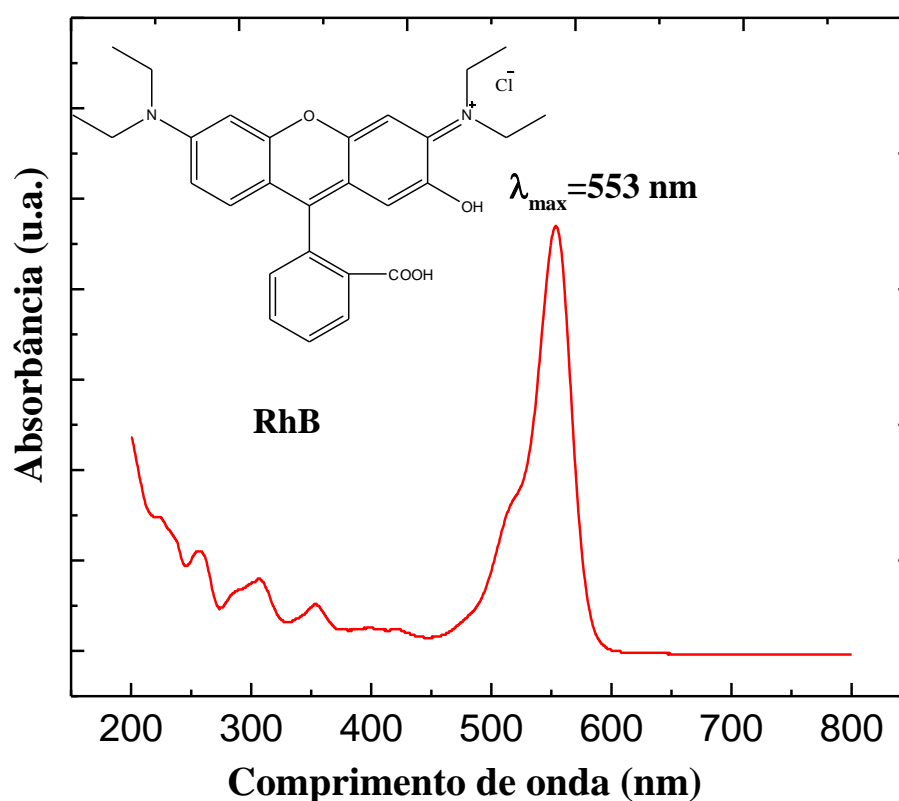


Figura 4.11 Estrutura molecular e espectro de absorbância de uma solução contendo $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RhB dissolvido em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

O diagrama de energia para a interface fotocatalisador/corante apresentado na Figura 4.12 ilustra que sob irradiação de luz visível que o corante RhB pode ser oxidado na superfície dos filmes uma vez que o HOMO da molécula é menos negativo que a BC do semiconductor na escala de energia no vácuo (eV). Nessa condição, os elétrons excitados por absorção de fótons a partir do HOMO do corante são transferidos para a BC do semiconductor, onde podem ser capturados pelo oxigênio dissolvido na água produzindo várias espécies com

forte capacidade redutora, deixando as lacunas disponíveis para oxidar a água e produz radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) entre outros que favorece a oxidação dos compostos orgânicos.

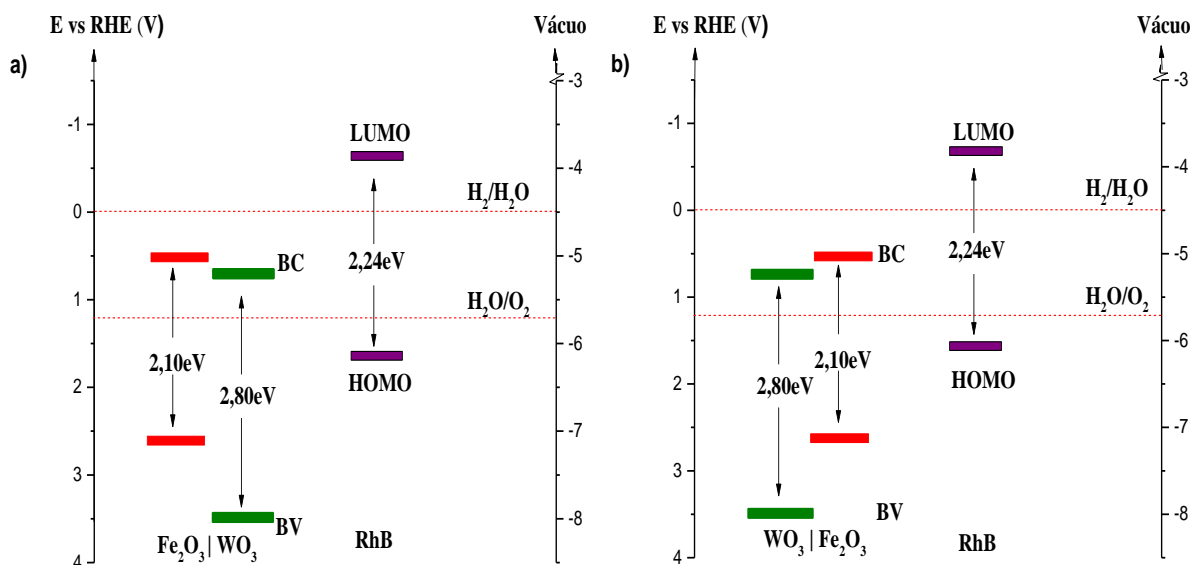


Figura 4.12 Diagrama de energia para interface fotocatalisador/Corante RhB em solução aquosa, considerando o HOMO e LUMO do corante e das bordas da BV e BC dos filmes formados pela heterojunção: a) FTO|Fe₂O₃|WO₃ e b) FTO|WO₃|Fe₂O₃.

4.4.2 Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes na degradação de RhB

Conhecendo os parâmetros do corante desta forma, foi investigado a atividade fotocatalítica dos eletrodos FTO|Fe₂O₃, FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃ para a degradação do corante RhB nas configurações de fotocatalise heterogênea (FH) isto é, sem aplicação de potencial e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE) aplicando um potencial de 0,7V vs Ag/AgCl ~ (1,23V vs RHE) comparada com a fotólise. Os fotoeletrodos com área geométrica de 1,0 cm² e massa média de 0,2 mg foram utilizado em uma célula de quartzo com volume de 15 mL contendo uma solução de RhB ($C_0 = 5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹), sob irradiação policromática. Para efeito de comparação, na degradação da uma solução de RhB, utilizou-se um vidro de FTO sem fotocatalisador no processo de fotólise. Na configuração de FH, o fotoanodo e contra eletrodo (CE) foram mantidos durante 180 min de irradiação policromática em curto-circuito, $E = 0$ V, quanto que em condições de FHE, os eletrodos semicondutores irradiados foi polarizado em 0,7 V para minimizar a recombinação de cargas e auxiliar eletroquimicamente na oxidação do corante. Os dados destes processos são ilustrados na Figura 4.13.

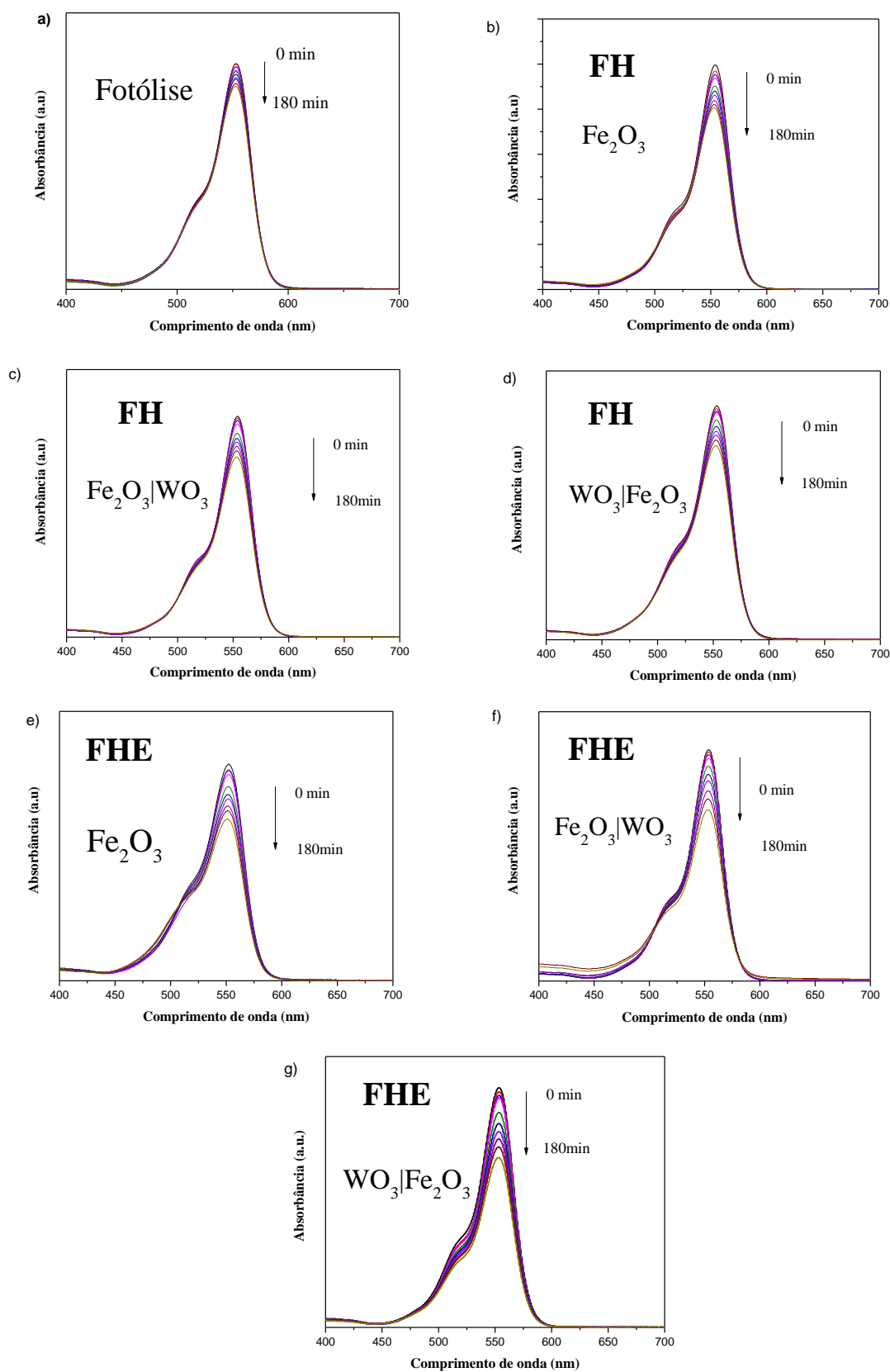


Figura 4.13. Espectros de absorção da solução de RhB no decorrer do tratamento irradiado na ausência dos fotocatalisadores fotólise (a), na configuração de FH (b,c e d) e na configuração de FHE (e, f e g) sob irradiação de luz visível (condições experimentais: $C_0 = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 5,7$).

De acordo com a literatura as reações de degradação de compostos orgânicos seguem o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) definido pela equação (5).¹³²

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (5)$$

Onde (r) é a taxa inicial de foto-oxidação, (C) é a concentração do reagente, (t) é o seu tempo de irradiação, (k) é a constante de velocidade e (K) constante de adsorção das espécies em solução. Este modelo é sempre seguido pela simplicidade na resolução dos resultados experimentais em que são utilizadas concentrações muito baixa. Os valores da concentração da Rodamina B (%) durante o tempo de degradação foram estimados usando a equação (6).¹³³

$$\text{Concentração de RhB(\%)} = \left(\frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\% \quad (6)$$

Onde A_0 é a absorbância inicial da RhB em 553 nm e A_t é a absorbância no intervalo de tempo (t). Desta forma, como observado na Figura 4.14a, a degradação da RhB em solução aquosa pode ser ajustada a cinética de pseudo primeira-ordem, obedecendo o modelo anterior (L-H).¹³⁴ As taxas fotocatalíticas foram calculadas a partir da equação (7):¹³⁵

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = \ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -kt \quad (7)$$

Onde (k) representa uma taxa constante de degradação do corante (min^{-1}) e (t) indica o tempo de irradiação (min). Deste modo, a degradação da RhB foi ajustada e linearizada, onde um gráfico de $\ln(A_t/A_0)$ vs tempo obteve uma taxa constante (Figure 4.14 *Inset* Tabela). O valor de k para a remoção RhB é $3,18 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ na fotólise usando o substrato FTO imerso na solução; usando o eletrodo de FTO/Fe₂O₃ nos sistemas FH e FHE corresponderam a $8,26 \times 10^{-4}$ e $12,82 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ respectivamente. Utilizando os filmes heteroestruturados, foram obtidos valores ligeiramente maiores, com $k = 8,51 \times 10^{-4}$ e $14,50 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ para FTO/Fe₂O₃/WO₃ e $k = 8,78 \times 10^{-4}$ e $15,90 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ para FTO/WO₃/Fe₂O₃ nas configurações FH e FHE, respectivamente.

A Figura 4.14b apresenta a curva da eficiência catalítica da degradação do corante RhB com o tempo de irradiação. Na ausência do fotocatalisador (fotólise), observou-se que a solução irradiada apresentou uma pequena remoção do corante com uma média de 9,6%. Na presença do filmes FTO/Fe₂O₃, FTO/Fe₂O₃/WO₃ e FTO/WO₃/Fe₂O₃, a solução do corante RhB foi mantida no escuro durante 30 min para atingir o equilíbrio de adsorção. Durante a irradiação de luz visível e condição de FH, dos filmes mostrou degradação de 19,0, 18,5 e 17,3% respectivamente, a proximidade dos valores de degradação da RhB dos filmes de FTO/Fe₂O₃, FTO/Fe₂O₃/WO₃ pode estar associado a sua superfície de contato com o eletrólito

uma vez que os filmes têm quase a mesma espessura, enquanto que na configuração de FHE o fotocatalisadores degradaram 25,7, 25,6 e 29,3%. Com aplicação de potencial o filme FTO|WO₃|Fe₂O₃ obteve um valor de fotocorrente maior que os outros filmes e consequentemente uma maior eficiência fotocatalítica no tempo de 180 min.

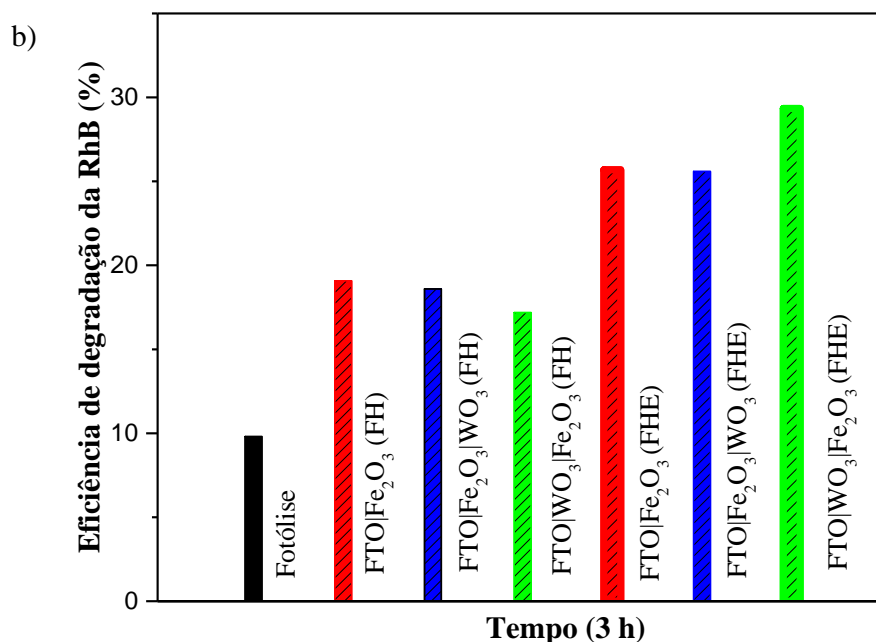
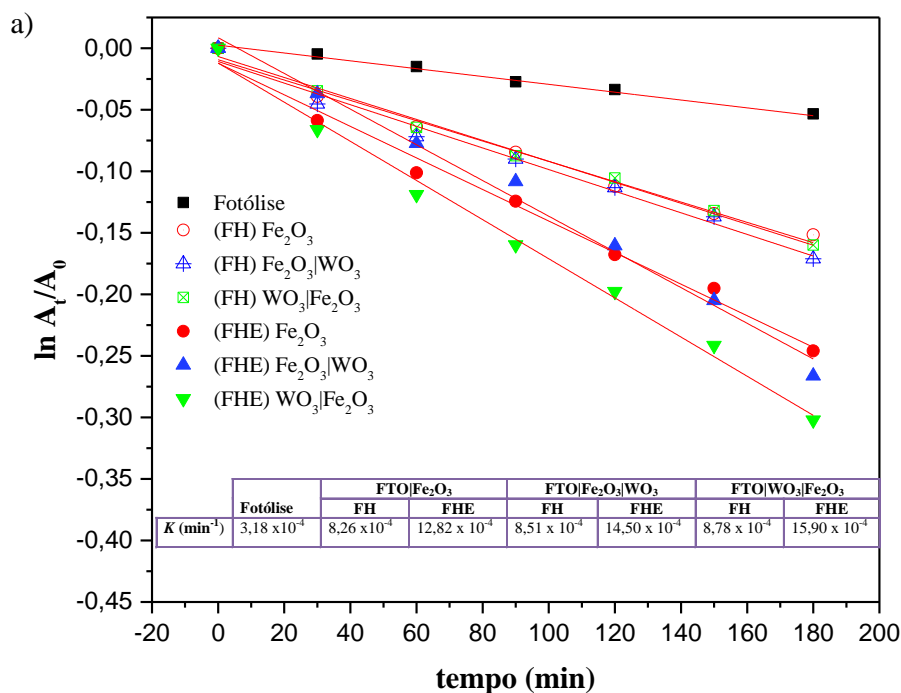


Figura 4.14 (a) Cinética de decaimento do corante RhB em solução aquosa na fotólise, fotocatalise heterogênea (FH) e FH eletroquimicamente assistida (FHE) e (b) eficiência catalítica dos filmes no período de 3 h de irradiação policromática.

Como esperado, o filme na configuração FTO|WO₃|Fe₂O₃ apresentou uma maior eficiência no processo de degradação de RhB na condição de FHE, devido a capacidade de inibir a rápida recombinação do par elétron-buraco através de um gradiente de potencial gerado pela polarização do fotoanodo (Figura 4.9). O potencial aplicado promove a extração de elétrons da BC pelo circuito externo, levando a separação dos portadores de cargas, e, portanto, minimiza o processo de recombinação. Além disso, o tempo de vida dos buracos é aumentado possibilitando uma maior oxidação direta dos poluentes orgânicos adsorvidos no fotoanodo.

No entanto, estudos com fotoanodos com estruturas formando heterojunções com o Fe₂O₃ e WO₃ não são bem discutidos na literatura para finalidade de fotodegradação de poluentes. A maioria dos estudos para a atividade catalítica na degradação de poluentes orgânicos com bons resultados fotocatalíticos têm sido registrada focada na utilização de fotocatalisadores em suspensão.^{80,97,122,136-138} Assim, a comparação de resultados de filmes com a literatura não é simples devido a diferentes condições experimentais utilizadas.

Até o momento não foram encontrados trabalhos na literatura com heterojunção Fe₂O₃ e WO₃ com a aplicação de filmes para degradação fotoeletroassistida do poluente RhB. Nesse trabalho, utilizamos a estratégia de aplicação de um potencial externo aos eletrodo para minimizar a recombinação dos portadores de cargas. Assim a polarização do eletrodo poroso favoreceu a separação de cargas principalmente no filme FTO|WO₃|Fe₂O₃ resultando em uma maior eficiência fotocatalítica para a degradação do corante, devido a facilidade no transporte de elétrons.

Capítulo 5

Considerações Finais

Diante do estudo apresentado neste trabalho, podemos concluir que filmes FTO|Fe₂O₃ sintetizados pelo método PBM e as heterojunções com WO₃ (FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃) depositados adequadamente pelo método de *drop-casting* com tratamento térmico de 500° C por 2 h, foram realizados com boa fixação ao substrato FTO. Todos os filmes preparados apresentaram uma morfologia de nanobastões de Fe₂O₃, com tamanho médio variando 60 a 80 nm e espessuras variando de 670 nm a 1.250 nm. O padrão DRX e o refinamento Rietveld confirmaram a presença de α -Fe₂O₃ pelo plano (110) nos filmes, além de um processo de dopagem Fe:SnO₂ pela interação da hematita com o substrato FTO durante o tratamento térmico. A análise de DRX das amostras em pós das fases α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ e do precursor β -FeOOH com predominância de ~ 63% da fase alfa hematita. Nos filmes heteroestruturados obtivemos a formação da fase estrutural monoclinica do γ -WO₃.

No estudo das propriedades ópticas foi possível estimar o E_{BG} óptico pelo método de Wood-Tauc, para o filme FTO|Fe₂O₃ dentro da faixa reportada na literatura de 2,10 eV para E_{BG} indireto os filmes com heterojunção com WO₃ apresentaram mudanças de E_{BG} com variação de 1,80 a 2,4 eV para o filme de FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃, respectivamente. Entretanto ainda mantendo a propriedade de absorver na região do visível. As características fotoeletroquímicas indicaram que os filmes eletrodos apresentaram um comportamento de semiconductor do tipo-*n*, um fotopotencial negativo ($\Delta E = -0,03$ V) e densidade de fotocorrente anódica de 13,8 $\mu\text{A cm}^{-2}$ a 0,8 V vs. Ag/AgCl para o filme FTO|WO₃|Fe₂O₃.

Por meio dos voltamogramas lineares do filme de hematita e de um filme de WO₃ foi possível a determinação do E_{fb} e consequentemente da BC dos filmes com base no modelo Butler-Gätner, a partir deste E_{fb} e E_{BG} foi montado foi um esquema simplificado que explica de forma satisfatória o aumento na densidade fotocorrente dos filmes FTO|Fe₂O₃|WO₃ e FTO|WO₃|Fe₂O₃ com média respectivas de 5 e 8 vezes superior ao fotoanodo de Fe₂O₃ aplicando o potenciais de 0,65, 0,80V e 0,95 V vs. Ag/AgCl por 1h em cada potencial aplicado.

Os fotoanodos foram usados na degradação oxidativa da Rodamina B (5,0 μmolL). Por meio de estudos fotoeletroquímicos foi possível determinar as posições das bordas da

¹BV e BC do fotoanodos e os níveis de energia do corante. Esse diagrama de energia sugere que o corante pode ser diretamente oxidado pelo semiconductor. Os fotoanodos foram utilizados na fotodegradação do corante Rodamina B, em solução aquosa no tempo de 3h de irradiação. Em condições de FH a solução de RhB mostrou degradação muito similar ficando em torno de 18,0% para os três fotoanodos. Em condição de fotoeletrocatalise (FHE) observou-se uma maior eficiência nos filmes para remoção do corante, com 29,3% de descoloração da solução inicial com o filme FTO|WO₃|Fe₂O₃. Esse estudo sugere que aplicação de potencial e o conhecimento de E_{BG} e do E_{fb} possibilita a formação de filme heteroestruturado em estruturas capaz de reduzir a recombinação de cargas elétron-buraco e aumentar a densidade de fotocorrente e conseqüentemente a eficiência do processo catalítico.

Referências

- (1) DAVID NOEL S, RAJAN MR .Impact of Dyeing Industry Effluent on Groundwater Quality by JWater Quality Index and Correlation Analysis. **J Pollution Effects & Control**, v.2,n.2,p. 1-4, 2014
- (2) MAHADIK, M. A.; SHINDE, S.S.; RAJPURE, K.Y.; BHOSALE, C.H. Photocatalytic oxidation of Rhodamine B with ferric oxide thin films under solar illumination. **Mater. Res. Bull.**, v. 48, n. 10, p. 4058-4065, 2013.
- (3) DONG, S.; FENG, J.; FAN, F.; PI, Y.; HU, L.; HAN, X.; LIU, M.; SUN, J.; SUN. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 19, p. 14610-14630, 2015.
- (4) PELEGRINI, R.T.; FREIRE, R. S.; DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. **Environ. Sci & technol**, v. 35, n. 13, p. 2849-2853, 2001.
- (5) MINGGU, L.J DAUD ,W.R.W.; KASSIM, M.B. An overview of photocell and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. **Int J Hydrogen Energy**, v.35, n.11: p.5233-5244, 2010.
- (6) GRÄTZEL M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p.338-344, 2001.
- (7) SIVULA K, LE FORMAL F, GRÄTZEL M- Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes. **Chem. Sus. Chem.**, v.4, p.432-449, 2011.
- (8) HANG, N. K.; MINGGU, L. J.; FUI, M-L. W.; ARIFIN. K.; JUMALI, M. H. H.; KASSIM, M. B. A New Method for the Fabrication of a Bilayer WO₃/Fe₂O₃ Photoelectrode for Enhanced Photoelectrochemical Performance. **Mater. Res**, v. 98,p. 47-52, 2018.
- (9) BAK, A.; CHOI, S.K.; PARK, H. Photoelectrochemical Performances of Hematite (α -Fe₂O₃) Films Doped with Various Metals. **Bull. Korean Chem. Soc**, v. (36), p.1487-1494, 2015.
- (10) KUMAR, S. G. AND KOTESWARA RAO K. S. R. *Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: fundamental and critical aspects. **Energy Environ. Sci**, v.7,p. 45-102, 2014.
- (11) JIN, T.; DIAO, P.; WU Q.; XU D.; HU D.; XIE Y. AND ZHANG M. WO₃ nanoneedles/a-Fe₂O₃/cobalt phosphate composite photoanode for efficient photoelectrochemical water splitting. **Appl. Catal. B**, v.148, n.9 p.304-310, 2014.

- (12) WANG, S. et al. Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications. **J. Mater. Sci. & Technol**, v. 33, p. 1–22, 2017.
- (13) KRONAWITTER C. X.; VAYSSIERES L.; SHEN S.; GUO L.; WHEELER D. A.; ZHANG J. Z.; ANTOUN B. R. AND MAO S. S. A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures. **Energy Environ. Sci**, v.4, p 3889, 2011.
- (14) LJUNGBERG, LENNART Y. Materials selection and design for development of sustainable products, **Mater. Des.**, v.28, p. 466–479, 2007.
- (15) MOHITE, S.V.; GANBAVLE, V.V.; RAJPURE, K.Y. Photoelectrocatalytic Activity of Immobilized Yb Doped WO₃ Photocatalyst for Degradation of Methyl Orange Dye. **J. Energy Chem**. v. 26, n. (3), p. 440-447, 2017.
- (16) QAMAR, M., SAQUIB, M., MUNNER, M., “Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of TiO₂”. **Dyes Pigm**, v.(65), p.1-9, 2005.
- (17) MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Appl. Cataly. B**. v. 87, n. 3, p. 105-145, 2009.
- (18) CRISTÓVÃO, R. O. Degradation of dye-containing textile effluents by enzymatic catalysis. 244f. Tese de Doutorado - **Engineering Department Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal**, 2010.s
- (19) AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH. M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **J. of Environ. Manag.**, v. 69, n. 3, p. 229-238, 2003.
- (20) ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; ISA, M. H. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: a comparative review. **J. Ind. and Eng. Chem.**, v. 26, p. 1-36, 2015.
- (21) GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- (22) BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Appl. Cataly B.**, v. 166, p. 603-643, 2015.
- (23) RICHARDSON, S. D., WILSON, C. S., RUSCH, K. A, Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. **Ground Water**. v.42, n. 5, p.678–688, 2004.
- (24) CHEN, PH. D, H. Identification of Rhodamine 6g and Rhodamine B dyes present in ballpoint pen inks using high-performance liquid chromatography and UV-Vis spectrometry. **Forensic Sci. J.**, v.6, n.1, p.21-37, 2007.

- (25) JAIN, R., MATHUR, M., SIKARWAR, S., MITTAL, A. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **J. Environ. Manag.**, v.85, p.956–964, 2007.
- (26) ALCÂNTARA, R.; IZIDORO, J.; FUNGARO, D. A. Adsorção do Corante Rodamina B de Solução Aquosa Sobre Zeólita de Cinzas Pesadas de Carvão Modificada por Surfactante. **5th Academic International Workshop Advances in**, 2008
- (27) QI, P.; LIN, Z.; LI, J.; WANG, C.; MENG, W.; HONG, H.; ZHANG, X. Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination rhodamine B in chili-containing products. **Food Chem.**, 164, p. 98-103, 2014.
- (28) WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. **J. Photochem. Photobiol. A**, v. 185, p. 19-25, 2007.
- (29) Resolução do Conselho Nacional do meio Ambiente - CONAMA Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> acesso:10 de março de 2018
- (30) BOTERO, W. G. Caracterização de Lodo Gerado em Estações de Tratamento de Água: Perspectivas de Aplicação Agrícola. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2018-2022, 2009.
- (31) FRANCISCO, A. .A.; POHLMANN, P. H. M.; FERREIRA, M. A. Tratamento Convencional de Águas para Abastecimento Humano: Uma Abordagem Teórica dos Processos Envolvidos e dos Indicadores de Referência. **II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais**, 2011. Disponível em: <<http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2011/IX-005.pdf>>. Acesso em: Dez, 2017.
- (32) AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GOU, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **J Hazard. Mater.**, v. 323, p. 274-298, 2017
- (33) BRITTO, J. M.; VARELA, M. D. C. R. S. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Quím. Nova**, v. 31, p. 1678-7064, 2008
- (34) GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008
- (35) FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, p.1972.
- (36) MA, Y.; CHENG, F.; LIU, W.; WANG, J.; WANG, Y. Research progress of Ag₃PO₄-based photocatalyst:Fundamentals and performance enhancement. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v.25 p.112–121,2015.
- (37) YI, Z.; YE, J.; KIKUGAWA, N.; KAKO, T.; OUYANG, S.; STUART-WILLIAMS, H.; YANG, H, CAO J, LUO W.; LI Z. Anorthophosphate semiconductor with

- photooxidation properties undervisible-light irradiation. **J. Nature Mater.**, n.9, v.7, p. 559–564, 2010.
- (38) AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J.; “The combination of photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance”. **J.Photochem. Photobiol. C**,v. 7, p. 127-144, 2006
- (39) RAJESHWAR, K. Hydrogen Generation at Irradiated Oxide Semiconductor–Solution Interfaces. **J. Appl. Electrochem.**, v. 37, p. 765-787, 2007.
- (40) PANDOLI, O.; ROSSO, T. D.; SANTOS, V. M.; REZENDE, R. S.; MARINKOVIC, B. A. Prototipagem de microrreatores fotocatalíticos e testes de fotodegradação de corantes orgânicos. **Quím. Nova**, v.38,p. 6-17, 2015.
- (41) LIANOS P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cellThe concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field / **J. Hazardous Mater.**, v.185 p.575–590, 2011.
- (42) CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W, K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.
- (43) SHEKOFTEH-GOHARI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Fabrication of novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts through photosensitization of Fe₃O₄/ZnO with CuWO₄. **J. Ind. Eng. Chem.**, v.44, p. 174–184. 2016
- (44) NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova**, v. 21, n. 1, p.69-72 ,1998.
- (45) UMUKORO, E.H.; PELEYEJU, M.G.; NGILA, J.C.; AROTIBA, O.A. Towards Wastewater Treatment: Photo-assisted Electrochemical Degradation of Nitrophenol and Orange II dye at a Tungsten Trioxide-Exfoliated Graphite Composite Electrode. **Chem. Eng. J.**, v.369, p. 8-18, 2017.
- (46) LEE, K.M.; LAI, C.W.; NGAI, K.S.; JUAN, J.C. Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.
- (47) LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JR, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.
- (48) OLIVEIRA, H. G.; NERY, D. C.; LONGO, C. Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes. **Appl. Catalys. B.**,v. 93, n. 3, p. 205-211, 2010.
- (49) DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic Technologies for Environmental Applications. **J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.**, v. 238, p.41–52, 2012.

- (50) HAGFELDT, A.; GRAETZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chem. Reviews**, v. 95, n. 1, p. 49-68, 1995.
- (51) BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C. C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **Inter.J. Hydrogen Energy**, v. 27, n. 10, p. 991-1022, 2002.
- (52) VAN DE KROL, R. GRÄTZEL, M. Principles of Photoelectrochemical Cells: (Ed).Hardcorve: Spring, 2012, p.13-67.
- (53) BARD, A. J.; STRATMANN, M.; LICHT, S. **Encyclopedia of Electrochemistry: Semiconductor electrodes and Photoelectrochemistry**, Weinheim, Germany: Wiley-VCH. 2002. 41. 22. Vol. 6.
- (54) LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile anatase and brookite TiO₂. **J. Physics:Cond. Matter**, v.24, n19. p. 2012
- (55) JEONA, T. H.; CHOIB, S. K.; JEONGC, H. W.; KIMD, S.; PARK, H. Photoelectrochemical Water Oxidation Using ZnO Nanorods Coupled with Cobalt-Based Catalysts. **J. Electrochem Sci. and Technol.**, v.2, p.187-192, 2011..
- (56) LI, F.; LI, Z.; ZHANG, M.; SHEN, Y.; CAI, Y.; LI, Y.; HEB, X.; CHEN, C. Ag₃PO₄@holmium phosphate core@shell composites with enhanced photocatalytic activity. **RSC Adv**, v. 7, p. 34705–34713, 2017.
- (57) YAGI, M.; MARUYAMA, S.; SONE, K.; NAGAI, K.; NORIMATSU, T. Preparation and photoelectrocatalytic activity of nano-structured WO₃ platelet film. **J. Solid State Chem**, v. 181, p. 175-182, 2008.
- (58) GAO, Y.; ZANDI, O.; HAMANN, T. W. Atomic Layer Stack Deposition-Annealing Synthesis of CuWO₄. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, p.2826–2830, 2016.
- (59) SIVULA, K.; LE FORMAL, F.; GRÄTZEL, M. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite α -Fe₂O₃ Photoelectrodes. **Chem Sus Chem**. 2011, v. 4, p. 432–449, 2011.
- (60) SUN, Y.; MURPHY, C.J.; REYES-GIL, K.R.; REYES-GARCIA, E.A.; THORNTON, J.M.; MORRIS, N.A.; ET AL. Photoelectrochemical and structural characterization of carbon-doped WO₃ films prepared via spray pyrolysis. **Int J Hydrogen Energy**, V.34, p. 8476-8484, 2009.
- (61) CHIRITA,M.; GROZESCU,M. I. Fe₂O₃ – Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications **Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ**, v.54,n. 1, p1-8, 2009
- (62) LING, Y.C.; WANG, G.M.; REDDY J.; WANG C.C.; ZANG, J.Z.; LI, Y. The influence of oxygen content on the thermal activation of hematite nanowires, **Angew. Chem.Int**, Ed. 51 p.4074–4079, 2012.

- (63) LI, X.; WANG, Z.; ZHANG, Z.; CHEN, L.; CHENG, J.; NI, WANG, B.; XIE, E. Light Illuminated α -Fe₂O₃/Pt Nanoparticles as Water Activation Agent for Photoelectrochemical Water Splitting. **Sci. Reports**, v(5), n.9130, p.1-7, 2015.
- (64) ZHANG, Y.; JI, H.; MA, W.; CHEN, C.; SONG, W.; ZHAO, J. Doping-Promoted Solar Water Oxidation on Hematite Photoanodes. **Molecules**, v. 21, p. 868, 2016.
- (65) CESAR, I.; SIVULA, K.; KAY, A.; ZBORIL, R.; GRATZEL, M. Influence of feature size, film thickness, and silicon doping on the performance of nanostructured hematite photoanodes for solar water splitting. **The J. Phys. Chem. C**, v.113, p.772-782. 2008.
- (66) LIN, Y.; YUAN, G.; SHEEHAN, S.; ZHOU, S.; WANG, D. Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities. **Energy Environ. Sci**, v.4, p.4862. 2011.
- (67) MARELLI, M.; NALDONI, A.; MINGUZZI, A.; ALLIETA, M.; VIRGILI, T.; SCAVIA, G.; RECCHIA, S.; PSARO, R.; DAL SANTO, V. Hierarchical Hematite Nanoplatelets for Photoelectrochemical Water Splitting. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v.(6), p.11997–12004, 2014.
- (68) LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D.B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nature Materials**, v.10, p. 911-921, 2011.
- (69) HARDEE, K. L.; BARD, A. J. Semiconductor Electrodes V. The Application of Chemically Vapor Deposited Iron Oxide Films to Photosensitized Electrolysis. **J. Electrochem. Soc.**, v. 123, n. 7, p.1024-1026, 1976.
- (70) REDON, A. M.; VIGNERON, R. Differences in the optical and photoelectrochemical behaviours of single-crystal and amorphous ferric oxide. **Solar Cells**, v. 3, n.2, p. 179-186, 1981.
- (71) DURET, A.; GRATZEL, M. Visible Light-Induced Water Oxidation on Mesoscopic α -Fe₂O₃ Films Made by Ultrasonic Spray Pyrolysis. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 36, p. 17184–17191, 2005
- (72) WIJAYANTHA, K. G. U.; SAREMI-YARAHMADI, S.; PETER, L. M. Kinetics of oxygen evolution at α -Fe₂O₃ photoanodes: a study by photoelectrochemical impedance spectroscopy. **Phys. Chem. Chem. Phys**, v.13, p. 5264-5270, 2011
- (73) SOUZA, F. L.; LOPES, K. P.; NASCENTE, P. A. P.; LEITE, E. R. Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting. **Solar Energy Mater and Solar Cells**, v. 93, p.362-368, 2009.
- (74) VAYSSIERES, L.; BEERMANN, N.; LINDQUIST, S.-E.; HAGFELDT, A. Controlled aqueous chemical growth of oriented three-dimensional nanorod Arrays: Application to iron(III) oxides. **Chem. mater.** v.13, n.(2), p. 233-235, 2001.
- (75) DE CARVALHO, V. A.; LUZ, R. A. D. S.; LIMA, B. H.; CRESPILOHO, F. N.; LEITE, E. R.; SOUZA, F. L., Highly oriented hematite nanorods arrays for photoelectrochemical water splitting. **J. Power Sources**, v. 205, p. 525-529, 2012.

- (76) MONIZ, S. J. A.; SHEVLIN, S. A.; AN, X.; GUO, Z. AND JUNWANG TANG, J. Fe₂O₃-TiO₂ Nanocomposites for Enhanced Charge Separation and Photocatalytic Activity, **Chem. A European J.**, v.20, p.1 – 10, 2014.
- (77) CESAR, I.; KAY, A.; GONZALEZ M. J. A.; GRÄTZEL, M., Translucent Thin Film Fe₂O₃ Photoanodes for Efficient Water Splitting by Sunlight: Nanostructure-Directing Effect of Si-Doping, **J. Amer.Chem. Soc.**, v. 128 n.14, p. 4582-4583, 2006.
- (78) KANG, J.; KUANG. Q.; XIE, Z.; AND ZHENG, L. Fabrication of the SnO₂/Fe₂O₃ Hierarchical Heterostructure and Its Enhanced Photocatalytic Property, **J. Phys. Chem. C**, v.115, p. 7874–7879, 2011
- (79) ZHONG, J. et al. Improved solar-driven photocatalytic performance of Ag₃PO₄/ZnO composites benefiting from enhanced charge separation with a typical Z-scheme mechanism **Appl. Phys. A**, v.122, p.1-6, 2016.
- (80) XIE, J. et al. Synthesis of α-Fe₂O₃/ZnO composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV-vis light irradiation / **Ceramics Inter.**, v..41, p. 2622–2625, 2015.
- (81) CHEN, C.; BAI, H.; DA, Z.; LI, M.; YAN, X.; JIANG, J.; FAN, W. AND SHI,W. Hydrothermal synthesis of Fe₂O₃/ZnO heterojunction photoanode for photoelectrochemical water splitting, **Funct. Mater. Lett**, v.08, p.1-4, 2015.
- (82) FERRAZ, L. C.; CARVALHO JR, W. M.; CRIADO, D.; SOUZA, F. L. Vertically Oriented Iron Oxide Films Produced by Hydrothermal Process: Effect of Thermal Treatment on the Physical Chemical Properties. **ACS appl. Mater. & interfaces**, v.4 n.10, p. 5515-5523, 2012.
- (83) ADAKA, D.; SHOW, B.; MONDAL, A.; MUKHERJEE, N. .ZnO/γ-Fe₂O₃ charge transfer interface in zinc-iron oxide hollow cages towards efficient photodegradation of industrial dyes and methanol electrooxidation. **J. Catalysis**, v.355, p.63-72, 2017.
- (84) BAI, S.; ZHANG, K.; SUN, J.; LUO, R.; LI, D.; CHEN, A. Surface decoration of WO₃ architectures with Fe₂O₃ nanoparticles for visible-light-driven photocatalysis. **Cryst. Eng. Comm.** v. (16), p. 3289–3295, 2014
- (85) WICKMAN, B.; FANTA, A.B.; BURROWS, A.; HELLMAN, A.; WAGNER, J.B.; IANDOLO, B. Iron Oxide Films Prepared by Rapid Thermal Processing for Solar Energy Conversion. **Sci. Rep**,v. 7: 40500, 2017.
- (86) LIU, Y.; LI, J.; LI, W.; HE, H.; YANG, Y.; LI, Y.; CHEN, Q. Electrochemical Doping Induced In Situ Homo-species for Enhanced Photoelectrochemical Performance on WO₃ Nanoparticles Film Photoelectrodes. **Electrochimica Acta**, v. 210, p. 251–260, 2016.
- (87) AMANO, F; ISHINAGA E. Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of WO₃ Particles for Water Oxidation. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, p. 22584–22590, 2013.

- (88) LOCHERER, K. R.; SALJE, E. K. H. The refinement of a tetragonal phase of WO_3 using a novel PSD high temperature X-ray powder diffractometer, *Phase Transitions. A Multinational J.*, v. 69, n.1, p.85-93, 1999.
- (89) SHINDE, P.A.; LOKHANDE, A. C.; CHODANKAR, N. R.; PATIL, A. M.; KIM, J. H.; LOKHANDE, C. D. Temperature dependent surface morphological modification of hexagonal WO_3 thin films for high performance supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, v.224, p.397-404, 2017.
- (90) SHINDE, P.A.; LOKHANDE, V.C.; CHODANKAR, N.R.; JI, T.; KIM, J.H.; LOKHANDE, C.D. Enhanced Electrochemical Performance of Monoclinic WO_3 Thin Films with Redox Additive Aqueous Electrolyte. *J. Colloid and Interface Sci.*, v.483, p. 261-267, 2016,.
- (91) SALJE, E. K. H.; REHMANN, S.; POBELL, F.; MORRIS, D.; KNIGHT, K. S.; HERRMANNSDORFER, T.; DOVE, M. T. Crystal structure and paramagnetic behavior of $\epsilon\text{-WO}_{3-x}$. *J. Phys.: Condensed Matter*, 1997, v.9, n.1474, p.6563–6577, 1997.
- (92) BABU, M. B.; MADHURI, K. V. Structural, morphological and optical properties of electron beam evaporated WO_3 thin films. *J. Taibah U. Sci.*, v. 11, p. 1232–1237, 2017.
- (93) WOODWARD, P.; SLEIGHT, A.; VOGT, T. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 56, p. 1305–1315, 1995.
- (94) ZHENG, H.D.; OU, J.Z.; STRANO, M.S.; KANER, R.B.; MITCHELL, A.; KALANTAR-ZADEH, K. Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications. *Adv Funct Mater*, v. 21, p. 2175-2196, 2011.
- (95) NG, K. H.; MINGGUA, L. J.; JAAFAR, N. A.; ARIFIN, K.; KASSIM, M. B. Enhanced plasmonic photoelectrochemical response of Au sandwiched WO_3 photoanodes. *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, 172, 361–367, 2017.
- (96) ASIM, N.; BADEIEI, M.; GHOREISHI, K. B.; LUDIN, N. A.; ZONOOZ, M. R. F.; SOPIAN, K. New Developments in photocatalysts modification: case study of WO_3 . *Adv. Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer*, v. 4, p. 110-116, 2012.
- (97) ZHANG, J; MA, H.; LIU, Z. Highly efficient photocatalyst based on all oxides $\text{WO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunction for photoelectrochemical water splitting, *App. Catal. B.*, v. 201, p. 84-91, 2017.
- (98) MEMAR, A.; PHAN, C. M.; TADE, M .O. Photocatalytic activity of $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite photoanode. *International J. Hydrogen Energy*, v.40, p. 8642-8649, 2015.
- (99) KRONAWITTER, C, X.; VAYSSIERES, L.; SHEN, S.; GUO, L.; WHEELER, D.A.; ZHANG, J.Z.; ANTOUN, B.R. AND MAO, S.S. A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures. *Energy Environ. Sci.*, v. 4, p.3889–3899, 2011.

- (100) VAYSSIERES, L.; HAGFELDT, A.; LINDQUIST, S.E. Purpose-built metal oxide nanomaterials. The emergence of a new generation of smart materials. **Pure Appl. Chem**, v.72, n.1, p.47–52, 2000.
- (101) SONG, Y.; QIN, S.; ZHANG, Y.; GAO, W.; LIU, J. Large-Scale Porous Hematite Nanorod Arrays: Direct Growth on Titanium Foil and Reversible Lithium Storage. **J. Phys. Chem. C**, v.(114),p. 21158–21164, 2010.
- (102) CAVALCANTE, L.S; SCZANCOSKI, J.C.; ALBARICI, V.C; MATOS, J.M.E.; VARELA, J.A. Synthesis, characterization, structural refinement and optical absorption behavior of PbWO₄ powders, **Mater. Sci. and Eng. B**, v.150, p.18–25, 2008.
- (103) RADECKA, M.; REKAS, M.; TRENCZEK-ZAJAC, A.; ZAKRZEWSKA, K. Importance of the Band Gap Energy and Flat Band Potential for Application of Modified TiO₂ Photoanodes in Water Photolysis. **J. Power Sources**, v. 181, p. 46–55, 2008.
- (104) ZHANG, Z.; HOSSAIN, M.F.; TAKAHASHI, T. Self-assembled hematite (α-Fe₂O₃) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation. **Appl. Catal. B**, v. 95, p. 423–429, 2010.
- (105) GIMÉNEZ, S.; BISQUERT, J. Photoelectrochemical Solar Fuel Production, From Basic Principles to Advanced Devices; **Springer Intern.l Publi.Switzerland**, 2016. Cap. 1. p. 23.
- (106) YOUREY, J. E.; BARTLETT, B. M. Electrochemical deposition and photoelectrochemistry of CuWO₄, a promising photoanode for water oxidation. **J. Mater. Chem**, v. 21, p.7651–7660, 2011.
- (107) LIMA, A. E. B.; COSTA, M. J. S.; SANTOS, R. S.; BATISTA, N. C.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E. LUZ JR, G.E. Facile preparation of CuWO₄ porous films and their photoelectrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 256, p.139-145, 2017.
- (108) BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. second ed. John Wiley & Sons Inc, **New Jersey USA**, 2001. p.54.
- (109) MITRA, S.; DAS, S.; BASU, S.; SAHU, P.; MANDAL, K. Shape- and field-dependent Morin transitions in structured α-(Fe₂O₃). **J. Magn. Magnetic Mater.**, v.321, p. 2925- 2931, 2009.
- (110) ARAGÓN, F.H.; COAQUIRA, J.A.H.; NAGAMINE, L.C.C.M.; COHEN, R.; SILVA, S.W.; MORAIS, P.C. Thermal-annealing effects on the structural and magnetic properties of 10% Fe-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by a polymer precursor method. **J. Magn. and Magnetic Mater.**, v.375, p. 74–79, 2015.
- (111) TANISAKI. S. Crystal Structure of Monoclinic Tungsten Trioxide at Room Temperature. **J. Phys. Soc. Japan**. v. 15,p. 573-581, 1960.

- (112) SIVULA, K.; ZBORIL, R.; FORMAL, F.L.; ROBERT, R.; WEIDENKAFF, A.; TUCEK, J.; FRYDRYCH, J.; GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical Water Splitting with Mesoporous Hematite Prepared by a Solution-Based Colloidal Approach. **J. Am. Chem. Soc.**, v.132, p. 7436–7444, 2010.
- (113) JORGENSEN, J.E.; MOSEGAARD, L.; THOMSEN, L.E.; JENSEN, T.R.; HANSON, J.C. Formation of gamma-Fe₂O₃ nanoparticles and vacancy ordering: an in situ x-ray powder diffraction study. **J.Solid State Chem.**, v.180, p. 180 185, 2007.
- (114) SZYTULA, A.; BALANDA, M.; DIMITRIJEVIC, Z. Neutron diffraction studies of beta-(FeOOH). **Phys. Status Solid A – Appl. and Mater.**, v. 8, p. 1033 1037, 1970.
- (115) LIU, H.Y.; GAO, L. J., Preparation and Properties of Nanocrystalline α -Fe₂O₃ - Sensitized TiO₂ Nanosheets as a Visible Light Photocatalyst. **Am. Ceram. Soc.**, v.89, n. (1), p.370-373, 2006.
- (116) CORNELL, R. W.; SCHUWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses. **Weinheim: VCH**, 1996, 573p.
- (117) ZHENG, J.Y.; SONG, G.; HONG, J.; THANH, K.V.; PAWAR, A.U.; KIM, D.Y.; KIM, C.W.; HAIDER, Z.; KANG, Y.S. Facile Fabrication of WO₃ Nanoplates Thin Films with Dominant Crystal Facet of (002) for Water Splitting. **Cryst. Growth Des.** v.14, p. 6057-6066, 2014.
- (118) KIM, J. Y.; JANG, J-W.; YOUN, D.H.; KIM, J.Y. KIM.E.S.; LEE, J.S. Graphene-carbon nanotube composite as effective conducting scaffold to enhance the photoelectrochemical water oxidation activity of a hematite film. **RSC Advances**, v.2, p. 9415–9422, 2012.
- (119) KIM, J.Y.; MAGESH, G.; YOUN, D.H.; JANG, J-W.; KUBOTA, J.; DOMEN, K.; LEE, J.S. Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting. **Sci. Reports**, v.3, n.2681, p.1-8, 2013.
- (120) WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductores, **Phys.Rev.B**, v. 5, n.8, p.3144-3151. 1972.
- (121) VALERINI, D.; HERNÁNDEZ, S.; DI BENEDETTO, F.; RUSSO, N.; SARACCO, G.; RIZZO, A. Sputtered WO₃ films for water splitting applications. **Mater. Sci. Semiconductor Processing**, v. 42, p.150–154, 2016.
- (122) SZILÁGYI, I. M.; FÓRISZ, B.; ROSSELER, O.; SZEGEDI, Á.; NÉMETH, P.; KIRÁLY, P.; TÁRKÁNYI, G.; VAJNA, B.; VARGAS-JOSEPOVITS, K.; LÁSZLÓ, K.; TÓTH, A.L.; BARANYAI, P.; LESKELÄ, M. WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. **J.Catal.**, v.294, p. 119-127, 2012.
- (123) VIGNESH, K, PRIYANKA, R.; HARIHARAN, R.; RAJARAJAN, M.; SUGANTHI, A. Fabrication of CdS and CuWO₄ modified TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under visible light irradiation. **J. Ind. and Engi. Chem.**, v. 20, p. 435-443, 2014.

- (124) YOON, H.; MALI, M. G.; KIM, M.; AL-DEYAB, S. S.; YOON, S. S. Electrostatic spray deposition of transparent tungsten oxide thin-film photoanodes for solar water splitting. **Catal. Today**, v.260, p. 89-94, 2015.
- (125) SPRÜNKEN, H. R.; SCHUMACHER, R.; SCHINDLER, R. N. Evaluation of the flat-band potentials by measurements of anodic/cathodic photocurrent transitions. **Faraday Discs. Chem. Soc.**, v.70, p. 55-66, 1980.
- (126) HEPPEL, M.; HAZELTON, S.; "Photoelectrocatalytic degradation of diazo dyes on nanostructured WO₃ electrodes". **Electrochim. Acta**, v.50, p.5278-5291, 2005.
- (127) ALPUCHE-AVILES, M. A.; WU, Y. Photoelectrochemical Study of the Band Structure of Zn₂SnO₄ Prepared by Hydrothermal Method. **J. Am. Chem. Soc.**, v.131,n. 9, p.3216-3224, 2009.
- (128) CHANG, Y.; BRAUN, A.; DEANGELIS, A.; KANESHIRO, j.; GAILLARDE, N. Effect of thermal treatment on the crystallographic, surface energetics, and photoelectrochemical properties of reactively cosputtered copper tungstate for water splitting. **J. Phys. Chem. C**, v.115, n. 51, p. 25490-25495, 2011.
- (129) CHEN, H.; LENG, W.; XU, Y. Enhanced visible-light photoactivity of CuWO₄ through a surface-deposited CuO, **J. Phys. Chem. C**. v.118, p. 9982–9989, 2014.
- (130) ZHOU, K. ZHU, Y.; YANG, X.; JIANG, X.; LI, C. Preparation of graphene–TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity. **New J. Chem.**, v. 35, n. 2, p. 353-359, 2011.
- (131) EVANS, D. H. One-electron and two-electron transfers in electrochemistry and homogeneous solution reactions. **Chem. Reviews**, v. 108, n. 7, p. 2113-2144, 2008.
- (132) QI, J.; LI, X.; ZHENG, H.; LIB, P.; WANG, H. Simultaneous removal of methylene blue and copper(II) ions by photoelectron catalytic oxidation using stannic oxide modified iron(III) oxide composite electrodes. **J. Hazardous Mater.** v. 293, p.105–111, 2015.
- (133) ZHU, C.; LI, Y.; SU, Q.; LU, B.; PAN, J.; ZHANG, J.; XIE, E.; LAN, W. Electrospinning direct preparation of SnO₂/Fe₂O₃ heterojunction nanotubes as an efficient visible-light photocatalyst. **J. Alloys and Compounds**, v. 575, p.333–338, 2013
- (134) SAMAD, A.; AHSAN, S.; TATEISHI, I.; FURUKAWA, M.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; KANECO, S. Indirect Photocatalytic Reduction of Arsenate to Arsenite in Aqueous Solution with TiO₂ in the Presence of Hole Scavengers. **Chinese J. Chem. Eng.** 2017. doi:10.1016/j.cjche.2017.05.019
- (135) LIU, X.; CHEN, K.; SHIM, J. J.; HUANG, J. Facile synthesis of porous Fe₂O₃ nanorods and their photocatalytic properties. **J. Saudi Chem. Soc.**, v.19, p. 479–484, 2015

- (136) XIE, J.; ZHOU, Z.; LIAN, Y.W.; HAO, Y.J.; LIU, X.Y.; LI, M.X.; WEI, Y. Simple preparation of $\text{WO}_3\text{-ZnO}$ composites with UV-vis photocatalytic activity and energy storage ability, **Ceram. Int.**, v.40, p.12519–12524, 2014.
- (137) ATABAEV, T. Facile hydrothermal synthesis of flower-like hematite microstructure with high photocatalytic properties, **J. Adv. Ceram.**, v.4, n. 1, p. 61–64, 2015.
- (138) YUE, X.; LIU, Z.; ZHANG, Q.; LI, X.; HAO, F.; WEI, J.; GUO, W. Oxidative degradation of Rhodamine B in aqueous solution using Fe/PANI nanoparticles in the presence of AQS serving as an electron shuttle. **Desalination and Water Treatment**, p.1–10, 2015