

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**FILMES FINOS DE WO₃ MODIFICADOS COM
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS: PROPRIEDADES
ÓPTICAS, ESTRUTURAIS E
FOTOELETROCATALÍTICAS PARA A
DEGRADAÇÃO DE PROGESTERONA EM MEIO
AQUOSO SOB IRRADIAÇÃO VISÍVEL**

MARIA JOSEÍTA 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 FINOS DE WO₃ MODIFICADOS COM
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS: PROPRIEDADES
ÓPTICAS, ESTRUTURAIS E
FOTOELETROCATALÍTICAS PARA A
DEGRADAÇÃO DE PROGESTERONA EM MEIO
AQUOSO SOB IRRADIAÇÃO VISÍVEL**

MARIA JOSEÍTA 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 FINOS DE WO₃ MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS: PROPRIEDADES ÓPTICAS, ESTRUTURAIS E
FOTOELETROCATALÍTICAS PARA A DEGRADAÇÃO DE
PROGESTERONA EM MEIO AQUOSO SOB IRRADIAÇÃO VISÍVEL**

MARIA JOSEÍTA DOS SANTOS COSTA

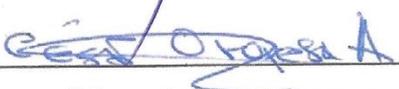
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Aprovado em 26 de março de 2018.

Membros da Banca:



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



Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda
(Membro Titular – UFPel)



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

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior
(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2018

Dedicatória

A minha família pelo apoio nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

- ❖ A Deus por me dar paciência e coragem para enfrentar esta jornada.
- ❖ A minha família pelo apoio e as palavras de confiança que me foram dadas. Em especial ao meu irmão Gilson que me acompanhou desde o início.
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Reginaldo, pela orientação, ensinamento, compreensão e amizade.
- ❖ Aos Professores co-orientadores Laécio e Geraldo Eduardo pela parceria e atenção.
- ❖ Aos amigos de laboratório e ao grupo de nanomateriais (GrEEN&TeC) que dividiram as angústias e as dúvidas. Em especial, Aline Brandão, Ismagno e Antonio Rafael que foram grandes parceiros no conhecimento partilhado.
- ❖ Aos técnicos Luciano e Edgar da Universidade Federal do Piauí – UFPI, pela realização das análises de DRX e MEV-FEG, respectivamente.
- ❖ Enfim, as pessoas que me ajudaram indiretamente para finalização deste trabalho.

Epígrafe

“Ninguém nunca conseguiu alcançar sucesso simplesmente fazendo o que lhe é solicitado. É a quantidade e a excelência do que está além do solicitado que determina a grandeza da distinção final.”

(Charles Kendall Adams)

RESUMO

COSTA, M.J.S. **Filmes finos de WO₃ modificados com nanopartículas metálicas: propriedades ópticas, estruturais e fotoeletrocatalíticas para a degradação de progesterona em meio aquoso sob irradiação visível.** 2018. 70p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí, Teresina.

Neste trabalho, filmes finos de WO₃ foram sintetizados pelo método de *drop-casting*, calcinados (500°C por 2h) e modificados superficialmente com nanopartículas de prata (Ag⁰) e Platina (Pt⁰) pelo método de fotoredução. As análises de difração de raios X (DRX) associada ao refinamento de Rietveld mostraram que os filmes de WO₃ tem uma estrutura monoclinica. A análise da composição química por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) confirmou a presença dos metais prata e platina na superfície dos filmes. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que os filmes são constituídos por nanopartículas esféricas e espessura ~1µm. A caracterização óptica mostrou que os filmes possuem uma transmitância de ca. 85% na região do visível. A energia de banda proibida (E_{BG} “*band gap*”) dos filmes foram estimados pelo método TAUC, comparado ao WO₃ em pó. As propriedades fotoeletroquímicas investigadas em solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ na ausência de luz e sob irradiação policromática revelaram um comportamento fotoeletroquímico típico de semicondutor do tipo-*n*. Os filmes modificados com nanopartículas metálicas obtiveram densidade de fotocorrente anódica cerca de 2,5 vezes superior ao não modificado em 0,8 V vs. Ag/AgCl. Este aumento nos valores de fotocorrente foram atribuídos ao efeito plasmônico dos metais, que aumenta a separação de cargas e o tempo de recombinação do par e⁻/h⁺. O tempo de recombinação foi avaliado por estudos de corrente transiente. Os filmes foram usados como fotocatalisadores na degradação do hormônio progesterona (0,35 mg L⁻¹) em solução aquosa nas configurações de fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente-assistida (FHE). Após 3h de irradiação, os filmes de WO₃ modificados na configuração FHE obtiveram melhor atividade catalítica e a fotoestabilidade dos filmes foram mantidas após 5 ciclos de reuso. Os resultados demonstram que a aplicação do potencial nos eletrodos de WO₃ modificados minimizam a recombinação dos portadores de carga fotogeradas e aumenta a atividade fotocatalítica. Portanto, WO₃ é um material promissor para aplicações em outros processos envolvendo conversão de energia solar.

Palavras-chave: Densidade de fotocorrente, Filmes finos de WO₃, Irradiação policromática, Nanopartículas metálicas, Progesterona.

ABSTRACT

COSTA, M.J.S. WO₃ thin films modified with metallic nanoparticles: optical, structural and photoelectrocatalytic properties for the degradation of progesterone in aqueous medium under visible irradiation. 2018. 70p. Dissertation (Master in Chemistry) - Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

In this work, WO₃ thin films were synthesized by the drop-casting method, calcined (500 °C for 2h) and their surfaces were modified with silver (Ag⁰) and platinum (Pt⁰) nanoparticles by photoreduction. The X-ray diffraction (XRD) analysis associated with the Rietveld refinement showed that WO₃ films indicate a monoclinic structure. The chemical composition analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) confirmed the presence of silver and platinum metals on the films surface. Scanning electron microscopy (SEM) images revealed that the films consist of spherical nanoparticles and thickness ~ 1 µm. The optical characterization showed that films have transmittance at ca. 85% in the visible region. The band gap energy (E_{BG}) of the films was estimated by the TAUC method, compared to WO₃ powder. Photoelectrochemical properties investigated in aqueous solution Na₂SO₄ 0.1 mol L⁻¹ in the absence of light and under polychromatic irradiation revealed photoelectrochemical behavior typical of *n*-type semiconductor. Films modified with metallic nanoparticles obtained anodic photocurrent density close to 2.5 times compared to unmodified WO₃ at 0.8 V vs. Ag / AgCl. This increase in the photocurrent values attributed to plasmonic effect of the metals, which increases charges separation and recombination lifetime. The recombination lifetime was evaluated by transient current. The films were used as photocatalysts in the degradation of the hormone progesterone (0.35 mg L⁻¹) into aqueous solution in the configurations of heterogeneous photocatalysis (HP) and electrochemically assisted heterogeneous photocatalysis (EHP). After 3h of irradiation, in the EHP configuration, WO₃ films modified obtained better catalytic activity and a photostability were maintained after 5 cycles of reuse. The results demonstrate that the application of the potential on the modified WO₃ electrodes minimizes recombination of the charge carriers and increase the photocatalytic activity. Therefore, WO₃ is a promising material for applications in other processes involving solar energy conversion.

Keywords: Photocurrent density, WO₃ thin films, Polychromatic irradiation, Metallic nanoparticles, Progesterone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura molecular da progesterona.....	19
Figura 2.2. 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.....	21
Figura 2.3. Mecanismo de sistema FHE utilizando TiO ₂ como fotocatalisador.....	23
Figura 2.4. 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>	24
Figura 2.5. Esquema de transporte de elétrons fotogerados até o substrato em eletrodo poroso constituído de partículas nanocristalinas.....	24
Figura 2.6. Representação esquemática do mecanismo de (a) HEI e (b) PRET do eletrodo de Au/WO ₃	29
Figura 3.1. Processo esquemático de fabricação do filme de WO ₃ seguido pela fotoredução de nanopartículas metálica.....	33
Figura 4.1. Padrão DRX do WO ₃ (pó e filmes) tratados termicamente a 500°C por. Barras verticais indicam as posições dos planos e intensidades do WO ₃ monoclinico (ICSD no. 17003). <i>Inset</i> : planos de maior intensidade nas amostras em filmes.....	37
Figura 4.2. Gráfico de refinamento Rietveld do cristal WO ₃ tratados termicamente a 500°C por 2h.....	38
Figura 4.3. Representação esquemática da célula unitária do cristal γ -WO ₃ monoclinico. 39	
Figura 4.4. Imagem MEV-FEG da superfície e secção transversal dos filmes finos de (a,d) WO ₃ , (b,e) Ag ^{NP} /WO ₃ e (c,f) Pt ^{NP} /WO ₃ . <i>Inset</i> : (a-c) imagem em baixa magnificação da superfície e (d-f) histograma do tamanho de partículas.....	41
Figura 4.5. Espectro e mapeamento EDS para os filmes finos de (a,b) WO ₃ , (c,d) Ag ^{NP} /WO ₃ e (e,f) Pt ^{NP} /WO ₃	42
Figura 4.6. Estimativa da energia de <i>bandgap</i> pela função Kubelka-Munk para WO ₃ pó.....	43
Figura 4.7. (a) Curvas de transmitância UV-Vis para os filmes finos de WO ₃ , Ag ^{NP} /WO ₃ e Pt ^{NP} /WO ₃ e (b) Estimativa da E _{BG} pelo método de TAUC.....	44
Figura 4.8. Voltamogramas cíclicos com curvas no escuro e irradiado, coletados a uma varredura 20 mV s ⁻¹ dos eletrodos de WO ₃ (a) em diferentes camadas e (b) funcionalizado com NPs.....	45

Figura 4.9. Diagrama de transferência e recombinação de e^-/h^+ com a presença de NP de metal.....	46
Figura 4.10. Curvas de voltamogramas lineares dos eletrodos (a) WO_3 , (b) Ag^{NP}/WO_3 e (c) Pt^{NP}/WO_3 iluminados com <i>chopper</i> (0,2 Hz) com luz visível em solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sulfato de sódio (Na_2SO_4) e (d) posição das bordas das bandas de valência (BV) e condução (BC) para os filmes finos de WO_3 . <i>Inset</i> : curvas de J^2 vs V pelo modelo de Butler-Gärtner.....	48
Figura 4.11. Curvas de densidade fotocorrente–tempo (j-t) aplicado um potencial de 0,7 V vs Ag/AgCl durante interrupção de luz visível a cada 300 s.....	49
Figura 4.12. (a) Representação esquemática da curva de fotocorrente transiente e gráfico normalizado da dependência fotocorrente–tempo (j-t) em (b) 0,3 V, (c) 0,5 V e (d) 0,7V.....	50
Figura 4.13. (a) Voltamogramas cíclicos (20 mV s^{-1}) para eletrodo de WO_3 no escuro, em solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1} Na_2SO_4$ e eletrólito suporte contendo diferentes concentrações de progesterona e (b) Diagrama de energia para a interface semicondutor-progesterona em solução aquosa, considerando o HOMO e o LUMO da progesterona, bem como as bordas da BV e BC para os eletrodos de WO_3 . <i>Inset</i> : Curva de absorvância da progesterona.....	52
Figura 4.14. (a) Eficiência na degradação da progesterona em solução aquosa durante irradiação policromática ($24 \pm 2^\circ C$) pela Fotólise, Fotocatálise Heterogênea (FH) e FH eletro-assistida (FHE) usando eletrodos de WO_3 , Ag^{NP}/WO_3 e Pt^{NP}/WO_3 , (b) Cinética de degradação, (c) Reuso dos catalisadores (●) WO_3 , (●) Ag^{NP}/WO_3 e (●) Pt^{NP}/WO_3 e (d) Ilustração esquemática do mecanismo de separação de carga e processo fotocatalítico.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades do Hormônio Progesterona.....	20
Tabela 4.1. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e sítios ocupacionais obtidos pelo os dados do refinamento Rietveld para cristal WO ₃ calcinado a 500°C por 2 h.....	38
Tabela 4.2. Tamanho dos cristalitos e os picos mais intensos do DRX do WO ₃ pó e filmes.....	40
Tabela 4.3. Composição química estimada pelo EDS para a superfície dos filmes calcinados.....	42
Tabela 4.4. Tempo de recombinação e o <i>slope</i> sob agitação e sem agitação com diferentes potenciais para os filmes de WO ₃ , Ag ^{NP} /WO ₃ e Pt ^{NP} /WO ₃	50
Tabela 4.5. Eficiência catalítica e cinética de degradação da progesterona em diferentes sistemas durante 3 h.....	54
Tabela 4.6. Propriedades catalíticas do WO ₃ , Ag ^{NP} /WO ₃ e Pt ^{NP} /WO ₃ nas configurações FH e FHE.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC – Banda de condução;

BV – Banda de valência;

CAS – *Chemical abstract service* (Registro de composto químico);

DRX – Difração de raio x;

e^-_{BC} - Electron (elétrons);

E_{BG} – Energia de *band gap*;

EDS – *Energy dispersive X-ray spectroscopy* (Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio X)

E_f – Nível de Fermi;

E_{fb} – Potencial de banda plana (*flat band*);

E_(redox) - Potencial redox;

E_{sc} – Potencial na região do espaço de carga do semicondutor;

ETA - Estação de tratamento de água;

FH – Fotocatálise heterogênea;

FHE – Fotocatálise heterogênea eletroquimicamente-assistida;

FTO – *Fluorine-doped tin oxide* (Óxido de estanho dopado com flúor)

FWHM – *Full width at half maximum* (largura total a meia-altura de intensidade máxima);

h^+_{BV} – *Hole* (buracos);

HEI – *Hot electron injection* (injeção hot elétron);

HOMO – *Highest occupation molecular orbital* (orbital molecular de mais alta energia ocupado);

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* (banco de dados de estrutura de cristal inorgânico);

LSPR – *Localized surface plasmon resonance* (ressonância plasmônica de superfície localizada);

LSV – *Linear sweep voltammogram* (voltamograma de varredura linear);

LUMO - *Lowest unoccupation molecular orbital* (orbital molecular de mais baixa energia vazio);

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de varredura com emissão de campo;

NCBI – *National Center for Biotechnology Information*;

NPs – Nanopartículas de metal;

NWE – *New World Encyclopedia*;

PC – Polimerização de complexos;

PEC - *Photoelectrochemical Cell* (Célula fotoeletroquímica)

PRET – *Plasmon resonance electron transference* (transferência de elétron por ressonância plasmônica);

POA's – Processos oxidativos avançados;

CQ – Confinamento quântico;

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

SCE – *Saturated calomel electrode* (eletrodo de calomelano saturado);

SPR – *Ressonance plasmon surface* (ressonância *plasmon* de superfície);

VC – Voltamograma cíclico

Voc – Potencial de circuito aberto;

ΔE – Variação do fotopotencial;

τ – Tempo de recombinação;

TOF – *Turnover frequency* (frequência de Turnover);

TON – *Turnover number* (número de Turnover).

SUMÁRIO

Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de abreviaturas e siglas	xii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO 2 - REFERÊNCIAL TEÓRICO	18
2.1 Poluição hídrica.....	18
2.1.1 <i>Hormônios como poluentes</i>	18
2.1.2 <i>Progesterona</i>	19
2.2 Tratamento de efluentes.....	20
2.2.1 <i>Métodos convencionais</i>	20
2.2.2 <i>Métodos alternativos</i>	21
2.3 Trióxido de tungstênio (WO ₃).....	25
2.3.1 <i>Estrutura cristalina do WO₃</i>	25
2.3.2 <i>Propriedades eletrônicas</i>	25
2.3.3 <i>Aplicações</i>	26
2.4 Estratégias para inibir a recombinação de cargas	27
2.4.1 <i>Funcionalização por nanopartículas de metal</i>	27
2.4.2 <i>Efeito plasmônico: conceito e mecanismos</i>	28
2.5 Objetivos.....	30
2.5.1 <i>Geral</i>	30
2.5.2 <i>Específicos</i>	30
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
3.1 Materiais utilizados.....	31
3.2 Procedimento experimental	31
3.2.1 <i>Preparo do filme fino de WO₃ pelo método de drop-casting</i>	31
3.2.2 <i>Funcionalização dos filmes WO₃ com nanopartículas de Ag⁰ e Pt⁰</i>	32
3.3 Caracterização dos filmes de WO ₃ , Ag ^{NP} /WO ₃ e Pt ^{NP} /WO ₃	33
3.3.1 <i>Caracterização morfológico-estrutural</i>	33
3.3.2 <i>Estimativa da Energia de Band-Gap (E_{BG})</i>	33

3.3.3 Propriedades fotoeletroquímicas.....	34
3.3.4 Investigação da atividade dos filmes na degradação do hormônio Progesterona.....	35
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 Caracterização morfológica-estrutural e composição dos filmes	36
4.1.1 Difração de raios X e o método de Refinamento Rietveld	36
4.1.2 Caracterização morfológica e composição química dos filmes	40
4.2 Estimativa de Energia de Band Gap (E_{BG}).....	43
4.2.1 Estimativa de E_{BG} através da função de Kubelka-Munk.....	43
4.2.2 Estimativa de E_{BG} pelo método de TAUC	44
4.3 Propriedades eletroquímicas dos filmes	45
4.4 Aplicação dos filmes na degradação da Progesterona	51
4.4.1 Caracterização da solução aquosa contendo o hormônio	51
4.4.2 Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes na degradação da Progesterona em solução aquosa	52
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
REFERÊNCIAS	60

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A demanda por produtos industrializados tem crescido juntamente com o crescimento populacional do planeta. Com isso, uma série de novos compostos sintéticos são produzidos anualmente, os quais são descartados indiscriminadamente na natureza sem nenhum tratamento. Dentre estes compostos orgânicos sintéticos pode-se incluir os polímeros, herbicidas, pesticidas, corantes e medicamentos.¹

Estudos revelam que os medicamentos vêm sendo lançados direta e indiretamente em rios, lagos e solo. Retornando ao consumo porque não são removidos pelos métodos convencionais de tratamento de água. Alguns medicamentos são poluentes que levam um longo tempo para degradar em condições naturais e pode ser considerado um problema de saúde pública.^{2,3}

A progesterona é um hormônio (sintético ou natural) amplamente usado como meio contraceptivos e tem sido detectada no meio ambiente aquático.^{3,4,5} Estudos mostram que este hormônio sintético permanece mais tempo no organismo que o hormônio natural e representa riscos mesmo em baixas concentrações ($\sim 1 \text{ ng L}^{-1}$) como a diminuição da fertilidade, feminização, hermafroditismo e câncer.^{6,7} Apesar da existência de pesquisas de substâncias desreguladoras endócrinas no campo ambiental em muitos países da Europa e nos Estados Unidos. No Brasil, já existem evidências de contaminação por hormônios em meio ambiente hídrico e é importante ressaltar que ainda não existe legislação para regulamentar a presença desses compostos no meio ambiente.^{8,9}

Infelizmente muitos medicamentos não são removidos pelos métodos convencionais de tratamento de água. No entanto, os processos oxidativos avançados (POA's) tem ganhado destaque na degradação de vários poluentes para a tratamento de águas residuais.¹⁰ Entre os POA's, a fotocatalise heterogênea (FH) usando óxidos semicondutores é uma metodologia eficaz na degradação de poluentes orgânicos em sistema aquoso. Em geral, este processo está associado a formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que reagem com o contaminante, produzindo gás carbônico e água.^{11,12}

O trióxido de tungstênio (WO_3) é um típico semicondutor do tipo-*n*, que vêm sendo investigado como fotocatalisador pela sua capacidade de absorver radiação visível, com energia

de banda proibida (E_{BG}) variando de 2,6 a 2,8 eV e boa estabilidade em meio ácido.^{13,14} Este composto contém orbitais 5d responsáveis pelas transições eletrônicas ópticas capazes de excitar os elétrons deixando lacunas disponíveis para reagir com espécies oxidantes em meio aquoso. Recentemente, o WO_3 tem se destacado em aplicações como dispositivo eletrocromico solar,¹⁵ sensores de gás,¹⁶ bateria recarregável em células solares¹⁷ e processos fotocatalíticos para degradação de poluentes orgânicos em solução aquosa, incluindo corantes, herbicidas e fármacos.^{18,19}

Na aplicação em fotocatalise heterogênea, os semicondutores são comumente utilizados na forma de suspensão em pó ou filmes suportados em diversos materiais. A grande vantagem em utilizar fotocatalisadores suportados, está na retirada do meio reacional e facilidade de recuperá-lo para reuso.^{20,21} Para melhorar o desempenho catalítico, é necessário aumentar a transferência de elétrons e reduzir a recombinação de cargas. Para isso, os óxidos semicondutores vêm sendo usados na forma de filmes suportados em substrato condutor transparente, aplicando-se um potencial externo.²² Além disso, outras estratégias estão sendo adotadas como a modificações da superfície dos filmes pela funcionalização com nanopartículas (NPs) de metal.²³ Recentemente, *Dong* e seus colaboradores,²⁴ fabricaram filmes finos de WO_3 sobre substrato condutor modificados com mono e bimetálicos usando Ag e Pt para a degradação do corante azul de metileno, o resultado da atividade catalítica usando os filmes modificados tiveram os valores mais altos comparado ao filme não modificado com cerca de 98% para o catalisador bimetálico.

Em muitos casos, filmes modificados com metais requerem técnicas e aparelhagem muito caras. Neste sentido, este trabalho apresenta uma metodologia fácil no preparo de filmes finos de WO_3 modificando a superfície com nanopartículas metálicas sobre substrato condutor transparente. Investigou-se as propriedades morfológicas, estruturais, ópticas e fotoeletroquímicas. Além disso, analisou-se a atividade fotoeletrocatalítica na degradação da progesterona em meio aquoso sob irradiação visível.

Capítulo 2

REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 Poluição hídrica

Um dos principais problemas ocorridos em todo o mundo é a poluição ambiental, dentre os quais pode-se destacar a contaminação das águas. Isto porque diversos poluentes orgânicos são lançados direta e indiretamente em matrizes ambientais tais como lagos, rios e solos.²⁵ A introdução pelo homem de substâncias nocivas ao meio ambiente aquático, caracteriza poluição hídrica e resulta em efeitos deletérios aos seres vivos de modo geral. A poluição hídrica afeta principalmente águas superficiais, lençõs freáticos, águas residuais e efluentes.²⁶

Com o crescimento populacional, o aumento da demanda por produtos industrializados vem crescendo proporcionalmente e isto torna cada vez mais preocupante, pois muitos destes produtos são descartados indiscriminadamente na natureza sem nenhum tipo de tratamento prévio.² Dentre estes compostos poluentes estão os polímeros, herbicidas, pesticidas, corantes e os medicamentos.¹

Estudos recentes apontam para a necessidade de novas formas de remoção destes poluentes. Uma vez que afetam negativamente o ecossistema aquático, podem ser considerados um problema para a saúde pública e o meio ambiente.³

2.1.1 *Hormônios como poluentes*

Estudos apontam a detecção de hormônios esteroides naturais e sintéticos em sistemas de águas potável. Isto indica que a sua contaminação em água ocorre naturalmente pela eliminação do organismo em esgoto doméstico. Visto que o consumo em forma de medicamento aumenta a taxa de excreção, pois boa parte não é metabolizada. Além disso, este tipo de medicamento pode ainda ser descartado diretamente no lixo, e levado a aterro sanitário, contaminando o solo e efluentes.⁵

Várias formas de hormônios são amplamente produzidas e regularmente usadas como contraceptivos orais, em terapia de reposição hormonal e em tratamento de desordem

ginecológica. A progesterona e o estrogênio são os hormônios femininos excretados em mais altas concentrações e têm sido encontrados em meio ambiente aquoso.⁴

2.1.2 Progesterona

A progesterona é um dos principais hormônios sexuais femininos, praticamente insolúvel em água e a exposição excessiva pode causar distúrbios reprodutivos. Esse hormônio tem baixa solubilidade em água, sóvel em etanol, clorofórmio e éter. Apresenta características nocivas para os seres humanos e animais e toxicidade aguda, provocando irritação na pele, olhos e vias respiratórias.^{27,28} As principais propriedades e especificações químicas do hormônio progesterona estão apresentadas na tabela 2.1. Conforme esquematizado na Figura 2.1, a estrutura química desse hormônio dá uma excelente estabilidade a molécula devido a forma cíclica, com 3 anéis de 6 carbonos, sendo um insaturado e outro com 5 carbonos, a que confere a propriedade de poluente orgânico persistente.

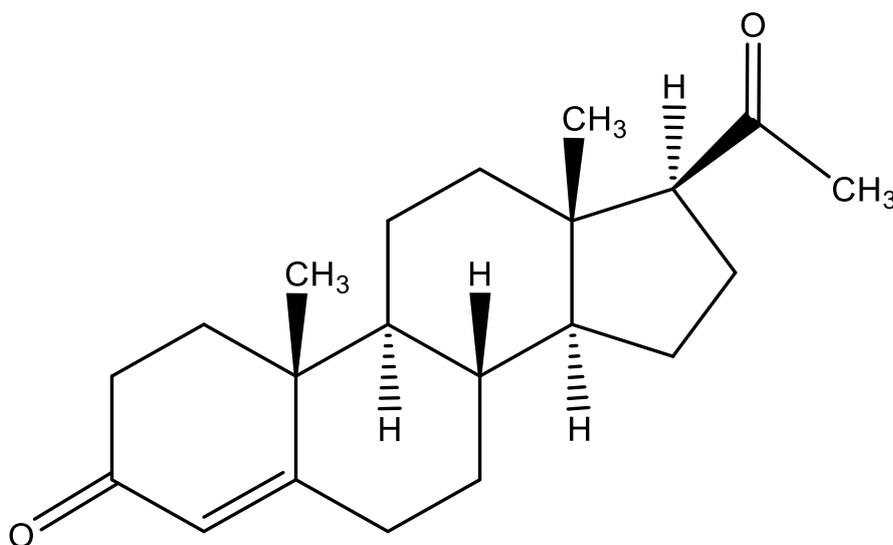


Figura 2.1. Estrutura molecular da progesterona. Fonte: Autor (2018).

Tabela 2.1. Propriedades do Hormônio Progesterona

Número CAS	57-83-0
Grupos Cromóforos	-C=C-, -C=O, estrutura cíclica
Absorbância máxima no comprimento de onda	~240 nm
Massa Molecular	346,16 g/mol
Fórmula Química	C ₂₁ H ₃₀ O ₂
Solubilidade	Baixa solubilidade em água/solúvel em etanol, clorofórmio e éter.
Classe química	Lípídeos

Fonte: NCBI, 2017; NWE, 2017.^{29,30}

A exposição humana pode ocorrer de duas formas, seja pelo consumo de peixes ou pelo consumo de água que tenha acumulado resíduos desse fármaco. Estudos mostram que este hormônio ocasiona riscos aos peixes machos e outros organismos aquáticos mesmo concentrações extremamente baixas ($\sim 1 \text{ ng L}^{-1}$), provocando a diminuição da fertilidade, a feminização e o hermafroditismo. Em humanos, o impacto de poluentes emergentes encontrados em meio ambiente aquoso, altera o sistema endócrino e leva a desenvolver câncer.^{6,7} Diante disso, torna-se importante os estudos de degradação desse tipo de poluente.

Alguns mecanismos de degradação da progesterona têm sido estudados como a fotólise utilizando luz UVA e oxidação por permanganato de potássio em águas residuais.^{31,32} Apesar de possuir poucos estudos de degradação desse poluente, há necessidade de buscar metodologias fáceis e com baixo custo.

2.2 Tratamento de efluentes

Vários métodos de tratamento de água de abastecimento e residuária têm sido explorados. Podemos destacar os métodos convencionais e os tratamentos alternativos.

2.2.1 Métodos convencionais

O processo convencional de tratamento de água emprega a sedimentação com uso de coagulantes e é compreendido pelas seguintes operações unitárias: coagulação, floculação, decantação e filtração da água, seguida da correção do pH, desinfecção e fluoretação.³³ O conjunto desses processos sequenciais determina o tratamento convencional de águas.

Como mostra o processo convencional, tais etapas não são suficientes para degradar uma variedade de poluentes orgânicos persistentes como a progesterona. Para remoção de poluentes orgânicos resistentes é necessário tratamentos de água mais modernos.

2.2.2 Métodos alternativos

Existem diversas metodologias alternativas para tratamento de água. Os processos oxidativos avançados (POA's) têm provado ser adequados para degradação de poluentes orgânicos com moléculas difíceis de eliminar.⁸ De modo geral, os POA's estão associados a um processo de oxidação causados pela formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$).⁹ Os radicais formados são altamente oxidante e promovem a completa degradação de vários poluentes orgânicos.¹⁰ Um exemplo de POA é o processo de fotocatalise heterogênea utilizando-se semicondutores.

A fotocatalise heterogênea iniciou-se através do trabalho na produção sustentável de hidrogênio com Fujishima e Honda em 1972.³⁴ Este trabalho foi pioneiro para uma série de pesquisas para explicar o processo fotocatalítico na conversão de energia solar. Com isso tornou-se possível estudos envolvendo remoção de gás poluente, produção de hidrogênio, separação da água, degradação de poluentes orgânicos, entre outros.

O processo fotocatalítico usando óxidos semicondutores, é considerado uma metodologia POA, porque os $\bullet\text{OH}$ 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 2.2 ilustra o processo de formação de radicais hidroxilas pela separação de cargas fotogeradas pela irradiação. De acordo com a teoria de bandas, os elétrons (e^-) são excitados para a banda de condução (BC) deixando uma lacuna (h^+) na banda de valência (BV). Esta última reage na superfície com H_2O e/ou OH^- adsorvidos e produz $\bullet\text{OH}$, capaz de purificar a água.

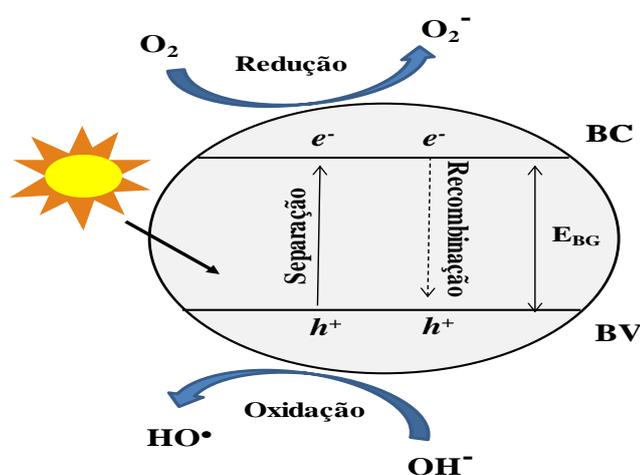


Figura 2.2. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semicondutor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida.

Recentemente, vários estudos vêm sendo desenvolvidos para a remoção de uma variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos.^{35,36} Estas aplicações são utilizadas com fotocatalisadores em dispersão na forma de pó ou imobilizado na forma de filmes em diversos tipos de substrato condutor.^{20,21} O uso de fotocatalisadores imobilizados apresentam uma maior vantagem, visto que é mais facilmente removido do meio reacional e recuperado para o reuso. Recentemente, nosso grupo de pesquisas apresentou um estudo com CuWO_4 imobilizado na forma de filme poroso.³⁷ Pode-se verificar que o filme poroso de CuWO_4 depositado sobre substrato condutor foi facilmente preparado pelo método de co-precipitação podendo ser aplicado como fotoanodo em processos fotocatalíticos.

As tecnologias fotoeletrocatalíticas recebem grande atenção devido seu potencial e efetividade na degradação de poluentes no tratamento de água. Mas, apesar dos semicondutores apresentarem rápida recombinação das cargas fotogeradas. Os processos fotoeletrocatalíticos oferecem uma oportunidade de auxiliar na separação do par de elétron /lacuna (e_{bc}^-/h_{bv}^+) e na redução da 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 e diminuir os custos, mas também aumentar a taxa de degradação de poluentes recalcitrantes.^{38,39}

Processos fotoeletroquímicos consistem em reações que ocorrem na interface eletrólito/semicondutor após irradiação do material. Os pares de e_{bc}^-/h_{bv}^+ gerados pela excitação eletrônica provocado pela irradiação, oxidam e reduzem espécies nocivas ou interagem com o meio para remoção de poluentes. Porém, a eficiência nesse processo depende entre outros fatores da quantidade de espécies geradas.^{40,41} Por outro lado, os processos fotocatalíticos são limitados principalmente pela recombinação de cargas fotogeradas, ou seja, pela recombinação dos portadores fotogerados.⁴²

Em sistema de FHE podem inibir os problemas de recombinação de cargas, devido a aplicação de um potencial externo.⁴³ Portanto, a FHE apresenta-se um excelente sistema para remoção de contaminantes orgânicos em águas.

Em sistema de FHE, o semicondutor suportado em substrato condutor é usado como fotoanodo de trabalho em célula fotoeletroquímica (“*Photoelectrochemical Cell*”, PEC), frente a um contra-eletrodo e eletrodo de referência. Neste caso, aplica-se um potencial que auxilia no fluxo dos elétrons fotoexcitados para a BC em direção ao substrato e coletados no circuito externo até o contra-eletrodo. Enquanto, as lacunas fotogeradas direcionam para a superfície do

semicondutor para reagir com espécies doadoras de elétrons e formar radicais responsável pela degradação parcial ou completa do poluente. Dessa forma, é explicado como representa o esquema de separação de cargas e transporte de elétrons pelo circuito externo ao cátodo, utilizando um fotoanodo como TiO_2 (Figura 2.3).¹⁹

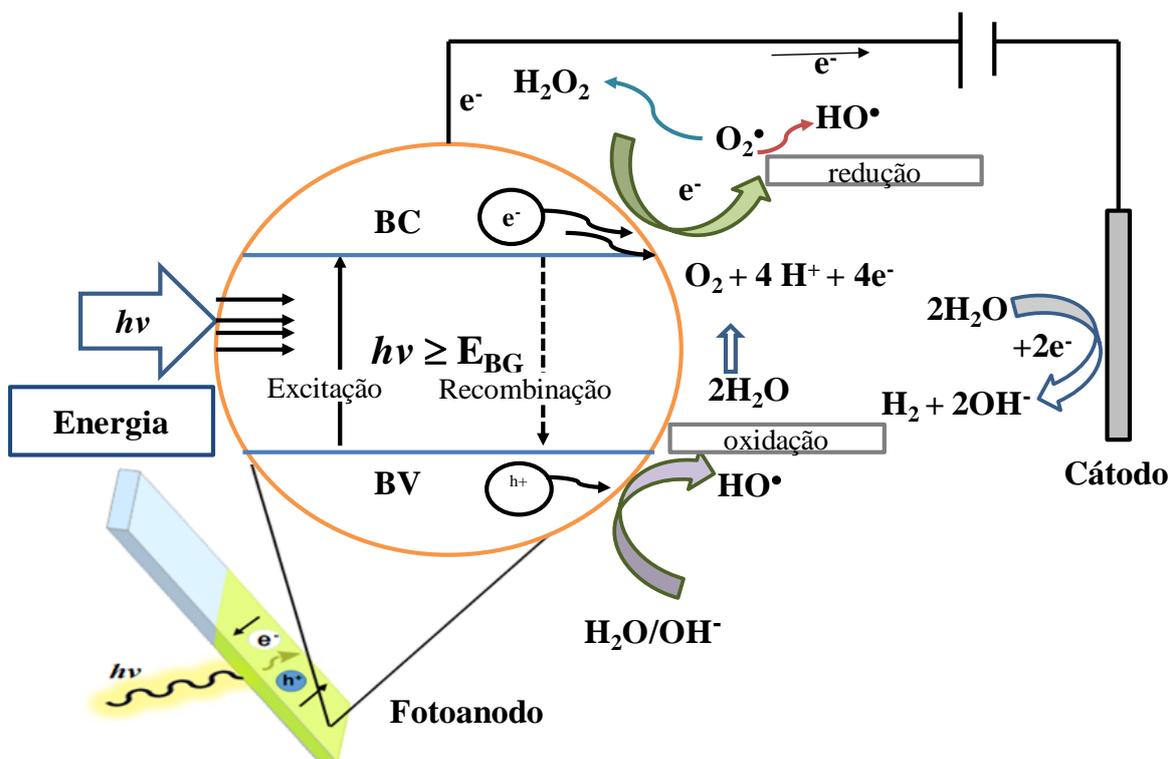


Figura 2.3. Mecanismo de sistema FHE utilizando TiO_2 como fotocatalisador. Fonte: Adaptado de DARGHRIR, 2012.³⁵

Um fato muito importante neste sistema para o entendimento do processo fotoeletroquímico dos semicondutores, é o processo interfacial que ocorre quando o semicondutor entra em contato com a solução eletrolítica. Inicialmente, acontece um equilíbrio termodinâmico ao semicondutor ser imerso no eletrólito redox, ou seja, o potencial eletroquímico do eletrólito (E_{redox}) é ajustado ao nível de Fermi (E_{F}) do semicondutor. Em semicondutor do tipo- n , o E_{F} tem energia potencial maior que E_{redox} da solução (Figura 2.4a). Isto deve-se a formação de uma camada positiva de carga espacial, também chamada de “camada de depleção”, desenvolver-se no interior do semicondutor (*bulk*), já que a região de superfície do semicondutor está carregada de seus portadores majoritários (elétrons).⁴⁴ Em semicondutores do tipo- n , esta diferença de carga gera um campo elétrico e, portanto um potencial gradiente na região do carga espacial (E_{sc}) ao longo da interface, que forma um encurvamento das bandas para cima, denominado de *band bending*, devido acúmulo de íons dopantes imobilizados e não compensados (Figura 2.4b).⁴⁵

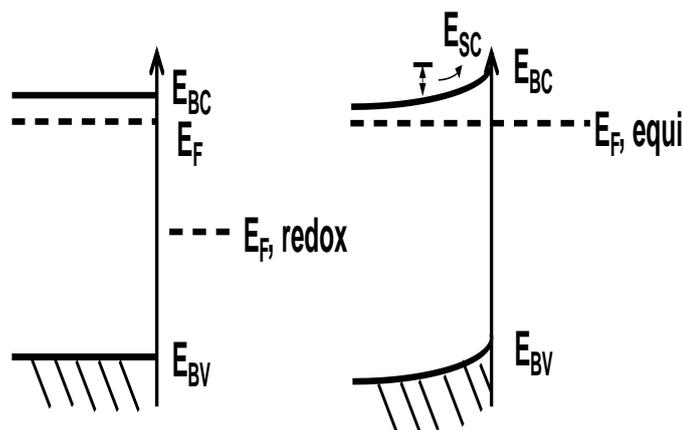


Figura 2.4. Modelo representativo de equilíbrio entre a interface do eletrodo/eletrólito em condição de banda plana e encurvamento das bandas para cima em semiconductor tipo-*n*. Adaptado de BARD, 2002.⁴⁶

Assim sendo, os elétrons do semiconductor migram para solução eletrolítica para alcançar o equilíbrio e equiparar os potenciais. Portanto, em semicondutores do tipo-*n* suportados na forma de filmes, quando o sistema é fechado, o processo de separação do par e^-_{bc}/h^+_{bv} leva os buracos a superfície do semiconductor através de um campo elétrico, enquanto os elétrons são transportados pelos cristalinos até o substrato e coletados pelo circuito externo onde direcionam-se para o contra-eletrodo gerando uma fotocorrente anódica (Figura 2.5). 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.⁴⁷

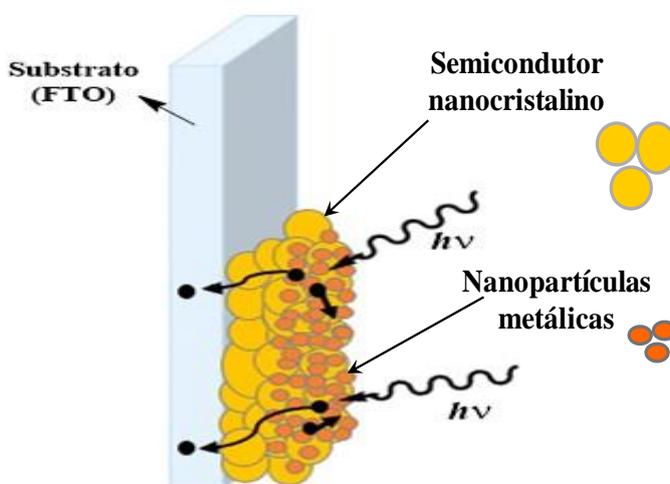


Figura 2.5. Esquema de transporte de elétrons fotogerados até o substrato em eletrodo poroso constituído de partículas nanocristalinas.

Diante disso, uma diversidade de materiais semicondutores tem sido usada como fotoanodos no aproveitamento da luz solar na conversão de energia para inúmeras aplicações incluindo a fotocatalise heterogênea, dentre os quais pode-se destacar o WO_3 .

2.3 Trióxido de tungstênio (WO_3)

Diversos semicondutores de óxidos metálicos são utilizados como fotocatalisadores, tais como TiO_2 ,⁴³ ZnO ,⁴⁸ CuWO_4 ,⁴⁹ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁵⁰ e WO_3 ,⁵¹ entre outros. WO_3 é um semicondutor óxido metálico, binário, do tipo-*n* com transições indiretas $5d^0$, com energia de *bandgap* variando de 2,6 a 2,8 eV.¹⁴ Esta última característica, indica que há uma boa estabilidade eletroquímica e alta eficiência, capaz de absorver energia na região visível e promover a fotoexcitação de cargas. Além disso, possui baixa toxicidade, é relativamente abundante na natureza, facilmente sintetizado e com baixo custo de síntese.^{52,53}

2.3.1 Estrutura cristalina do WO_3

Esse material possui características próprias como propriedades ópticas e fotocatalíticas. O WO_3 é um tipo de material ideal para células fotoeletroquímicas (PEC) pois dispõe de uma capacidade de resistência a fotocorrosão em meio ácido; sua propriedade óptica sofre modificações sob ação do calor, campo elétrico ou radiação eletromagnética.⁵⁴

A estrutura cristalina do WO_3 depende das condições de preparo, como a temperatura, pressão e método de síntese.^{55,56} Pode ser classificada em tetragonal (alfa, $\alpha\text{-WO}_3$),⁵⁷ hexagonal (h-WO_3),⁵⁸ monoclinica I (gama, $\gamma\text{-WO}_3$),⁴⁹ monoclinico II (épsilon, $\epsilon\text{-WO}_3$),⁵⁹ ortorrômbica (beta, $\beta\text{-WO}_3$),⁶⁰ triclinico (delta, $\delta\text{-WO}_3$)⁶¹ e cúbica (embora esta fase não ser comumente observada)⁶². Em atmosfera oxidante a fase mais estável do cristal é a monoclinica $\gamma\text{-WO}_3$. A literatura mostra que esta fase monoclinica do WO_3 tem faces orientadas preferencialmente nos planos (200) ou (002), os quais obtêm-se mais eficiência fotocatalítica.^{63,64}

2.3.2 Propriedades eletrônicas

O WO_3 é um semicondutor do tipo-*n* com transições eletrônicas indiretas com estreito *bandgap* eletrônico, correspondendo a diferença entre os níveis de energia da banda de valência, formada pelos orbitais O_{2p} preenchido e a banda de condução formada pelos orbitais W_{5d} vazios.¹⁴ A energia de *bandgap* do WO_3 varia de 2,6 a 2,8 eV que permite absorver luz visível com comprimento de onda ($<480\text{nm}$).⁶⁵ As reações fotocatalíticas de semicondutores acontecem quando elétrons são excitados da BV para a BC com absorção de fótons e criam o

par de e^-/h^+ sobre a superfície do semicondutor, esta diferença determina a distância entre as bordas das bandas, ou seja, a energia absoluta referida ao E_{BG} ente BV e BC .

Em WO_3 nanoestruturados, o *bandgap* geralmente aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Isto é amplamente aceito, pois pode ser atribuído ao efeito de confinamento quântico (CQ) ou efeito quântico do tamanho. O efeito CQ é dividido em forte e fraco. O CQ forte ocorre quando o tamanho do cristal é reduzido a um tamanho muito menor que o raio de Bohr para o material ($\sim 3\text{nm}$ para WO_3). Isto causa mudança direta na função de onda do elétron e altera a E_{BG} . O CQ fraco ocorre quando o tamanho do cristal é mais largo que o raio de Bohr. Isto ocorre perturbação indireta da função de onda do elétron devido ao efeito Coulomb e resulta na mudança sutil na E_{BG} .⁶²

Na forma de filmes, o WO_3 tem maior valor de E_{BG} , devido a maior dispersão das partículas, reduzindo a possibilidade de agregados maiores. Infelizmente, os filmes finos geralmente possuem elevada transmitância e aproveitam a radiação de forma parcial.⁶⁰

2.3.3 Aplicações

WO_3 tem ampla utilidade devido a facilidade de aproveitar a absorção de luz visível. É bastante investigado principalmente na forma de filmes, devido sua ampla variedade de aplicações, podendo ser citado como dispositivo eletrocromico solar,⁶⁶ sensores de gás,⁶⁷ bateria recarregável em células solares,⁶⁸ capacitor⁵⁸ e em fotocatalisadores.⁶⁹ Ele também se apresenta como importante fotocatalisador em estudos para a produção de hidrogênio.⁷⁰ A boa atividade catalítica acontece através das condições ácidas do sistema com excelente resistência à fotocorrosão sob irradiação solar.⁷¹ Dessa forma, têm atraído atenção em estudos de degradação de uma variedade de poluentes orgânicos.

Na literatura, o trióxido de tungstênio tem se destacado em processos fotocatalíticos como material para degradação de poluentes orgânicos em solução aquosa, incluindo corantes⁷², herbicidas⁷³ e fármacos⁷⁴. Semicondutores como o WO_3 na forma de filmes, têm atraído atenção em estudos fotocatalíticos, principalmente por causa de sua longa estabilidade. Por outro lado, sua performance é limitada devido a rápida recombinação do par de e^-/h^+ fotoexcitado e a fotocorrosão em meio alcalino.¹² Para melhorar a performance fotoeletroquímica e fotocatalítica é necessário aumentar a transferência de elétrons e diminuir a recombinação de cargas.

2.4 Estratégias para inibir a recombinação de cargas

Tecnologias fotoeletrocatalíticas usando semicondutores têm recebido grande atenção devido seu potencial e efetividade no tratamento de água.³⁸ Entretanto, a rápida recombinação do elétron-lacuna (e^-/h^+) fotogerado representa a maior desvantagem para esta metodologia. Para prevenir a rápida recombinação de cargas, algumas estratégias que incluem a combinação com diferentes semicondutores (compósito), dopagem do catalisador com um metal ou um não-metal, modificação da superfície com nanopartículas metálicas ou aplicando o potencial em filmes semicondutores vêm sendo investigadas.^{75,76,77}

Conforme discutido anteriormente, no processo FHE, para um semicondutor do tipo-*n*, os elétrons fotoexcitados podem ser coletados pelo circuito externo, enquanto os buracos seguem em direção a superfície do semicondutor, gerando radicais $\cdot\text{OH}$ e outras espécies reativas.⁷⁸ Recentemente, Mohite e colaboradores¹⁸ prepararam o filme fino de WO_3 sobre vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor (*fluorine-doped tin oxide*, FTO) com diferentes concentrações de solução usando a técnica de *spray pyrolysis* e investigou sua performance fotocatalítica e fotoeletrocatalítica na degradação da Rodamina-B sobre radiação solar.

Muitos métodos de preparo de WO_3 em filmes finos têm sido investigadas para melhorar a eficiência fotoeletroquímica e fotocatalítica do material, incluindo: eletrodeposição,⁷⁹ evaporação termal,⁸⁰ método sol-gel,⁸¹ hidrotérmal,⁸² *sputtering*,⁸³ deposição de vapor químico,⁸⁴ *spray-pyrolysis*,⁸⁵ e *drop-casting*⁸⁶. Na forma de filmes possibilita aplicação de um potencial externo que reduz a recombinação de elétrons fotogerados, porém há necessidade de aumentar a transferência de cargas. Para isso é necessário combinar metodologias que mostrem mais eficácia nos processos de FHE.

2.4.1 Funcionalização por nanopartículas de metal

Diante das estratégias mencionadas anteriormente, a funcionalização por nanopartículas de metal sobre a superfície do semicondutor pode melhorar a performance fotocatalítica. Liu *et al*⁸⁷ investigou a função da *Surface Plasmon Resonance* (SPR) de nanopartículas de prata sobre a superfície dos filmes de $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{CdS}$ para eletrólise da água pela fotoeletroquímica. Esta estrutura exibe mais alta performance fotoeletrocatalítica comparado ao material de WO_3 primitivo. Similarmente, Hu *et al*⁸⁸ reportou um fácil método de preparar um compósito de Au/WO_3 fotoanodo para oxidação da água assistida por luz solar e/ou visível. Ainda, os autores reportaram que na presença de nanopartículas de Au, a fotocorrente foi aumentada cerca de 80% em baixo potenciais (<0,6 V vs. SCE). Em muitos casos, semicondutores na forma de

filmes modificados com metais requerem técnicas e aparatos excessivamente caros. No entanto, não foram encontrados trabalhos relatados na literatura sobre a atividade fotocatalítica de filmes de WO_3 modificados com nanopartículas de metal, conduzidos sob aplicação de um potencial para degradação de poluentes orgânicos como a progesterona.

2.4.2 Efeito plasmônico: conceito e mecanismos

O efeito de *Surface Plasmon Resonance* (SPR), também denominado efeito plasmônico, é proveniente da absorção de luz e oscilação coletiva de elétrons de metais específicos através do contato direto com a superfície do semicondutor.⁸⁹ As características plasmônicas do metal, especialmente a de *Localized Surface Plasmon Resonance* (LSPR) pode ser aperfeiçoada pelo acoplamento *plasmon-exciton* ou alteração do meio dielétrico local, resultando em uma série de fenômenos ópticos incluindo absorção, espalhamento de luz e a capacidade plasmônica reforçada em uma ampla faixa de comprimento de onda.⁹⁰ A interação metal-semicondutor têm recebido atenção devido sua funcionalidade, tais como propriedades ópticas,⁹¹ elétricas,⁹² fotoelétricas,⁹³ e catalítica⁹⁴.

A excitação da LSPR ocorre quando um material nanoestruturado com alta mobilidade de elétrons livres, ou seja, nanopartículas metálicas (como Ag, Pt, Au, Cu, Al, entre outros) interagem com fótons que combina com a energia de ressonância da oscilação dos elétrons de valência da superfície juntamente com a força reestabelecida da superfície carregada positivamente. Em alguns casos, esta energia de ressonância ocorre sob a condição de irradiação visível. Como resultado dessa interação metal/semicondutor, está a mais alta absorção de fóton, excitação de cargas, associada a produção de elétrons e acúmulo da intensidade do fóton, bem como o espalhamento de luz sobre a superfície do semicondutor.^{95,96} Valenti *et al.*,⁹⁷ relatou o melhoramento da performance fotoeletroquímica usando um filme fino de CuWO_4 modificado pela funcionalização da superfície com nanopartículas de Au.

Este efeito é observado através de três mecanismos: 1- Transferência de energia de ressonância *plasmon* (*plasmon resonance energy transfer*, PRET), 2- Injeção “hot” elétron (*hot electron injection*, HEI) e 3- Espalhamento de luz (*light scattering*). A PRET consiste no melhoramento do campo incidente ao redor da nanopartículas (NPs) de metal, atuando como concentrador de luz, através do aumento da intensidade na geração do par de “hot” e^-/h^+ localizado na região de carga espacial na interface metal-semicondutor e da absorção do fóton próximo a superfície. Na HEI, os *plasmons* de luz induzida nas NPs de metal produzem “hot” elétrons que são injetados na banda de condução do semicondutor. Se a energia “hot” elétrons for mais larga que a energia de barreira (Schottky), pode contribuir com o aumento da

fotocorrente ao ser conduzida ao fotocátodo, (através da aplicação do potencial externo), reagindo com a água; enquanto as “hot” lacunas reagem na superfície (Figura 2.6). No *light scattering*, as NPs metálicas diminuem a transmitância da luz incidente, preferencialmente espalhando sobre o filme do fotoanodo, o que faz aparecer que a luz é aprisionada pelas NPs, funcionando como uma espécie de “armadilha” de elétrons. Para ter um melhoramento da luz aprisionada, as NPs geralmente são maiores que 60 nm. Segundo a Teoria de Mie, o espalhamento de luz depende da forma, estrutura, composição e o tamanho das NPs.^{87,97,98} Diante disso, a frequência e a intensidade da ressonância *plasmon* depende da geometria, da distribuição de NPs sobre a superfície e propriedades dielétricas do meio circundante.⁹⁹

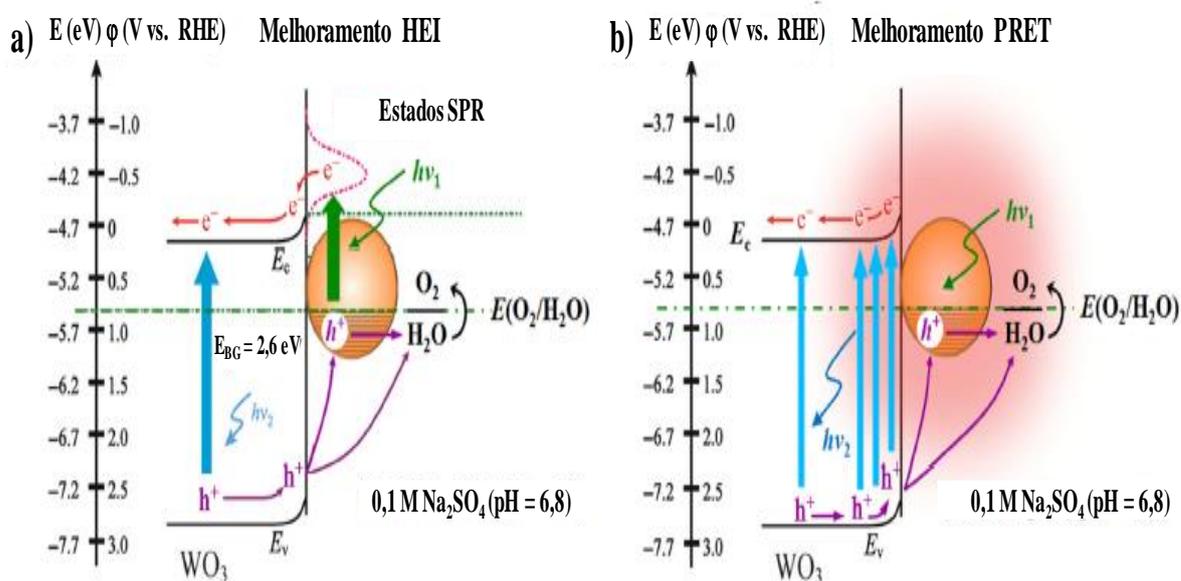


Figura 2.6. Representação esquemática do mecanismo de (a) HEI e (b) PRET do eletrodo de Au/WO₃.⁸⁸

A funcionalização da superfície de filmes com nanopartículas de metal requer muitas vezes o uso de técnicas dispendiosas. Portanto, é necessário buscar metodologias fáceis e técnicas mais simples e com menos custos. Neste intuito, faz-se necessário propor trabalhos utilizando filmes de WO₃ modificados com NPs para a degradação de poluentes orgânicos, conduzidos sob aplicação de um potencial, visto que ainda não há trabalhos relatados na literatura para a remoção de hormônios.

2.5 Objetivos

2.5.1 Geral

- Investigar a atividade fotoeletrocatalítica de filmes finos de WO_3 modificados com nanopartículas metálicas na degradação de progesterona sob irradiação visível.

2.5.2 Específicos

- Preparar filmes finos de WO_3 sobre substrato condutor pelo método de *drop-casting* a partir de citrato de tungstênio como precursor;
- Depositar nanopartículas de Ag^0 e Pt^0 sobre os filmes pelo método de fotoredução;
- Investigar as propriedades morfológicas, estruturais e ópticas dos filmes;
- Estudar as propriedades fotoeletroquímicas dos filmes, sob irradiação policromática e na ausência de irradiação;
- Avaliar a propriedade fotoeletrocatalítica dos filmes na degradação de progesterona em meio aquoso nas configurações de fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente-assistida (FHE), sob irradiação visível.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

- Substrato condutor (vidro - FTO, TCO22-7, Aldrich® R-7Ω/ sq);
- Citrato de tungstênio ($9,3115 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$);
- Nitrato de prata (AgNO_3 , $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $\geq 99,0 \%$ Sigma-Aldrich®);
- Ácido hexacloroplatínicohexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $\geq 37,5\%$ Sigma-Aldrich®);
- Sulfato de sódio (Na_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\geq 99,0 \%$ Sigma-Aldrich®);
- Água deionizada;
- Progesterona ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) obtida em farmácia de manipulação.

3.2 Procedimento experimental

O processo de fabricação e funcionalização dos filmes finos de WO_3 são descritos na Figura 3.1. Inicialmente, o procedimento experimental consiste no preparo das soluções precursoras e posteriormente na fabricação de filmes eletrodos e a sua modificação superficial com nanopartículas metálicas. Para efeito de comparação algumas análises foram também realizadas com o WO_3 na forma de pó. Para isso, o WO_3 na forma de pó foi obtido pelo precursor de tungstênio. Inicialmente, uma solução de 50 mL foi aquecida a 85°C por 24h e posteriormente foi levada a tratamento térmico a 500°C .

3.2.1 Preparo do filme fino de WO_3 pelo método de *drop-casting*

Os filmes finos de WO_3 foram preparados sobre óxido de estanho dopado com flúor (*fluorine-doped tin oxide*, FTO, Aldrich®, resistividade $7 \Omega/\text{sq}$) com dimensão $1,0 \times 2,5 \text{ cm}^2$, previamente limpos em ultrassom com três etapas sucessivas de 15 min: 1°- com água deionizada e sabão líquido neutro, 2°- água deionizada e 3°- álcool isopropílico, respectivamente. FTO foi usado como um substrato condutor transparente, pelo método de *drop casting* usando a solução precursora de citrato de tungstênio ($9,3115 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), preparado

previamente pelo método de polimerização de complexos (PC).¹⁰⁰ Para a síntese do citrato de tungstênio utilizou-se ácido túngstico (H_2WO_4 ; 99% de pureza analítica, Aldrich®), etileno glicol ou etano-1,2-diol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; 99,5% de pureza analítica, Contemporary Chemistry Dynamics LTDA®) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 99,5% de pureza analítica, Sigma-Aldrich®). As etapas seguintes foram executadas: (i) dissolução de $3,0 \times 10^{-2}$ mols de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 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 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ a 85°C por 5 h sob agitação constante para permitir a homogeneização e formação da solução de citrato de tungstênio usando 200 gotas de solução de hidróxido de amônio ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 30% de pureza analítica, Contemporary Chemistry Dynamics LTDA®), estabilizado o valor de pH ~ 7 , adicionou-se $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 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).

Depois deste procedimento, 80 μL da solução precursora foi gotejada e espalhada sobre a superfície condutora do FTO, feitos em triplicata. Esperou-se secar a temperatura ambiente por cerca de apenas 10 minutos, levados a tratamento térmico com uma taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantidos a 500°C por 2h em um forno tipo mufla em atmosfera oxidante. Para adicionar mais camadas ao filme formado, o citrato de tungstênio foi gotejado novamente e o processo termal foi repetido.

3.2.2 Funcionalização dos filmes WO_3 com nanopartículas de Ag^0 e Pt^0

A modificação dos filmes ocorreu através da funcionalização da superfície com nanopartículas (NPs) de prata (Ag^0) ou platina (Pt^0) pelo método de fotoredução. As nanopartículas metálicas foram obtidas partir de soluções aquosas de nitrato de prata (AgNO_3 , $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) ou ácido hexacloroplatiníco hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente. O filme de WO_3 foi mergulhado em soluções precursoras de Ag^+ ou Pt^{4+} em um copo de béquer (10mL) durante 10s. Em seguida, os filmes foram colocados em uma caixa fechada configurada com três lâmpadas (STAR LUX, 20 W), há uma distância de aproximadamente 40 cm da fonte de irradiação. Então, os filmes foram deixados sob irradiação UV por 5 min. Posteriormente, os filmes foram lavados com água deionizada para remoção do excesso de platina ou prata não reduzida.

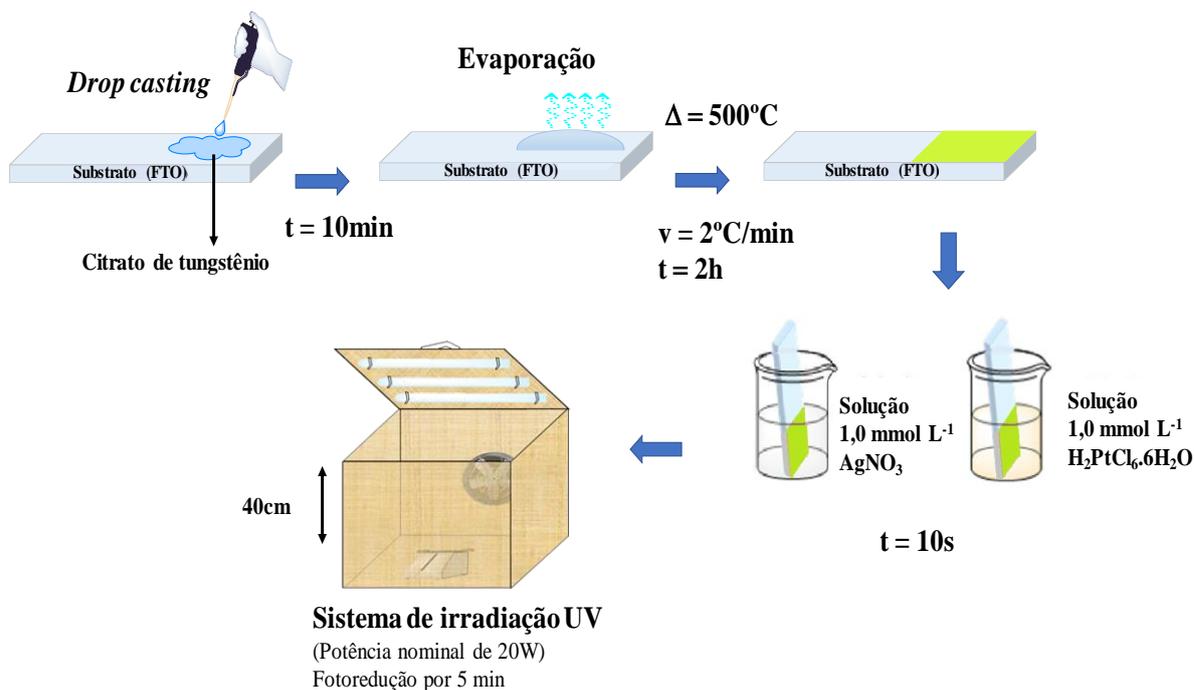


Figura 3.1. Processo esquemático de fabricação do filme de WO_3 seguido pela fotoredução de nanopartículas metálicas. Fonte: Autor (2018).

3.3 Caracterização dos filmes de WO_3 , $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$

3.3.1 Caracterização morfológico-estrutural

A morfologia e a espessura das amostras foram caracterizadas através da superfície e do corte transversal dos filmes usando microscopia eletrônica de varredura com emissão por efeito de campo (MEV-FEG, FEI Quanta 250) e análise elementar foi obtido pelo MEV acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva de raio X (EDS) operando a 20 kV.

Os padrões de difração de raio X (DRX) dos filmes e do pó foram obtidos usando um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 operando com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406\text{ nm}$) a 40kV e 30mA, ângulo incidente de difração 2θ variando de 10° a 70° , incremento de $0,02^\circ$ e passo de varredura de $1^\circ/\text{min}$. Os padrões de difração foram comparados com os dados a partir do banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (*Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD). Ambas medidas foram realizadas na Universidade Federal do Piauí.

3.3.2 Estimativa da Energia de Band-Gap (E_{BG})

As propriedades ópticas dos filmes e do pó de WO_3 foram realizadas por medidas de espectroscopia na região do UV-Vis. O valor da E_{BG} óptico dos filmes foram estimados pelo método de Tauc a partir de medidas de transmitância utilizando um espectrofotômetro

Shimadzu (Modelo UV-2600) e vidro FTO como referência. O E_{BG} da amostra de WO_3 em pó foi obtida pelo espectro de reflectância difusa na região do UV-vis, utilizando $BaSO_4$ como referência, aplicando-se a função de Kubelka-Munk.¹⁰¹

A energia de *bandgap* para semicondutores tanto na forma de filme sobre substrato quanto na forma de pó foram obtidos pela extrapolação da parte linear do gráfico de $[\alpha h\nu]^{0.5}$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$), considerando a transição indireta para este material.¹⁰²

3.3.3 Propriedades fotoeletroquímicas

As propriedades fotoeletroquímicas foram investigadas usando uma célula eletroquímica construída com uma janela de vidro (100% de transmitância para irradiação com $\lambda > 360$ nm) com capacidade para 10 mL. As medidas foram realizadas em um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho os filmes finos de WO_3 (com área geométrica de 1 cm^2), como o contra-eletrodo e eletrodo de referência, um fio de Pt e Ag/AgCl (em solução aquosa saturada de $3,0\text{ mol L}^{-1}$ KCl) colocado em capilar de *Luggin*, respectivamente. Estes estudos foram investigados em solução aquosa de sulfato de sódio $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (Na_2SO_4 ; 99%, Sigma-Aldrich®) (pH ~ 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 realizados 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).

As medidas fotoeletroquímicas foram obtidas através de voltamograma cíclico (VC) com varredura de 20 mV/s na condição contínua de “escuro” e irradiado e de voltamograma 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.¹⁰³ As curvas de cronoamperometria foram registradas sob as condições de escuro e irradiado com eletrodo polarizado ca. $+0.7\text{ V}$ (vs Ag/AgCl) durante 35 min.

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), utilizando-se a equação 1:^{22,37,104}

$$E (\text{vs. RHE}) = E (\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.0591\text{ V} \times \text{pH} + 0.199\text{ V} \quad (\text{Eq. 1})$$

os potenciais depois de ajustado com respeito ao RHE (em volts) foram convertidos em elétrons-volts (eV) baseado na seguinte equação 2.¹⁰⁵

$$E(\text{eV}) = [-4.5 \text{ eV} - eE_{(\text{RHE})}] \quad (\text{Eq. 2})$$

A partir da fotoresposta obtida em curvas de corrente *vs.* tempo, em condições de claro (irradiado) e escuro foi possível calcular o tempo de recombinação do par e^-/h^+ usando a equação cinética da corrente transiente (τ) descrita pela equação 3:

$$R = \exp(-t/\tau) \quad (\text{Eq. 3})$$

definida pela Relação (R), $R = \frac{J_t - J_{st}}{J_{in} - J_{st}}$, na qual J_t é a fotocorrente no tempo “t”, J_{st} é a fotocorrente estacionária e J_{in} é a fotocorrente no tempo inicial.^{106,107}

3.3.4 Investigação da atividade dos filmes na degradação do hormônio Progesterona

A atividade fotocatalítica dos filmes finos de WO_3 , $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ and $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ foi investigada para a degradação da progesterona com concentração inicial (C_0) of $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ ($1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) dissolvido em solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (pH ~ 5,6) como eletrólito suporte. Os estudos foram realizados em uma célula eletroquímica com capacidade de 10 mL de solução sob irradiação com simulador solar ($24 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). A investigação foi realizada em três configurações: (i) fotólise pela irradiação direta na solução da progesterona sem a presença do filme catalisador, usando apenas um vidro-FTO limpo como controle (*blank*); (ii) fotocatalise heterogênea (FH), usando um sistema com um filme catalisador; e (iii) fotocatalise heterogênea eletroquimicamente-assistida (FHE), a qual foi usado um fotoeletrodo catalisador polarizado em $+0.7 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ($1,23 \text{ V vs RHE}$) frente um contra eletrodo de Pt. Em todos os estudos, o sistema não foi agitado. A investigação cinética ocorreu na condição de “escuro” e irradiado durante 3 h com coletas de alíquotas em diferentes intervalos de tempo e analisadas no espectrofotômetro de UV-vis (Shimadzu, Modelo UV-2600). A eficiência na degradação (η) do hormônio foi calculado de acordo com a seguinte equação:¹⁰⁸

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

onde A_0 é a absorvância inicial e A_t é a absorvância do hormônio depois da irradiação no tempo “t”.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização morfológica-estrutural e composição dos filmes

4.1.1 Difração de raios X e o método de Refinamento Rietveld

A caracterização estrutural dos filmes calcinados foi examinada pela técnica de DRX. A Figura 4.1 exibe os padrões DRX dos filmes finos de WO_3 comparado ao WO_3 pó, preparados a partir do mesmo precursor de tungstênio (citrato de tungstênio depois de tratamento térmico a 500°C). Todos os sinais de difração estão em ótima concordância com a estrutura monoclinica do $\gamma\text{-WO}_3$ (ICSD No. 17003).¹⁰⁹ Para o WO_3 pó é possível observar os sinais de difração aparentes nos planos (002), (020) e (200). Nas amostras em filmes, estes sinais foram sobrepostos, sugerindo que os filmes são compostos por partículas muito pequenas de WO_3 (especificamente, nanopartículas) conforme *inset* na Figura 4.1.

Quando os filmes de WO_3 foram calcinados, os dados de DRX demonstraram que ocorre um crescimento preferencial no plano (120), enquanto o plano ($\bar{1}12$) quase desaparece. Os sinais de 2θ igual a 38.28, 44.45 e 64.80 são atribuídos ao vidro-FTO, sendo observados em todas as amostras em filmes. Além disso, os planos de difração característicos a estrutura cúbica das nanopartículas metálicas de Ag e Pt, sobre os filmes de WO_3 , foram observados (ICSD No.53759 e ICSD No.64921, respectivamente).^{110,111}

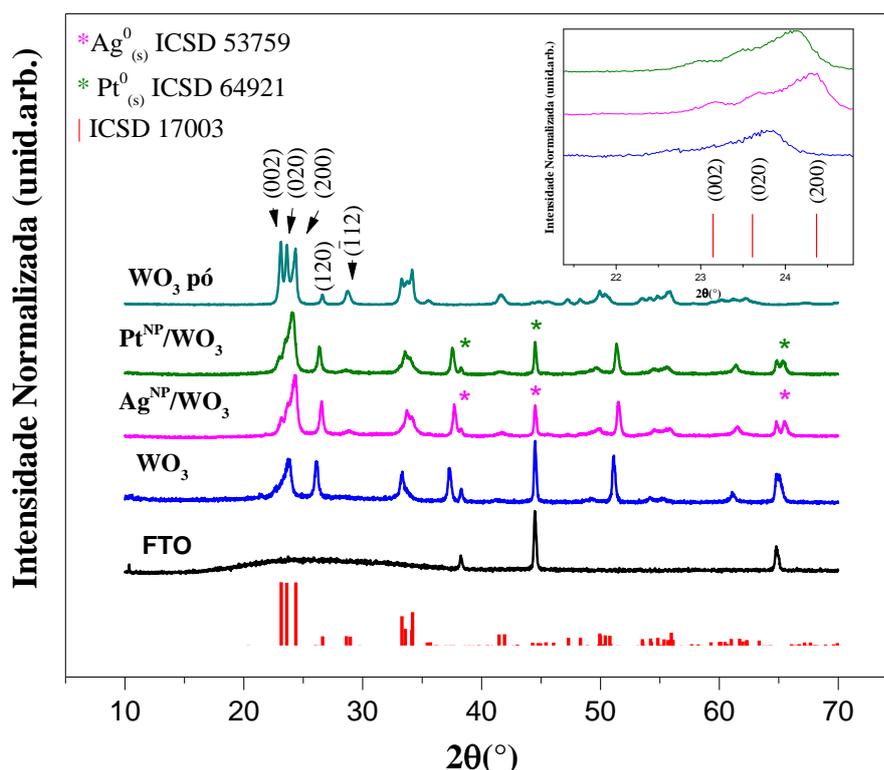


Figura 4.1. Padrão DRX do WO_3 (pó e filmes) tratados termicamente a 500°C por 2h. Barras verticais indicam as posições dos planos e intensidades do WO_3 monoclinico (ICSD no. 17003). *Inset*: planos de maior intensidade nas amostras em filmes.

Os parâmetros de rede para a fase monoclinica do cristal WO_3 foram determinadas pelo refinamento Rietveld (Figuras 4.2 e 4.3). Como citado no referencial teórico, dentre as fases mais comuns do cristal, a monoclinica $\gamma\text{-WO}_3$ é a mais estável em atmosfera oxidante e mais propícia a atividade fotocatalítica.^{64,112}

Os padrões de difração do WO_3 pó foram refinados usando o programa de refinamento estrutural Rietveld ReX PD 0.8.2.^{113,114} Os dados do refinamento (Tabela 4.1) indicam que o cristal WO_3 tem a estrutura monoclinica com o grupo espacial ($P2_1/n$). O grau de ordem-desordem estrutural e periodicidade da rede do cristal foi acompanhada pela técnica de DRX. Assim, a estrutura do WO_3 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. Contudo, para confirmar a estrutura monoclinica do cristal pelo refinamento Rietveld, apresentaram picos finos caracterizando que o cristal é estruturalmente ordenado ou periódico.

Os parâmetros de rede, volume de célula unitária e posições atômicas foram obtidas pelo programa *Crystal and Molecular Structure Visualization* (Diamond) versão 3.2g para Windows 10. A partir destes dados uma célula unitária foi modelada através do programa *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA) versão 3.1.8 for Windows 10-64bits.¹¹⁵ Os

resultados do refinamento para WO_3 são ilustrados na Figura 4.2 e representação esquemática para célula unitária do WO_3 monoclinico modelado pelos dados de refinamento Rietveld é mostrado na Figura 4.3. Com estes dados, a célula foi construída com 8 (oito) átomos de tungstênio (W) coordenados a 6 (seis) átomos de oxigênio (O) formando os aglomerados (*clusters*) octaédricos de $[\text{WO}_6]$ que possuem 6 vértices, 8 faces e 12 arestas.

Tabela 4.1. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e sítios ocupacionais obtidos pelo os dados do refinamento Rietveld para cristal WO_3 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

**$a=7,2472 \text{ \AA}$, $b=7,4516 \text{ \AA}$, $c=7,6166 \text{ \AA}$, $\beta=90,5100^\circ$, $V=411,31 \text{ \AA}^3$, $R_w=13\%$,
 $R_p=9,7\%$, $R_{exp}=7,2\%$, $\chi^2 = 3,2$ and $Gof=1,80$**

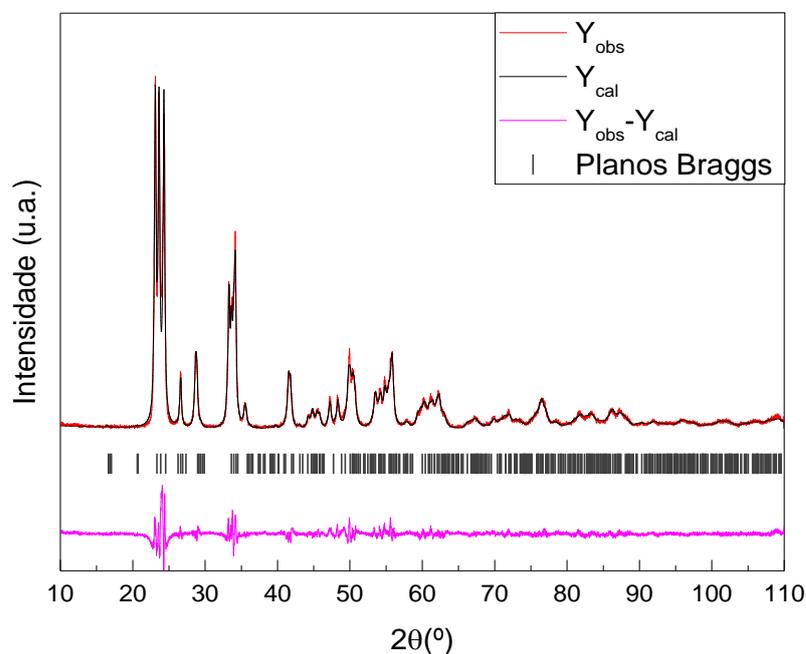


Figura 4.2. Gráfico de refinamento Rietveld do cristal WO_3 tratados termicamente a 500°C por 2h.

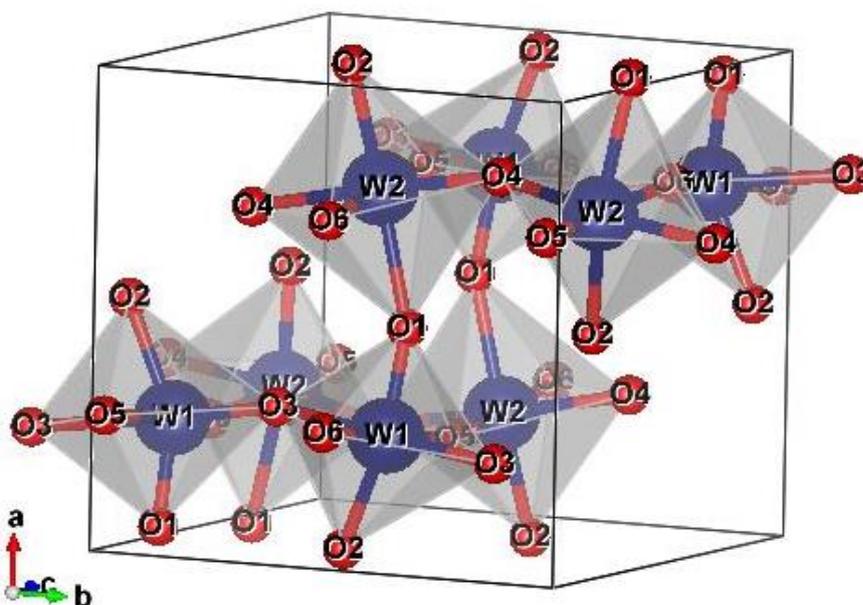


Figura 4.3. Representação esquemática da célula unitária do cristal γ -WO₃ monoclinico.

No difratograma de raio X obtido para o pó (Figura 4.2), o formato dos picos é 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 $R_w \sim 13\%$ e $Gof = 1,80$ (Tabela 4.1). Dados consonantes as fases altamente complexas como a monoclinica.¹¹⁶

A técnica de DRX permite também obter o tamanho médio dos cristalitos para materiais nanoestruturados. Devido a geometria do cristal, observam-se padrões de difração resultantes da interação do feixe de raios X com o sólido. Estes padrões de difração permitem a obtenção de parâmetros necessário para calcular o tamanho dos cristalitos, estimados pela equação de Scherrer (Equação 5).^{117,118}

$$t = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo, t é o diâmetro médio dos cristalitos; K é o fator de forma (para estruturas esféricas $K = 0,94$); λ é o comprimento de onda da radiação ($\lambda = 1.5406$ nm); β é o alargamento do pico de difração medido da FWHM (dado em radiano) e θ é ângulo de Bragg (hkl) referente a posição do pico (em graus). Os tamanhos dos cristalitos foram próximos para os planos de maior intensidade do cristal de WO₃ calcinado a 500°C (Tabela 4.2). Assim, os tamanhos dos cristalitos para as amostras na forma de filmes foram muito menores do que a amostra em pó.

Tabela 4.2. Tamanho dos cristalitos e os picos mais intensos do DRX do WO₃ pó e filmes.

	WO ₃ pó	WO ₃ filme	Ag ^{NP} /WO ₃ filme	Pt ^{NP} /WO ₃ filme	
Planos	t (nm)				2θ(°)
(002)	87	35	30	35	23,12
(020)	83	38	28	32	23,62
(200)	86	17	18	20	24,31
Média	85,3	30,0	25,33	29,0	-

Em geral, as partículas são definidas como uma porção de dimensões muito reduzidas de matéria que mantém as propriedades químicas que as constituem. Enquanto, os cristalitos correspondem as regiões coerentes a difração, nas quais não existe diferença de orientação cristalográfica entre as células unitárias, sendo estimado a partir do alargamento dos picos do difratograma. Este alargamento ocorre em consequência de tensões na rede cristalina do óxido. Entretanto, estudos revelam que as partículas e os cristalitos não apresentem o mesmo tamanho.¹¹⁹ Neste sentido, foi obtido o tamanho dos cristalitos para os planos dos sinais de difração mais intensos para as amostras na forma de pó e filmes.

4.1.2 Caracterização morfológica e composição química dos filmes

A deposição de duas camadas e o processo de tratamento térmico em cada uma de 500 °C dos filmes WO₃ sobre o substrato condutor, preparados em triplicatas apresentaram uma densidade de partículas imobilizadas de ca. $3,1 \pm 0,6 \text{ mg cm}^{-2}$. A Figura 4.4 apresenta imagens MEV-FEG da superfície e secção transversal dos filmes de WO₃, Ag^{NP}/WO₃ e Pt^{NP}/WO₃, com seus respectivos histogramas de diâmetro de partículas. Todos os filmes apresentam morfologia similar, constituídas de partículas esféricas, irregulares (Figura 4.4a-c) e uniformes (*inset*: Figura 4.4a-c). Entretanto, estas partículas aparentam ser formadas por um aglomerado de outras partículas menores. A partir da imagem MEV-FEG mostrada na Figura 4.4a (filme WO₃) foi possível observar nanopartículas com o formato análogo ao cristal, como esperado para a estrutura monoclinica do γ -WO₃.¹²⁰

As espessuras dos filmes modificados são mais largas que a do filme não modificado (Figura 4.4 c-d). Enquanto, que os tamanhos médios das partículas dos filmes modificados são menores. A partir das imagens das superfícies dos filmes estimou-se a distribuição do diâmetro médio de partículas, para um total de 100 partículas dos óxidos. A média do tamanho de partículas é de $52 \pm 22 \text{ nm}$, $46 \pm 10 \text{ nm}$ e $45 \pm 8 \text{ nm}$ para os filmes de WO₃, Ag^{NP}/WO₃ e Pt^{NP}/WO₃, respectivamente (*inset*: Figura 4.4 d-f). A diminuição do tamanho pode estar associada a modificação da superfície. Porém, não é observado evidentemente nesta magnificação a presença das NPs de metal sobre os filmes modificados, como mostra a Figura

4.4b e 4.4c; provavelmente devido ao tamanho reduzido das nanopartículas de metal. Com a modificação superficial dos filmes houve um aumento da espessura, comparado ao filme não modificado, sendo de 936 ± 50 nm, 1004 ± 40 nm e 1018 ± 25 nm para os filmes de WO_3 , $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$, respectivamente (Figura 4.4 d-f). A diminuição do tamanho, bem como o aumento da espessura dos filmes confirmam que houve uma modificação em sua superfície.

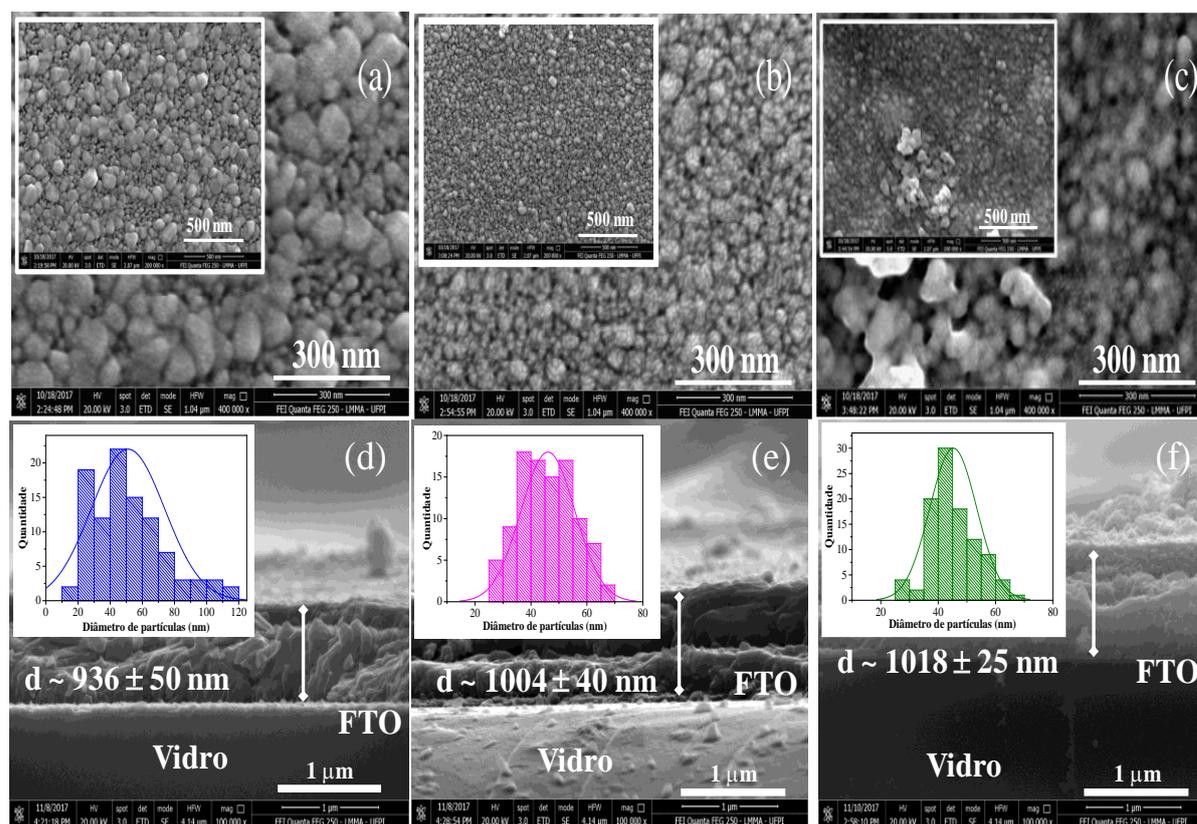


Figura 4.4. Imagem MEV-FEG da superfície e secção transversal dos filmes finos de (a,d) WO_3 , (b,e) $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e (c,f) $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$. *Inset*: (a-c) imagem em baixa magnificação da superfície e (d-f) histograma do tamanho de partículas.

A Figura 4.5 apresenta o espectro e o mapeamento de EDS obtidos para os filmes de WO_3 modificados e não modificado com NPs de Ag^0 e Pt^0 . Observou-se a presença de átomos de O e W em todos os espectros e para os filmes modificados apresentaram a presença de suas partículas metálicas distribuídas de forma homogênea. A composição química dos filmes preparados a 500°C em percentagem atômica e peso é descrita na Tabela 4.3. Os filmes modificados apresentaram 0,8 e 0,9 at.% para os átomos de Ag e Pt presentes, respectivamente.

Tabela 4.3. Composição química estimada pelo EDS para a superfície dos filmes calcinados.

Amostra	Elementos	Atômico %	Peso %
WO₃	W	14,6	77,6
	O	85,4	22,4
Ag^{NP}/WO₃	W	15,9	76,7
	O	83,3	22,1
	Ag	0,8	1,2
Pt^{NP}/WO₃	W	20,1	77,2
	O	79,0	21,3
	Pt	0,9	1,5

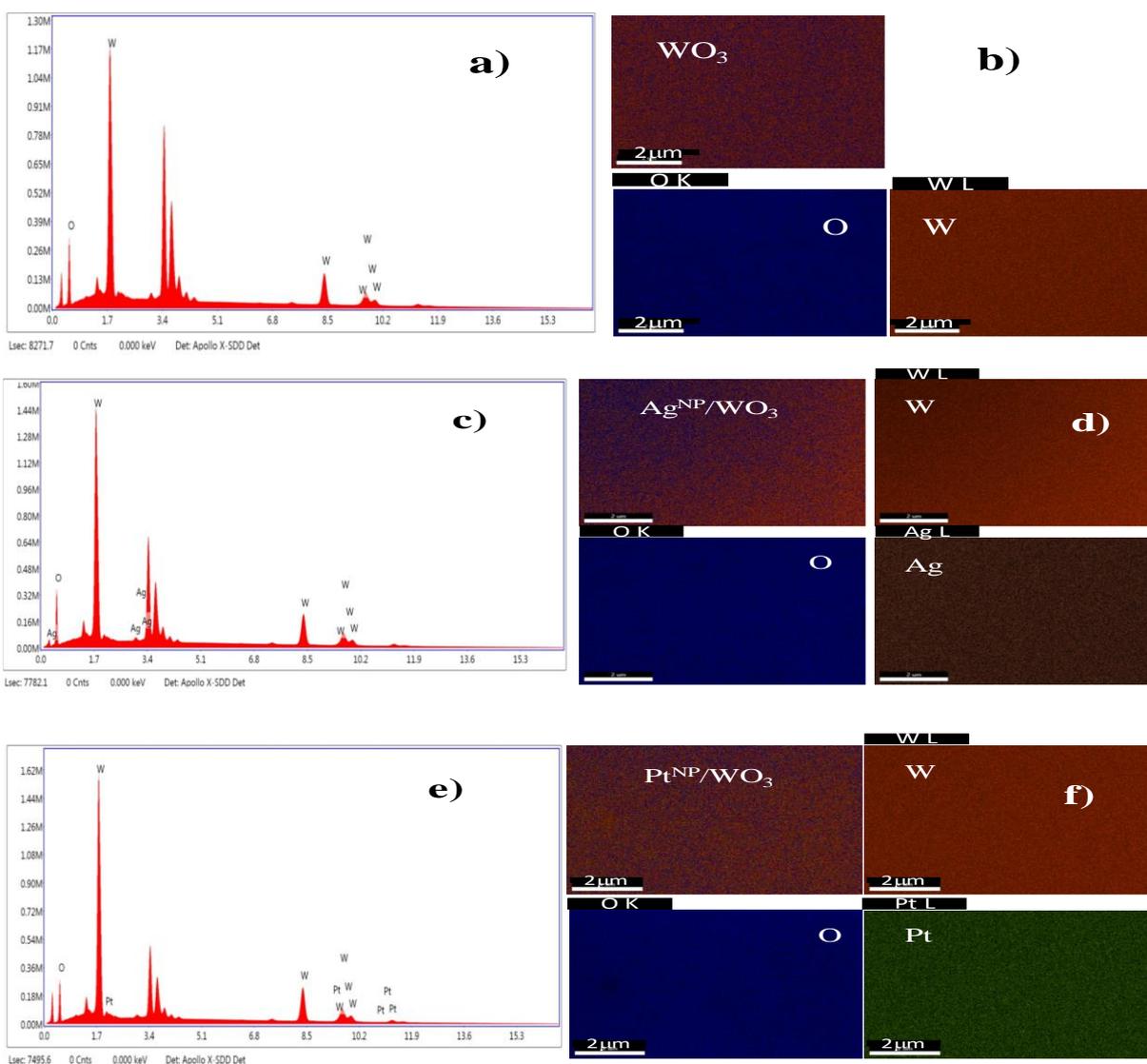


Figura 4.5. Espectro e mapeamento EDS para os filmes finos de (a,b) WO₃, (c,d) Ag^{NP}/WO₃ e (e,f) Pt^{NP}/WO₃.

Contudo, as imagens de mapeamento sugerem uma distribuição uniforme de Ag⁰ e Pt⁰ sobre a superfície dos filmes, sem a formação de ilhas dos metais.

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

4.2.1 Estimativa de E_{BG} através da função de Kubelka-Munk

A energia de band gap (E_{BG}) para WO_3 pó foi calculada pela função de Kubelka-Munk, a qual é baseada na transformação de medidas de reflectância difusa para estimar o valor de E_{BG} com melhor exatidão para semicondutores. Isto deve-se a absorção óptica relacionada a energia (fóton) necessária para excitar um elétron em seu estado fundamental (BV) a um nível permitido de energia maior (BC).

A função de Kubelka-Munk, usada para estimar a E_{BG} de semicondutores na forma de pó, utiliza medidas de UV-vis no modo reflectância como apresenta a Equação 6.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde R_{∞} é a reflectância para amostras, dada pela razão $R_{(\text{amostra})}/R_{(\text{padrão})}$, α é o coeficiente de absorção relacionada a energia do fóton incidente ($h\nu$) e S é o coeficiente de espalhamento. Na função de Kubelka-Munk, S tende à unidade, deste modo $\alpha \sim F(R_{\infty})$. Portanto, a estimativa do E_{BG} óptico é feita pela extrapolação da parte linear do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/\eta}$ em função de $h\nu$ (energia do fóton), nas transições indiretas ($\eta = 2$). Para este material ocorrem transições indiretas típicas devido o perfil de inclinação da curva no espectro de UV-vis. O valor da E_{BG} indireto foi estimado em 2,59 eV para o cristal de WO_3 calcinado a 500°C por 2h como representado na Figura 4.6. Este valor do E_{BG} indireto estimado para o WO_3 na forma de pó, está em consonância com os valores encontrados na literatura para este material, entre 2,4 - 2,8 eV, garantindo a absorção de luz visível.¹²¹

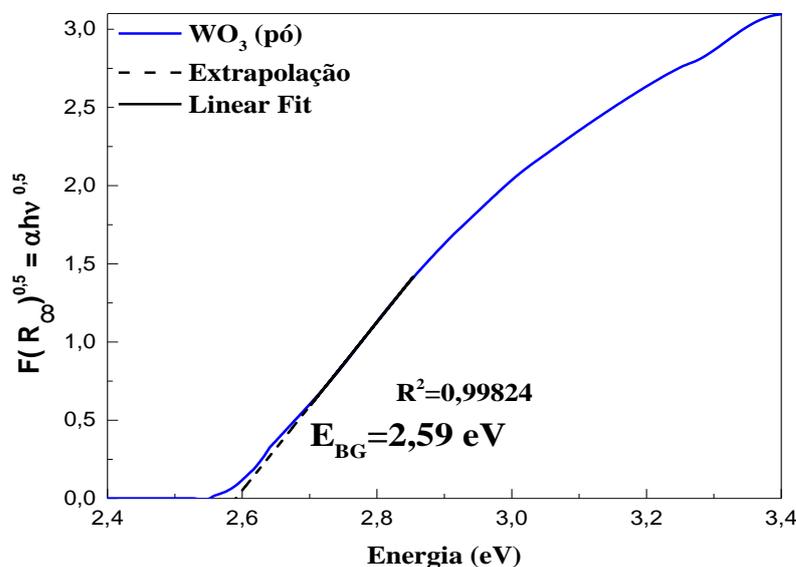


Figura 4.6. Estimativa da energia de *bandgap* pela função Kubelka-Munk para WO_3 pó.

4.2.2 Estimativa de E_{BG} pelo método de TAUC

O comportamento óptico dos filmes foi investigado pela espectroscopia de UV-Vis e os resultados estão apresentados na Figura 4.7. A Figura 4.7a mostra que os filmes apresentaram um máximo de transmitância cerca de 85 % na região do visível. Em comprimentos de onda menores que 420 nm ocorre uma absorção de luz, sugerindo que ocorra as transições eletrônicas da BV para BC, superando a energia de *band gap*.

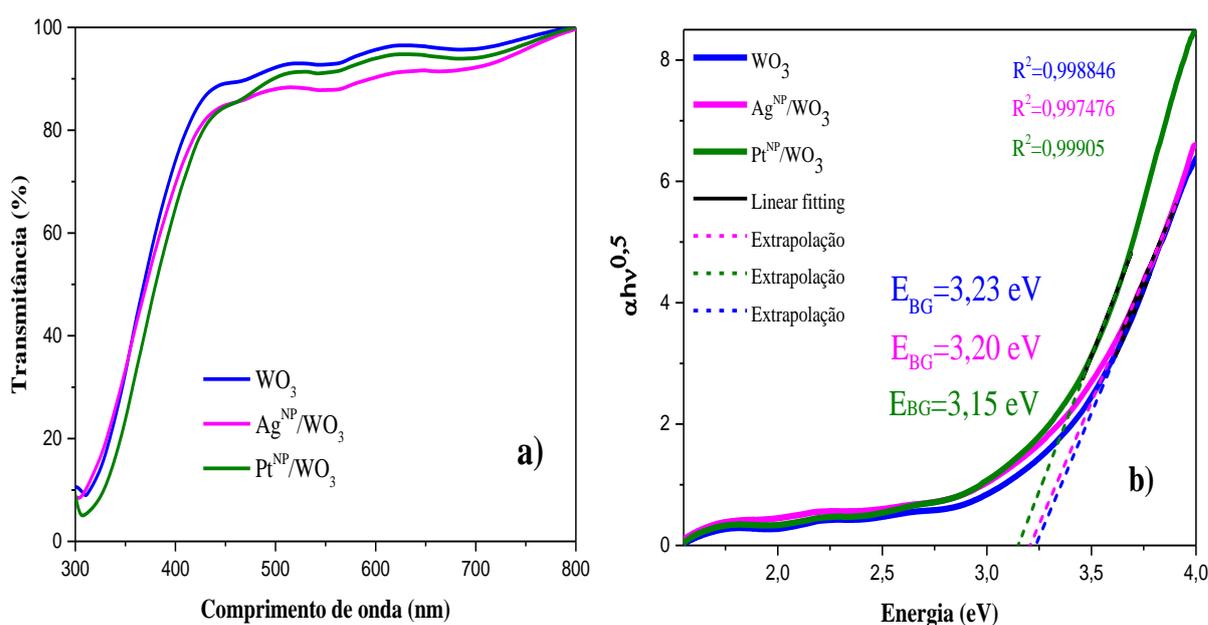


Figura 4.7. (a) Curvas de transmitância UV-Vis para os filmes finos de WO₃, Ag^{NP}/WO₃ e Pt^{NP}/WO₃ e (b) Estimativa da E_{BG} pelo método de TAUC.

Assim como o pó, os filmes de WO₃, através das curvas de UV-Vis foram possíveis estimar os valores de E_{BG} óptico. Neste caso, foi necessário utilizar as curvas de transmitância empregando o método de Tauc, considerando a transição óptica indireta.^{122,123} O E_{BG} foi calculado a partir do gráfico de $(\alpha h\nu)^{0,5}$ versus $h\nu$, a qual a porção linear do gráfico é extrapolada para que $(\alpha h\nu)^{0,5}$ iguale a zero, cortando o eixo da energia do fóton como mostrado na Figura 4.7b. Este método estimou um E_{BG} óptico de 3.23, 3.20 e 3.15 eV para os filmes de WO₃, Ag^{NP}/WO₃ e Pt^{NP}/WO₃, respectivamente. Estes valores estão em ótima concordância com os valores encontrado na literatura para filmes de WO₃. De acordo com a literatura, no *bulk* (pó), o WO₃ mostra mais baixo E_{BG} que em filme.¹²⁴ Como observado, a partícula de metal sobre a superfície do filme diminui os valores de E_{BG} , sugerindo que a presença de NPs metálicas sobre a superfície do óxido semicondutor promove a absorção em comprimento de onda maiores.

4.3 Propriedades eletroquímicas dos filmes

As propriedades fotoeletroquímicas dos filmes eletrodos foram investigadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos, sob irradiação policromática. A Figura 4.8 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos em uma janela de potencial de 0,1 a 1,2 V. No escuro foi registrado apenas um pequeno valor de corrente. Para investigar a influência das camadas na resposta fotoeletroquímica, os eletrodos de WO_3 foram fabricados em um, duas e três camadas, e o resultados estão expostos na Figura 4.8a. O eletrodo de WO_3 com apenas uma camada obteve uma densidade de fotocorrente ligeiramente menor que com duas camadas, provavelmente porque em duas camadas tenha mais semicondutor ancorado. O eletrodo preparado com três camadas registrou uma pequena diminuição de fotocorrente e um deslocamento para maiores potenciais, isto atribui-se possivelmente ao aumento da resistência do vidro-FTO, na qual foi submetido a três etapas sucessivas de tratamento térmico. A partir da otimização dos estudos, as propriedades fotoeletroquímicas foram investigadas com o eletrodo de WO_3 preparado com duas camadas em solução aquosa de Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte inerte. Os eletrodos de WO_3 com duas camadas foram funcionalizados com nanopartículas metálicas pelo método de fotoredução.

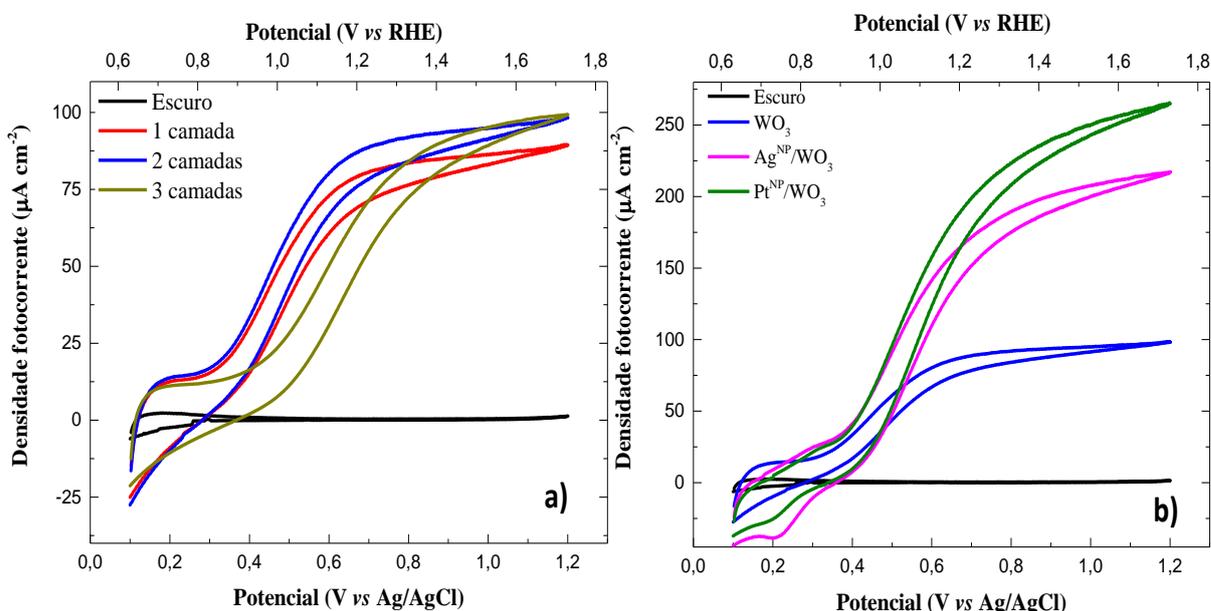


Figura 4.8. Voltamogramas cíclicos com curvas no escuro e irradiado, coletados a uma varredura 20 mV s^{-1} dos eletrodos de WO_3 (a) em diferentes camadas e (b) funcionalizado com NPs.

No escuro, os eletrodos obtiveram um potencial de circuito aberto (V_{OC}) de $0,15 \pm 0,01 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Sob condição de irradiação, o V_{OC} desloca para valores menores, correspondendo a um potencial de $0,11 \pm 0,01 \text{ V}$. A Figura 4.8b mostra os voltamogramas

cíclicos registrado para WO_3 não modificado em comparação ao WO_3 modificado com as nanopartículas de Ag^0 e Pt^0 . É possível observar que as NPs metálicas sobre a superfície do filme de WO_3 aumentou a densidade de fotocorrente em quase 2,5 vezes. Em 0,8 V (*vs.* Ag/AgCl), as curvas irradiadas chegaram a 190 e 225 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$, respectivamente. Em princípio, a resposta de corrente nos resultados fotoeletroquímicos ocorre a partir do processo de separação de cargas elétron/lacuna (e^-/h^+).

Em semicondutores do tipo-*n* durante irradiação com energia $h\nu \geq E_{\text{BG}}$ ocorre separação de cargas. 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 fotogerado pode ser transferido através dos cristalitos que constituem o filme.¹²⁵ Enquanto isso, o elétron pode chegar ao substrato condutor e ser coletado pelo circuito externo, gerando assim fotocorrente anódica.^{47,126} Foi observado um ganho de fotocorrente em ambos os filmes funcionalizados, provavelmente devido a interação com as NPs de metal.

A literatura relata que as nanopartículas metálicas sobre o semiconductor provocam o aumento da transferência de cargas e minimizam a recombinação, visto que alguns mecanismos, tais como, *plasmon resonance energy transfer* (PRET), *hot electron injection* e *light scattering*, são observados através do efeito plasmônico.⁹⁷ De modo geral, o aumento de corrente acontece porque as NPs metálicas atuam como “armadilhas” de elétrons, espalhando ou absorvendo luz, conforme apresentado na Figura 4.9.

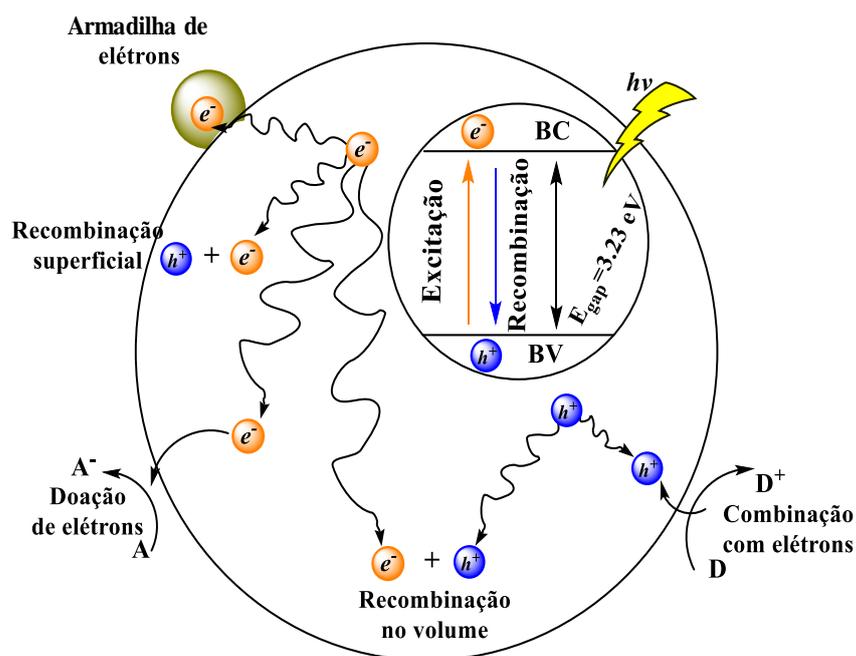


Figura 4.9. Diagrama de transferência e recombinação de e^-/h^+ com a presença de NP de metal.

O comportamento da fotocorrente foi registrado usando os voltamogramas de varredura linear (LSV) para os eletrodos calcinados a 500 °C com interrupção de luz (*chopper* de 0,2 Hz) e os resultados são mostrados na Figura 4.10a-c. Como discutido anteriormente, em geral a adição de NPs metálicas sobre o filme aumentou mais que o dobro os valores de fotocorrente. O eletrodo Pt^{NP}/WO₃ exibiu a mais alta densidade de fotocorrente de 250 μA cm⁻² em 1,2 V *vs.* Ag/AgCl. A partir das curvas de LSV foi possível estimar o potencial de banda plana (*flat band- E_{fb}*), que pode ser considerado, com aproximação, ao potencial do nível de Fermi, seguindo o modelo de Butler-Gartner.^{22,127} É importante determinar o E_{fb} de semicondutores antes de suas aplicações em processos fotocatalíticos.⁴⁴ Este modelo admite que o início real de fotocorrente (I_{ph}) é observado apenas quando o potencial do eletrodo é mais positivo do que o E_{fb} do semicondutor (isto é, quando $E > E_{fb}$, $I_{ph} > 0$). O modelo de Butler-Gartner pode ser representado pela equação (7):

$$I_{ph} = \alpha W_0 q \varphi_0 \sqrt{E - E_{fb}} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde (α) é o coeficiente de absorção, (W_0) a largura da camada de depleção, (φ_0) a intensidade da radiação, (q) a carga do elétron, e E_{fb} é a energia da banda plana. Aqui, os valores de E_{fb} foram determinados usando metodologia utilizada por Lima e colaboradores,³⁷ que empregaram o modelo de Burter-Gärtner (*i.e.* a variação do quadrado da corrente). O E_{fb} foi obtido pela parte linear do gráfico correspondente ao valor máximo de fotocorrente em cada curva irradiada, dessa forma o potencial inicial de fotocorrente é estimada em 0,32 V (0,85 V *vs.* RHE) para o filme de WO₃ e 0,33 (0,86 V *vs.* RHE) igualmente para os filmes eletrodos modificados com NPs. Essa aproximação dos valores sugere que nenhuma modificação estrutural ou processo de dopagem aconteceu na rede do semicondutor devido a modificação com NPs de Ag⁰ e Pt⁰ (*inset* da Figura 4.10a-c). Assim, ao ser determinado o E_{fb} , a posição da (BC) depende da densidade de estados doadores e aceptores de elétrons conforme a equação (8).¹²⁸

$$E_{BC} = E_{fb} - \frac{kT}{e} \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde (k) é a constante de *Boltzmann*, (T) a temperatura *Kelvin*, (e) a carga do elétron, (N_C) 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 8 seja pequeno devido o valor de N_D e N_C apresentam valores semelhantes, logo $E_{BC} \sim E_{fb}$,¹²⁹ 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, como mostrado na Figura 4.10d.

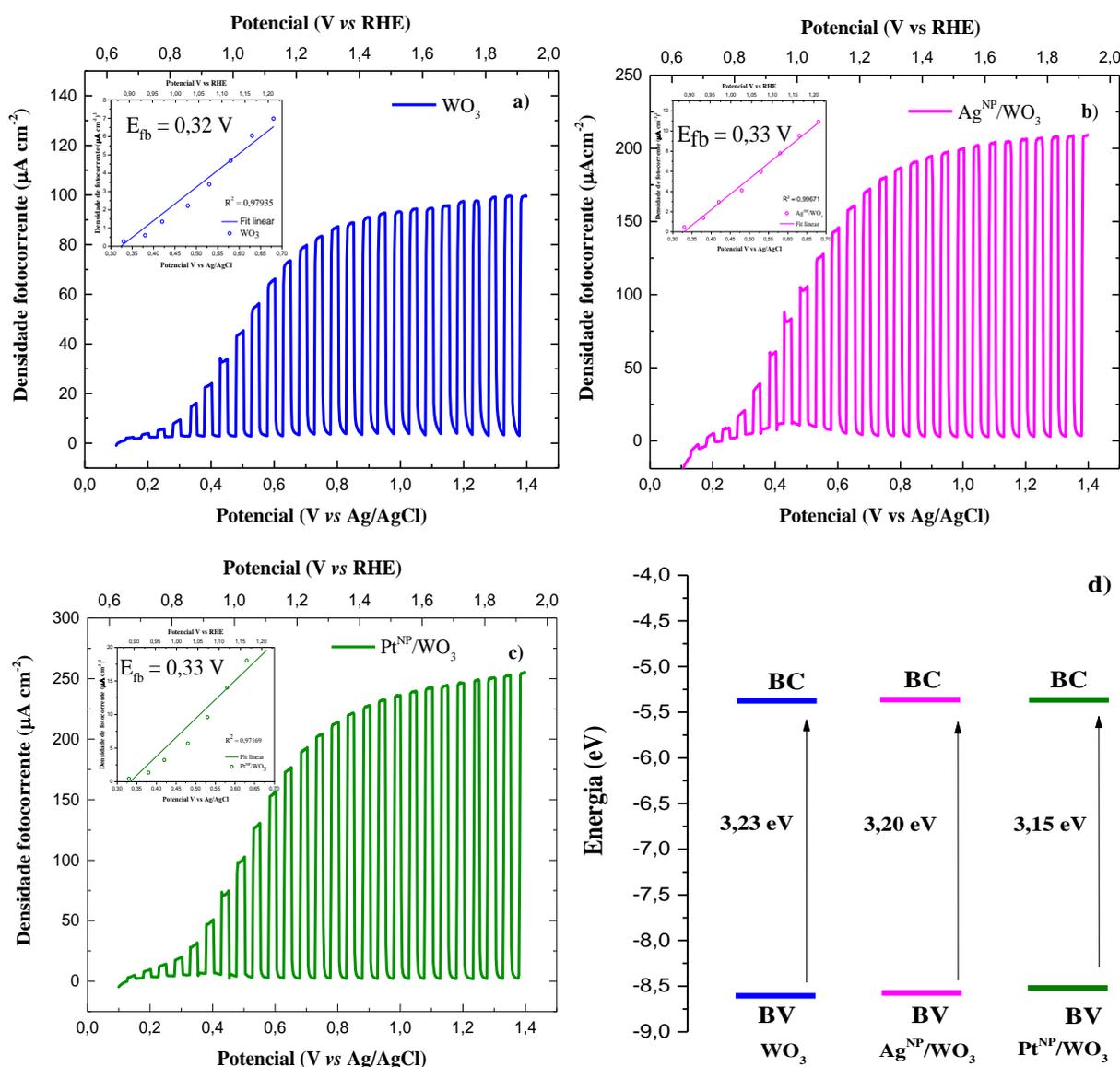


Figura 4.10. Curvas de voltamogramas lineares dos eletrodos (a) WO_3 , (b) $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e (c) $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ iluminados com *chopper* (0,2 Hz) de luz visível em solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sulfato de sódio (Na_2SO_4) e (d) posição das bordas das bandas de valência (BV) e condução (BC) para os filmes finos de WO_3 . *Inset*: curvas de J^2 vs V pelo modelo de Butler-Gärtner.

A Figura 4.11 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 $0,7 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), no escuro e durante a iluminação de luz policromática com uma interrupção de luz em cada condição por 300 s. Os eletrodos modificados com partículas de Ag^0 ou Pt^0 mostraram fotocorrentes superiores, como discutido previamente nas curvas de voltamogramas.

Na condição de escuro (luz *off*), a densidade de corrente é quase zero. Entretanto, em todas as curvas é possível observar um pico de corrente imediatamente depois da irradiação (luz

on), que é atribuído a acumulação de elétrons na BC do semiconductor. Depois ocorre uma diminuição exponencial na fotocorrente até chegar a uma corrente estacionária. Estas reduções dos valores de fotocorrente estão associadas a recombinação de elétrons, mesmo sob condição de irradiação e polarização no semiconductor. Além disso, foi observado uma pequena redução na intensidade de fotocorrente durante a repetição dos ciclos de luz *on-off*. Provavelmente, este comportamento é devido ao efeito de fotocorrosão do eletrodo WO_3 .⁵⁵

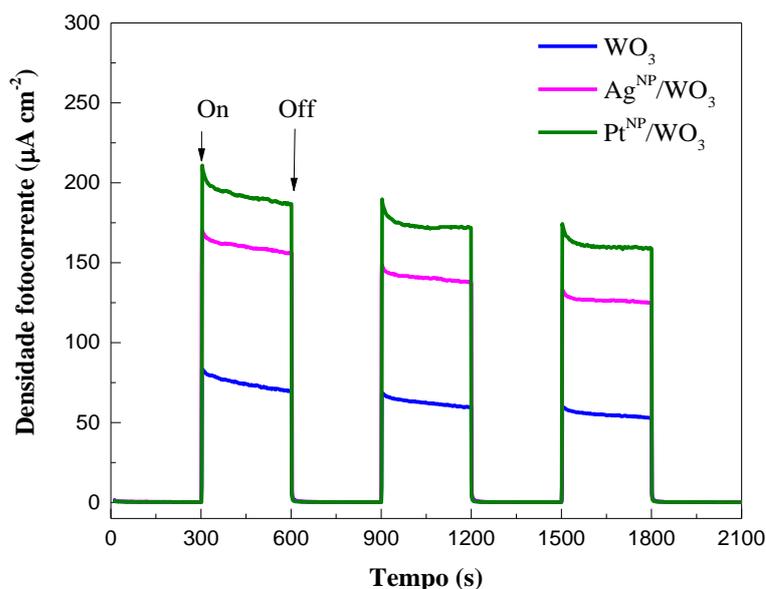


Figura 4.11. Curvas de densidade fotocorrente–tempo (*j-t*) aplicado um potencial de 0,7 V vs Ag/AgCl durante interrupção de luz visível a cada 300 s.

Através das curvas de cronoamperometria é possível obter o tempo de recombinação do par e^-/h^+ nos fotoeletrodos, seguindo a representação esquemática (Figura 4.12a) e a equação 3. Ao ser irradiado, um pico de fotocorrente inicial $J_{(in)}$ é formado, indicando que ocorreu um processo de separação de cargas com a injeção de elétrons na BC formando o par de elétron-lacuna. Os buracos movimentam-se em direção a superfície do semiconductor, enquanto os elétrons são capturados pelas NPs e transportadas para *bulk* do semiconductor para ser coletado pelo circuito externo. A redução de fotocorrente com o tempo sugere o processo de recombinação de cargas fotogeradas. A Figura 4.12b-d ilustra a cinética de fotocorrente transiente pelo gráfico de $\ln R$ vs. tempo para os eletrodos de WO_3 , $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ aplicando três potenciais diferentes e em condição de agitação e sem agitação. O *slope* da curva cinética fornece τ , e está relacionado ao tempo de recombinação de cargas no eletrodo. O tempo de recombinação e o *slope* estão dispostos na Tabela 4.4.

O tempo de recombinação (τ) para todos os eletrodos foram bastante próximos em condição de agitação e sem agitação, indicando que não há influência do transporte de massas

que ocorre no eletrólito. O valor do τ para o WO_3 é menor que os eletrodos modificados para todas as condições de polarização. Um maior tempo para a recombinação de cargas nos filmes modificados pode justificar o aumento de fotocorrente nestes eletrodos. Dessa forma, a propriedade fotoeletroquímica foi melhorada com a presença de nanopartículas sobre a superfície dos filmes.

Tabela 4.4. Tempo de recombinação e o *slope* sob agitação e sem agitação com diferentes potenciais para os filmes de WO_3 , $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$.

Amostras	Tempo de recombinação / s					
	WO_3		$\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$		$\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$	
Potencial / V	Com agitação	Sem agitação	Com agitação	Sem agitação	Com agitação	Sem agitação
0,3	11 ± 2	11 ± 1	18 ± 1	18 ± 1	26 ± 2	25 ± 2
Slope	-0,08549	-0,0933023	-0,05597	-0,055416	-0,037915	-0,04031
0,5	14 ± 1	14 ± 1	22 ± 1	23 ± 2	31 ± 2	31 ± 1
Slope	-0,06978	-0,06815	-0,044464	-0,042745	-0,03149	-0,032158
0,7	18 ± 2	18 ± 1	30 ± 2	31 ± 2	34 ± 2	35 ± 3
Slope	-0,05623	-0,05636	-0,03299	-0,03170	-0,02961	-0,02875

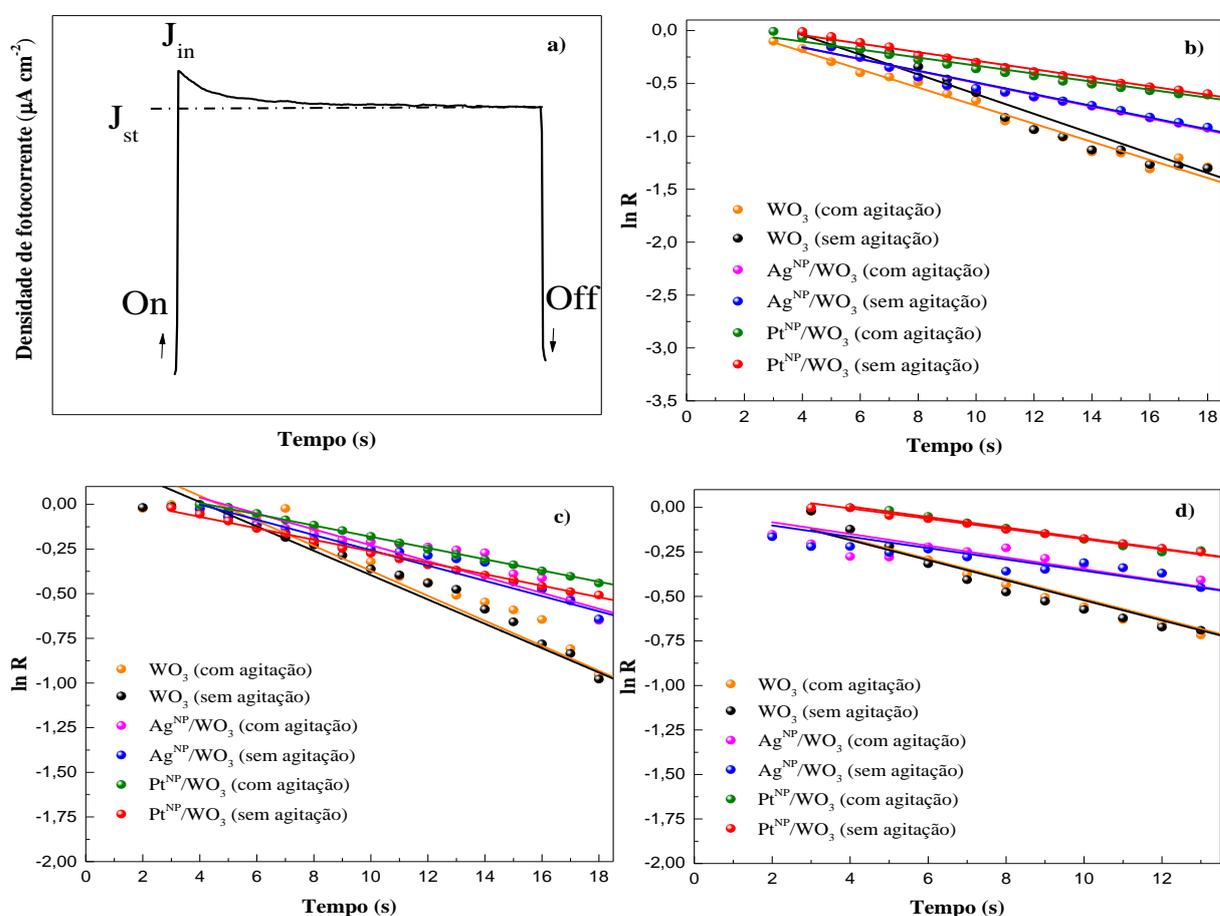


Figura 4.12. (a) Representação esquemática da curva de fotocorrente transiente e gráfico normalizado da dependência fotocorrente-tempo (j - t) em (b) 0,3 V, (c) 0,5 V e (d) 0,7V.

4.4 Aplicação dos filmes na degradação da Progesterona

4.4.1 Caracterização da solução aquosa contendo o hormônio

A Figura 4.13 apresenta voltamogramas cíclicos da solução aquosa contendo a progesterona e o diagrama de energia da interface semicondutor/progesterona em solução aquosa. Os voltamogramas da Figura 4.13a foram realizados no escuro (20 mVs^{-1}) em soluções com diferentes concentrações de progesterona em eletrólito suporte (10 mL). Em potenciais variando de 0,4 a 1,1 V (*vs.* Ag/AgCl) foi possível observar um sinal de corrente anódica atribuído a oxidação do hormônio com início de potencial em 0,8 V e máximo em 0,97 V para a solução de progesterona contendo $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para certificar-se que este sinal está relacionado a oxidação da progesterona, voltamogramas foram registrados em soluções gradualmente diluída em eletrólito suporte (solução inerte de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), até o desaparecimento do pico. O potencial para oxidação da progesterona foi convertido para a escala de energia em eV, empregando as equações 1 e 2, correspondendo a $-6,0 \text{ eV}$. Para compostos orgânicos, esta energia máxima de oxidação pode ser atribuída ao nível do orbital molecular de mais alta energia ocupado (*highest occupied molecular orbital* - HOMO). A partir da curva de absorção UV-vis apresentada no *inset* na Figura 4.13a, foi estimado a variação da energia entre HOMO e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) do poluente.

O espectro de absorção no UV-Vis exibiu uma banda de absorbância única, em um máximo de comprimento de onda cerca de 248 nm. Considerando que $[E(\text{eV}) = 1241/\lambda(\text{nm})]$, o valor de energia correspondente é $5,0 \text{ eV}$. Consequentemente, considerando este valor para energia eletrônica na progesterona, o nível de energia LUMO corresponde a $-1,0 \text{ eV}$.

Sabendo as posições relativas dos E_{fb} dos semicondutores e o potencial de oxidação do poluente permite estimar o possível sucesso na aplicação do semicondutor na degradação fotocatalítica. O diagrama de energia para os semicondutores e o hormônio são mostrados na Figura 4.13b. O diagrama apresenta a posição relativa das bordas das bandas de condução e valência dos filmes sendo favoráveis a oxidação da progesterona, já que a borda da BV nos filmes apresentam um potencial mais positivo que o nível HOMO do poluente. Deste modo, as lacunas fotogeradas na banda de valência oxidam a progesterona. Além disso, no WO_3 modificado com nanopartículas de Ag^0 ou Pt^0 , a separação de cargas fotoinduzidas seria melhorada, já que estes metais capturam elétrons evitando a rápida recombinação de cargas.

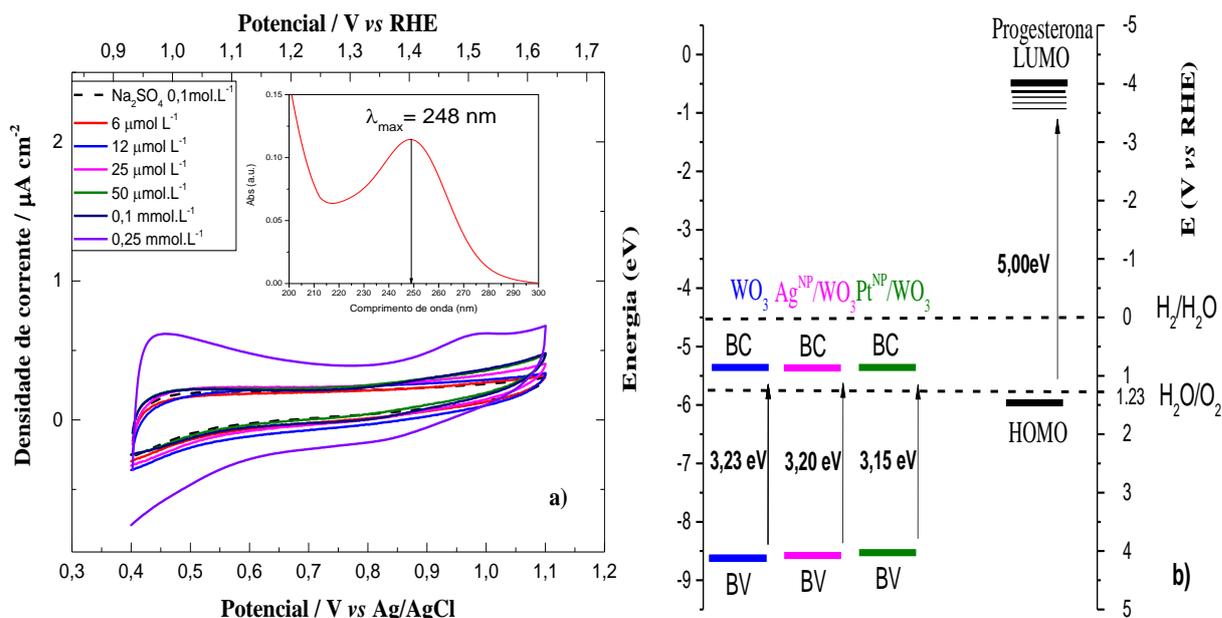


Figura 4.13. (a) Voltamogramas cíclicos (20 mV s^{-1}) para eletrodo de WO_3 no escuro, em solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e eletrólito suporte contendo diferentes concentrações de progesterona e (b) Diagrama de energia para a interface semiconductor-progesterona em solução aquosa, considerando o HOMO e o LUMO da progesterona, bem como as bordas da BV e BC para os eletrodos de WO_3 . *Inset*: Curva de absorvância da progesterona.

4.4.2 Avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes na degradação da Progesterona em solução aquosa

A atividade fotocatalítica dos filmes WO_3 , $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ para a degradação do hormônio progesterona em meio aquoso foi investigada usando sistemas em configurações de fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE). A Figura 4.14 mostra a eficiência catalítica na degradação de progesterona em solução aquosa sob irradiação policromática, cinética de degradação, reuso dos semicondutores e a ilustração do mecanismo esquemático proposto para explicar o melhoramento na separação de cargas promovida pela nanopartículas metálicas no semiconductor durante o processo fotocatalítico.

Na Figura 4.14a mostra que nos primeiros 30 min ocorreu apenas um processo de adsorção sobre a superfície do fotocatalisador com o sistema não iluminado. Depois da irradiação, a concentração do hormônio diminuiu com o tempo, isso deve-se a formação de espécies oxidantes fotogeradas no sistema.¹³⁰ A eficiência na degradação da progesterona foi calculada com base na equação 4. Os resultados dos testes fotocatalíticos estão sumarizados na Tabela 4.5. Em comparação com a fotólise, nas configurações FH e FHE, a eficiência alcançou maiores valores, com maior ênfase para configuração FHE. Na configuração FH, os fotocatalisadores WO_3 , $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ exibiram eficiência de 6.4, 6.8 e 7.0 % durante

o mesmo tempo de iluminação, respectivamente. Para a configuração FHE, os fotocatalisadores WO_3 , $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ forneceram uma degradação mais eficiente com 21.6, 22.6 e 26.7%, respectivamente.

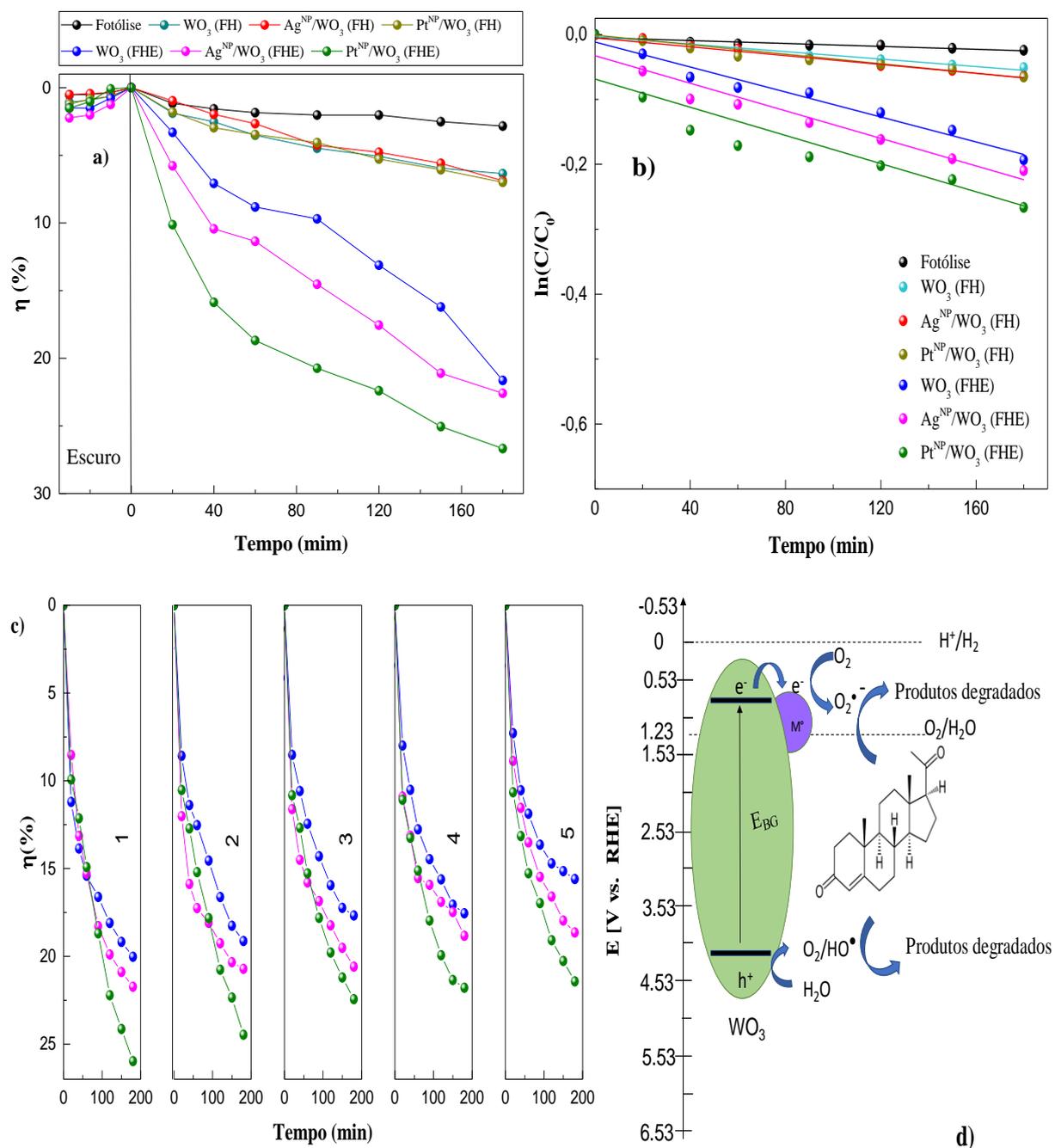


Figura 4.14. (a) Eficiência na degradação da progesterona em solução aquosa durante irradiação policromática ($24 \pm 2^\circ\text{C}$) pela fotólise, Fotocatalise Heterogênea (FH) e FH eletroassistida (FHE) usando eletrodos de WO_3 , $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$, (b) Cinética de degradação, (c) Reuso dos catalisadores (●) WO_3 , (●) $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e (●) $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e (d) Ilustração esquemática do mecanismo de separação de carga e processo fotocatalítico.

Tabela 4.5. Eficiência catalítica e cinética na degradação da progesterona em diferentes sistemas durante 3 h.

Fotocatalisadores	Processo catalítico	η (%)	k (min ⁻¹)
		Fotólise	2,8
WO ₃	FH	6,4	$2,88 \times 10^{-4}$
	FHE	21,6	$9,62 \times 10^{-4}$
Ag ^{NP} /WO ₃	FH	6,8	$3,41 \times 10^{-4}$
	FHE	22,6	$10,61 \times 10^{-4}$
Pt ^{NP} /WO ₃	FH	7,0	$3,67 \times 10^{-4}$
	FHE	26,7	$10,86 \times 10^{-4}$

Em comparação aos filmes de WO₃, os catalisadores contendo as NPs metálicas aumentaram a eficiência na degradação da progesterona em ambos os sistemas (Tabela 4.5). Os estudos revelam que depois da irradiação, os elétrons fotoexcitados para banda de condução são aprisionados pelas nanopartículas metálicas, inibindo a rápida recombinação elétron-lacuna.⁷³ Além disso, o efeito plasmônico promovido pelas nanopartículas de Ag⁰ e Pt⁰ sobre os filmes WO₃ melhoram a atividade fotocatalítica.¹³¹

Na configuração FHE, os eletrodos catalisadores foram polarizados em um potencial de 0,7 V (*vs.* Ag/AgCl). Nestas condições, em semicondutores do tipo-*n*, quando irradiado os elétrons são conduzidos em direção ao substrato melhorando a separação de cargas. Neste sentido, Oliveira *et al.*,²² também registrou resultados superiores para eletrodos porosos de TiO₂ e TiO₂/WO₃ na configuração de FHE na remediação fotocatalítica do 17- α -etinilestradiol em solução aquosa. No eletrodo de TiO₂/WO₃, foi registrado 36% de eficiência catalítica nesta configuração após 4h de irradiação policromática. A vantagem de usar a técnica de FHE é que não se limita apenas a rápidas taxas de degradação, mas também consiste em métodos com custo mais baixos.¹³²

De modo geral, as reações de degradação de compostos orgânicos seguem o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) definido pela equação (9).¹³³

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde r é a taxa inicial de fotoxidação, 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 para simplificar a resolução dos resultados experimentais em que são utilizadas concentrações muito baixa.

Como observado na Figura 4.13b, neste caso, a degradação da progesterona em solução aquosa pode ser ajustada a cinética de pseudo primeira-ordem, obedecendo o modelo

anterior.¹³⁴ As constantes de velocidade de degradação fotocatalíticas foram calculadas a partir da equação (10):¹⁰

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt, \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde k representa uma constante de velocidade de degradação do hormônio progesterona (min^{-1}), C_t está associada a concentração no tempo (t), C_0 é a concentração inicial e t indica o tempo de irradiação (min). Os valores de k para as diferentes condições estão sumarizadas na Tabela 4.5. Figura 4.14b apresenta os valores das constantes de velocidade na degradação do poluente. O valor de k para a remoção da progesterona é $1,12 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ na fotólise; usando o eletrodo de WO_3 nos sistemas FH e FHE corresponderam a $2,88 \times 10^{-4}$ e $9,62 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Quando utilizado os filmes modificados, valores ligeiramente maiores foram obtidos para $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$, com $3,41 \times 10^{-4}$ e $3,67 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, $10,61 \times 10^{-4}$ e $10,86 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ nas configurações FH e FHE, respectivamente.

Todas as curvas de degradação do hormônio obedeceram a reação cinética de pseudo primeira-ordem. De modo geral, a eficiência na fotodegradação de hormônios esteroides estrogênicos depende de fatores que incluem as propriedades físico-químicas, concentração inicial dos poluentes, fonte de luz, fluxo dos fótons, tipo de catalisador, composição aquosa incluindo a presença e o tipo de matéria orgânica, pH e temperatura.¹³⁵ O hormônio progesterona tem baixa solubilidade em água, portanto é hidrofóbico. Já que o limite de solubilidade da progesterona em água é baixo, ca. $8,81 \text{ mg L}^{-1}$ (25°C)¹³⁶, não é possível desempenhar estes estudos usando soluções da progesterona com concentrações maiores. Como discutido anteriormente, os hormônios podem ser considerados um poluente persistente e estes resultados revelaram que a progesterona em água não pode ser facilmente degradada apenas pela fotólise.

Comparando os resultados usando a configuração FH, os filmes de WO_3 funcionalizados com Ag^0 e Pt^0 apresentaram ligeiramente melhor desempenho fotocatalítico que o filme de WO_3 . Comparando todos os eletrodos na configuração FHE, o eletrodo $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ exibiu maior eficiência para a degradação da progesterona. De acordo com a literatura, as NPs de Pt^0 atuam com um dos mais eficientes facilitadores de transporte de cargas.^{137,138,139}

Neste estudo, o maior desempenho para a degradação do hormônio progesterona ($\eta \sim 27\%$) foi observado para o eletrodo $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ na configuração FHE. Isto pode ser considerado um resultado promissor, pois o hormônio progesterona é uma molécula neutra e difícil de

degradar. Conclui-se que o sistema FHE é um processo eficiente ao comparar com os sistemas FH e fotólise, sob irradiação policromática para a degradação de progesterona em solução aquosa.

O reuso dos eletrodos catalisadores em sistema FHE para degradação do hormônio progesterona foi avaliado (Figura 4.14c). Os resultados mostram que o eletrodo WO_3 pode sofrer fotocorrosão, durante os cinco ciclos de utilização. Além disso, os resultados mostram que os catalisadores modificados exibiram estabilidade superior durante todas as análises. Em geral, há uma pequena diminuição na eficiência catalítica, em todos, depois de cinco ciclos, com valores no final de 15,6, 18,6 e 21,4%, para WO_3 , $\text{Ag}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ e $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$, respectivamente. O efeito de fotocorrosão foi observado com a diminuição de fotocorrente e massa dos semicondutores após o 5º ciclo (ca. $1,2 \pm 0,5$ mg), em maior quantidade para o eletrodo WO_3 . Portanto, as nanopartículas atuaram protegendo a superfície do semicondutor. A Figura 4.14d representa o mecanismo de separação do par e^-/h^+ com posteriores reações de degradação do hormônio, aprisionamento de elétrons na nanopartículas e formação de radicais.

O desempenho catalítico dos filmes foi expresso pela frequência de Turnover (*Turnover frequency*, TOF) e número de Turnover (*Turnover number*, TON).¹⁴⁰ É importante destacar esta análise, pois a fotocatalise heterogênea abrange um dos campos da catálise, e esta foi mostrada neste trabalho em dois sistemas diferentes. TOF quantifica o número de sítios ativos de um catalisador, sob condições de reações definidas por unidade de tempo.¹⁴¹ Para calcular a frequência de Turnover (TOF):

$$TOF = \frac{k(s^{-1}) \times C_0 (mol L^{-1})}{N_{SA} (mol L^{-1})} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde k é constante cinética, C_0 é a concentração inicial da progesterona e N_{SA} é o sítio ativos do catalisador, ou seja, a concentração molar utilizada para a degradação de 10mL de progesterona.

O TON determina o número máximo de uso do catalisador, sob condições de reações definidas por uma série de ciclos de reações que ocorre no centro ativo até a sua inatividade.⁴⁷ Para calcular o número de Turnover (TON):

$$TON = TOF (s^{-1}) \times \text{vida útil do catalisador (s)} \quad (\text{Eq. 12})$$

Os valores da constante cinética (s^{-1}), da frequência de Turnover (s^{-1}) e do número de Turnover estão dispostos na Tabela 4.6. Os maiores valores de TON estão no sistema FHE e para os eletrodos modificados com nanopartículas de metal. Este resultado representa um progresso, quando comparado os sistemas catalíticos e a atividade dos catalisadores após 5 ciclos de reuso. Mostram ainda estáveis em processos contínuos de reciclagem e promissores a

novos sistemas catalíticos. Shi *et al.*,¹⁴² reportou o melhoramento na atividade catalítica e da seletividade do γ -Fe₂O₃ após 5 ciclos de reuso do catalisador.

Tabela 4.6. Propriedades catalíticas do WO₃, Ag^{NP}/WO₃ e Pt^{NP}/WO₃ nas configurações FH e FHE.

Propriedades catalíticas				
Catalisador	Sistema	k (s ⁻¹)	TOF (s ⁻¹)	TON
WO ₃	FH	0,01728	9,31667E-6	0,5031
	FHE	0,05772	3,11203E-5	1,68049
Ag ^{NP} /WO ₃ ^a	FH	0,02046	1,31761E-5	0,711512
	FHE	0,06366	4,09968E-5	2,21382
Pt ^{NP} /WO ₃ ^a	FH	0,02202	1,76037E-5	0,950601
	FHE	0,06516	5,20917E-5	2,81295

^aA prata e a platina são co-catalisadores. Foram utilizados apenas as massas do óxido.

Os resultados apresentados aqui indicam que o filme de WO₃ desempenhou razoáveis propriedades morfológicas, estruturais, ópticas, eletroquímicas e catalíticas que foram melhoradas quando a superfície do filme foi modificada com nanopartículas metálicas. Entretanto, o aumento do desempenho fotoeletroquímico e da atividade fotoeletrocatalítica para remoção de contaminantes orgânicos em água potável, tal como o hormônio progesterona, aconteceu devido a eficiência na transmissão e acúmulo de cargas, melhoramento na absorção de luz e redução na taxa de recombinação de e⁻/h⁺ fotogeradas.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em resumo, os filmes finos de WO_3 depositados em substrato condutor FTO foram adequadamente sintetizados pelo método simples de *drop-casting* a 500°C por 2 h e modificado a superfície pela funcionalização com NPs de Ag^0 e Pt^0 pelo método de fotoredução. Todos os filmes preparados apresentaram uma morfologia esférica, irregular, com tamanho médio variando 45 a 52 nm e espessuras variando de 936 nm a 1,018 μm . O padrão DRX e o refinamento Rietveld confirmaram uma estrutura monoclinica para WO_3 filmes (similar ao pó), e as NPs de metal não mudaram a estrutura da rede do semiconductor, com crescimento preferencial do plano (120) do WO_3 na forma de filme.

Os filmes de WO_3 modificados diminuí levemente o E_{BG} óptico indireto estimado pelo método de Tauc, apresentando uma capacidade de absorver na região do visível. As características fotoeletroquímicas indicaram que os eletrodos de WO_3 apresentaram um comportamento de semiconductor do tipo-*n*, um fotopotencial negativo ($\Delta E = -0,04\text{ V}$) e densidade de fotocorrente anódica de $94\mu\text{A cm}^{-2}$ a $0,8\text{ V vs. Ag/AgCl}$ (com 2 camadas). Com a modificação da superfície com NPs metálicas a densidade de fotocorrente aumentou cerca de 2,5 vezes. A presença das NPs auxiliou o transporte de cargas foto geradas e diminuiu a recombinação dos elétrons, conforme estudos de corrente transiente.

Os fotoanodos foram usados na degradação oxidativa do hormônio progesterona, a partir da determinação das bordas das BV e BC dos semicondutores e dos níveis de energia HOMO e LUMO do poluente através de estudos fotoeletroquímicos. Através desse estudo foi construído um diagrama de energia e sugeriu que o hormônio pode ser oxidado pelo filme de WO_3 . A atividade fotocatalítica foi estudada com 3 h de irradiação policromática em condições de FH e FHE. A maior eficiência consistiu no uso dos catalisadores modificados com NPs de Ag^0 e Pt^0 e na configuração FHE, com ênfase para o eletrodo $\text{Pt}^{\text{NP}}/\text{WO}_3$ que degradou cerca de 27% da progesterona. Além disso, os eletrodos modificados apresentaram maior estabilidade após cinco ciclos de reuso.

Este estudo mostrou que a modificação na superfície dos filmes com NPs de metal e a aplicação de potencial aumenta a separação de cargas e inibe o processo de recombinação do par elétron-lacuna, possibilitando o aumento da fotocorrente e da atividade fotocatalítica.

Portanto, os filmes finos de WO_3 funcionalizados com NPs são materiais fotoanódicos promissores, inspirando estudos com aplicação de potencial na conversão de energia como na eletrólise da água e na degradação de poluentes orgânicos.

REFERÊNCIAS

- (1) MOHITE, S.V.; GANBAVLE, V.V.; RAJPURE, K.Y. Photoelectrocatalytic Activity of Immobilized Yb Doped WO₃ Photocatalyst for Degradation of Methyl Orange Dye. **Journal of Energy Chemistry**, 26, (3), 440-447, 2017.
- (2) MKHALID, I.A. Photocatalytic Degradation of Herbicides under Visible Light using Pd-WO₃ Nanorods. **Ceramics International**, 42, 15975–15980, 2016.
- (3) OJOGHORO, J.O.; CHAUDHARY, A. J.; CAMPO, P.; SUMPTER, J. P.; SCRIMSHAW, M. D. Progesterone Potentially Degrades to Potent Androgens in Surface Waters. **Sci Total Environ**, 579, 1876-1884, 2017.
- (4) AVAR, P.; MAASZ, G.; TAKÁCS, P.; LOVAS, S.; ZRINYI, Z.; SVIGRUHA, R.; TAKÁTSY, A.; TÓTH L. G; PIRGER, Z. HPLC-MS/MS Analysis of Steroid Hormones in Environmental Water Samples. *Drug Test. Analysis*, 8, 123–127, 2016.
- (5) NASUHOGLU, D., BERK, D., YARGEAU, V. Photocatalytic removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UVC radiation. **Chem. Eng. J**, 185-186, 52-60, 2012.
- (6) TOURAUD, E.; ROIG, B.; SUMPTER, J. P.; COETSIER, C. Drug Residues and Endocrine Disruptors in Drinking Water: Risk for humans?. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 214, 437– 441, 2011.
- (7) TETREAULT, G.R.; BENNETT, C.J.; SHIRES, K.; KNIGHT, B.; SERVOS, M.R.; MCMASTER, M.E. Intersex and Reproductive Impairment of Wild Fish Exposed to Multiple Municipal Wastewater Discharges. **Aquat. Toxicol**, 104, 278–290, 2011.
- (8) PEREIRA, R. O, ALDA, M., L., DANIEL, L. A., BARCELÓ, D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. **Chemosphere**, 82, 6, 789–99, 2011.
- (9) RAPOSO, C. Resíduos de medicamentos e hormônios na água preocupam cientistas. *Extas e da Terra. UFRGS ciência*. Acervo digital: Abril, 2017. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/secom/ciencia/residuos-de-medicamentos-e-hormonios-na-agua-preocupam-cientistas/>. Acesso em: 08/02/2018.
- (10) ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. **Catal. Today**, 53, 51 – 59, 1999.
- (11) LINDEN, K.G.; MOHSENI, M. Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment. **Comprehensive Water Quality and Purification**, 2, 148-172, 2014.
- (12) HUNGE, Y.M.; MAHADIK M.A.; MOHOLKAR, A.V.; BHOSALE, C.H. Photoelectrocatalytic Degradation of Oxalic Acid using WO₃ and Stratified WO₃/TiO₂ Photocatalysts under Sunlight Illumination. **Ultrasonics Sonochemistry**, 35, 233-242, 2017.

- (13) 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. **Materials Research**, 98, 47-52, 2018.
- (14) ZHENG, J. Y.; HAIDER, Z.; VAN, K. T.; PAWAR, A. U.; KANG, M. J.; KIM, C. W.; KANG, Y. S. Tuning of the Crystal Engineering and Photoelectrochemical Properties of Crystalline Tungsten Oxide for Optoelectronic Device Applications. **Cryst Eng Comm**, 17, 6070-6093, 2015.
- (15) POONGODI, S.; KUMAR, P. S.; MANGALARAJ, D.; PONPANDIAN, N.; MEENA, P.; MASUDA, Y.; LEE, C. Electrodeposition of WO₃ nanostructured thin films for electrochromic and H₂S gas sensor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 719, 71-81, 2017.
- (16) AMANI, E.; KHOJIER, K. Improving the hydrogen gas sensitivity of WO₃ thin films by modifying the deposition angle and thickness of different promoter layers. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, 49, 29620-29628, 2017.
- (17) ZHAO, W.; WANG, X-F.; ZHENG, E.; WEI, Y.; SANEHIRA, Y.; CHEN, Gang. High capacity WO₃ film as efficient charge collection electrode for solar rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, 350, 28-34, 2017.
- (18) MOHITE, S.V.; GANBAVLE, V.V.; RAJPURE, K.Y. Solar Photoelectrocatalytic Activities of Rhodamine-B using Sprayed WO₃ Photoelectrode. **Journal of Alloys and Compounds**, 655, 106-113, 2015.
- (19) GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 31, 1-15, 2017.
- (20) CAVALCANTE, L. S.; ALMEIDA, M. A. P.; AVANSI, Jr., W.; TRANQUILIN, R. L.; LONGO, E.; BATISTA, N. C.; MASTELARO, V. R.; SIU LI, M. Cluster Coordination and Photoluminescence Properties of α -Ag₂WO₄ Microcrystals. **Inorg. Chem.**, 51, 10675-10687, 2012.
- (21) MORALES, E.R.; MATHEWS, N.; REYES-CORONADO, D.; MAGANA, C.R.; ACOSTA D.R.; ALONSO-NUNEZ, G.; MARTINEZ, O.S.; MATHEW, X. Physical properties of the CNT: TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. **Sol Energy**, 86, 1037-1044, 2012.
- (22) OLIVEIRA, H. G.; FERREIRA, L. H.; BERTAZZOLI, R.; LONGO, C. Remediation of 17- α -ethinylestradiol Aqueous Solution by Photocatalysis and Electrochemically Assisted Photocatalysis using TiO₂ and TiO₂/WO₃ Electrodes Irradiated by a Solar Simulator. **Water Research**, 72, 305-314, 2015.
- (23) YINA, Q.; TANA, L.; LANGA, Q.; KEA, X.; BAIA, L.; GUOA, K.; QIAOA, R.; BAI, S. Plasmonic molybdenum oxide nanosheets supported silver nanocubes for enhanced near-infrared antibacterial activity: Synergism of photothermal effect, silver release and photocatalytic reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, 224, 671-680, 2018.
- (24) DONG, P.; YANG, B.; LIU, C.; XU, F.; Xi, X.; HOU, G.; SHAO, R. Highly enhanced photocatalytic activity of WO₃ thin films loaded with Pt-Ag bimetallic alloy nanoparticles. **RSC Adv**, 7, 947-956, 2017.

- (25) TINACBA, E. J. C.; NUÑEZ, J. A.; TUMLOS, R. B.; Ramos, H. J. ZnO/Zn and ZnO film deposited via microwave atmospheric plasma jet as photo-catalyst for Rhodamine 6G dye degradation. **Thin Solid Films**, 624, 197-200, 2016.
- (26) WOODFORD, C. **Water pollution: an introduction**. 2017. Disponível em: <http://www.explainthatstuff.com/waterpollution.html>. Acesso em: 21/12/2017.
- (27) ACOFARMA. **Ficha de dados de segurança. Denominação: Progesterona**. 2011. Disponível em: http://www.acofarma.com/admin/uploads/descarga/2797-4bf67e5bd1abf3b6cd44c4370ad0b9e4a49a47c8/main/files/Progesterona_pt.pdf. Acesso em: 21/12/2017.
- (28) DAROU, S. **The Protective Role of Progesterone in Hormonal Health**. 2017. Disponível em: <http://darouwellness.com/the-protective-role-of-progesterone-in-hormonal-health/>. Acesso em: 21/12/2017.
- (29) NWE. New World Encyclopedia. **Progesterone**. 2017 Disponível em: <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Progesterone>. Acesso em: 22/12/2017.
- (30) NCBI. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=5994. **Progesterone**. 2017. Disponível em: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5994>. Acesso em: 22/12/2017.
- (31) JONES, J. M.; BORCH, T.; YOUNG, R. B.; DAVIS, J. G.; SIMPSON, C. R. Photolysis of Testosterone, Progesterone and 17 β -Estradiol by UVA Light. **Awra Summer Specialty Conference**. 2007.
- (32) FAYAD, P.B.; ZAMYADI, A.; BROSEUS, R.; PRÉVOST, M.; SAUVÉ, S. Degradation of Progestagens by Oxidation with Potassium Permanganate in Wastewater Effluents. **Chem. Cent. J.**, 7, 84, 2013.
- (33) BOTERO, W. G. Caracterização de Lodo Gerado em Estações de Tratamento de Água: Perspectivas de Aplicação Agrícola. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 8, 2018-2022, 2009.
- (34) FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.
- (35) JALLOULI, N.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; RIBEIRO, A. R.; MOREIRA, N. F.F.; FARIA, JOAQUIM L.; HENTATI, O.; SILVA, A. M.T. KSI, M. Heterogeneous Photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewater using a TiO₂/UV-LED system. **Chemical Engineering Journal**, 334, 976-984, 2018.
- (36) VERA, M. L.; TRAIID, H. D.; HENRIKSON, E. R.; ARES, A. E.; LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO₂ coatings prepared by anodic oxidation. **Materials Research Bulletin**, 97, 150-157, 2018.
- (37) 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**, 256, 139-145, 2017.

- (38) DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic Technologies for Environmental Applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 238, 41– 52, 2012.
- (39) 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. **Chemical Engineering Journal**, 369, 8-18, 2017.
- (40) 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**, 88, 428-448, 2016.
- (41) 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.
- (42) 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.
- (43) OLIVEIRA, H. G.; NERY, D. C.; LONGO, C. Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO₂ electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3, p. 205-211, 2010.
- (44) BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C. C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **International journal of hydrogen energy**, v. 27, n. 10, p. 991-1022, 2002.
- (45) NATARAJAN, A.; OSKAM, G.; SEARSON, P. C.; “The potential distribution at the semiconductor/solution interface”. **J. Phys. Chem. B**, 102, 7793-7799, 1998.
- (46) BARD, A. J.; STRATMANN, M.; LICHT, S. Encyclopedia of Electrochemistry: Semiconductor electrodes and Photoelectrochemistry. Weinheim, Germany: **Wiley-VCH**. 2002. 41. 22. Vol. 6.
- (47) HAGFELDT, A.; GRAETZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 49-68, 1995.
- (48) JEONA, T.H.; CHOIB, S.K.; JEONGC, H.W.; Kimd, S.; Park, H. Photoelectrochemical Water Oxidation Using ZnO Nanorods Coupled with Cobalt-Based Catalysts. **Journal of Electrochemical Science and Technology**, 2, 187-192, 2011.
- (49) GAO, Y.; ZANDI, O.; HAMANN, T. W. Atomic Layer Stack Deposition-Annealing Synthesis of CuWO₄. **J. Mater. Chem. A**, 4, 2826–2830, 2016.
- (50) SIVULA, K.; FORMAL, L. F.; GRÄTZEL, M. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite α -Fe₂O₃ Photoelectrodes. **Chem Sus Chem.**, 4, 432–449, 2011.
- (51) YAGI, M.; MARUYAMA, S.; SONE, K.; NAGAI, K.; NORIMATSU, T. Preparation and photoelectrocatalytic activity of nano-structured WO₃ platelet film. **J. Solid State Chem.**, 181, 175-188, 2008.

- (52) ASIM, N.; BADEIEI, M.; GHOREISHI, K. B.; LUDIN, N. A.; ZONOOZ, M. R. F.; SOPIAN, K. New Developments in photocatalysts modification: case study of WO₃. **Advances in Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer**, 4, 110-116, 2012.
- (53) SHINDE, P.A.; LOKHANDE, V.C.; CHODANKAR, N.R.; Ji, T.; KIM, J.H.; LOKHANDE, C.D. Enhanced Electrochemical Performance of Monoclinic WO₃ Thin Films with Redox Additive Aqueous Electrolyte. **Journal of Colloid and Interface Science**, 483, 261-267, 2016.
- (54) ZHANG, J; MA, H.; LIU, Z. Highly efficient photocatalyst based on all oxides WO₃/Cu₂O heterojunction for photoelectrochemical water splitting, **Applied Catalysis B, Environmental**, 201, 84-91, 2017.
- (55) 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**, 210, 251–260, 2016.
- (56) AMANO, F; ISHINAGA E. Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of WO₃ Particles for Water Oxidation. **J. Phys. Chem. C**, 117, 22584–22590, 2013.
- (57) LOCHERER, K. R.; SALJE, E. K. H. The refinement of a tetragonal phase of WO₃ using a novel PSD high temperature X-ray powder diffractometer, **Phase Transitions. A Multinational Journal**, 69, 1, 85-93, 1999.
- (58) 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 WO₃ thin films for high performance supercapacitor application. **Electrochimica Acta**, 224, 397-404, 2017.
- (59) SALJE, E. K. H.; REHMANN, S.; POBELL, F.; MORRIS, D.; KNIGHT, K. S.; HERRMANNSDORFER, T.; DOVE, M. T. Crystal structure and paramagnetic behavior of ε-WO_{3-x}. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 9, 1474, 6563–6577, 1997.
- (60) BABU, M. B.; MADHURI, K. V. Structural, morphological and optical properties of electron beam evaporated WO₃ thin films. **Journal of Taibah University for Science**. 11, 1232–1237, 2017.
- (61) WOODWARD, P.; SLEIGHT, A.; VOGT, T. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. **J. Phys. Chem. Solids**, 56, 1305–1315, 1995.
- (62) 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**, 21, 2175-2196, 2011.
- (63) KIM, J. H.; LEE, B. J.; WANG, P.; SON, M. H.; LEE, J. S. Facile surfactant driven fabrication of transparent WO₃ photoanodes for improved photoelectrochemical properties. **Applied Catalysis A, General**, 521, 233-239, 2016.
- (64) ZHANG, J.; ZHANG, P.; WANG, T.; GONG, J. Monoclinic WO₃ nanomultilayers with preferentially exposed (002) facets for photoelectrochemical water splitting. **Nano Energy**, 11, 189–195, 2015.

- (65) NG, K. H.; MINGGUA, L. J.; Jaafar, N. A.; Arifin, K.; Kassim, M. B. Enhanced plasmonic photoelectrochemical response of Au sandwiched WO₃ photoanodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 172, 361–367, 2017.
- (66) POONGODI, S.; KUMAR, P. S.; MANGALARAJ, D.; PONPANDIAN, N.; MEENA, P.; MASUDA, Y.; LEE, C. Electrodeposition of WO₃ nanostructured thin films for electrochromic and H₂S gas sensor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 719, 71-81, 2017.
- (67) AMANI, E.; KHOJIER, K.; ZORIASATAIN, S. Improving the hydrogen gas sensitivity of WO₃ thin films by modifying the deposition angle and thickness of different promoter layers. **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, 49, 29620-29628, 2017.
- (68) ZHAO, W.; WANG, X-F.; ZHENG, E.; WEI, Y.; SANEHIRA, Y.; CHEN, G. High capacity WO₃ film as efficient charge collection electrode for solar rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, 350, 28-34, 2017.
- (69) SOARES, L.; ALVES, A. Photocatalytic properties of TiO₂ and TiO₂/WO₃ films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis. **Materials Letters**, 211, 339-342, 2017.
- (70) TANAKA, A.; HASHIMOTO, K.; KOMINAMI, H. Visible-Light-Induced Hydrogen and Oxygen Formation over Pt/Au/WO₃ Photocatalyst Utilizing Two Types of Photoabsorption Due to Surface Plasmon Resonance and Band-Gap Excitation. **J. Am. Chem. Soc.**, 136, 2, 586–589, 2014.
- (71) RODRÍGUEZ-PÉREZ, M.; CHACÓN, C.; PALACIOS-GONZÁLEZ, E.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; OSKAM, G. Photoelectrochemical water oxidation at electrophoretically deposited WO₃ films as a function of crystal structure and morphology. **Electrochimica Acta**, 140, 320-331, 2014.
- (72) YANG, Y.; JIN, G.; LI, H. Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Activity of Fluorine-Doped Plate-Like WO₃ from Hydrothermal Radio-Frequency (RF) Sputtered Tungsten Thin Films. **NANO: Brief Reports and Reviews**, 12, 4, 1-9, 2017.
- (73) GONDAL, M.A.; SULIMAN, M.A.; DASTAGEER, M.A.; CHUAH, G. K.; BASHEER, C.; YANG, D.; SUWAIYAN, A. Visible Light Photocatalytic Degradation of Herbicide (Atrazine) using Surface Plasmon Resonance Induced in Mesoporous Ag-WO₃/SBA-15 Composite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 425, 208-226, 2016.
- (74) ZHU, W.; LIU, J.; YU, S.; ZHOU, Y.; YAN, X. Ag loaded WO₃ nanoplates for efficient photocatalytic degradation of sulfanilamide and their bactericidal effect under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, 318, 407-416, 2016.
- (75) MOHITE, S. V.; GANBAVLE, V. V.; RAJPURE, K. Y. Photoelectrochemical performance and photoelectrocatalytic degradation of organic compounds using Ga:WO₃ thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 344, 56-63, 2017.
- (76) WANG, D.; BASSI, P. S.; QI, H.; ZHAO, X.; GURUDAYAL; WONG, L. H.; XU, R.; SRITHARAN, T.; CHEN, Z. Improved Charge Separation in WO₃/CuWO₄ Composite Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation. **Materials**, 9, 348, 2016.

- (77) ROHINI, R. SAWANTA, K.; MALI, S.; PATIL, S. P.; PATIL, K. R.; GANGD, M. G.; PATIL, P. S.; KIM, J. H.; BHOSALE, P. N. Enhanced electrochromic coloration in Ag nanoparticle decorated WO₃ thin films. **Electrochimica Acta**, 102, 358–368, 2013.
- (78) WALIA, S.; BALENDHRAN, S.; NILI, H.; ZHUIYKOV. S.; ROSENGARTEN. G.; WANG, Q.H.; BHASKARAN, M.; SRIRAM, S.; STRANO, M.S.; KALANTAR-ZADEH, K. Transition Metal Oxides - Thermoelectric Properties. **Prog Mater Sci.**, 58, 1443–1489, 2013.
- (79) GADGIL, B.; DAMLIN, P.; HEINONEN, M.; KVARNSTRÖM, C. A facile one step electrostatically driven electrocodeposition of polyviologen-reduced graphene oxide nanocomposite films for enhanced electrochromic performance. **Carbon**, 89, 53–62, 2015.
- (80) EL-NAHASS, M.; SAADELDIN, M.; ALI, H.; ZAGHLLLOL, M. Electrochromic properties of amorphous and crystalline WO₃ thin films prepared by thermal evaporation technique. **Mater. Sci. Semicond. Process**, 29, 201–205, 2015.
- (81) CARUSO, T.; CASTRIOTA, M.; POLICICCHIO, A.; FASANELLA, A.; DE SANTO, M. P.; CIUCHI, F.; DESIDERIO, G.; LA ROSA, S.; RUDOLF, P.; AGOSTINO, R. G.; CAZZANELLI, E. Thermally induce devolution of sol-gel grown WO₃ films on ITO/glass substrates. **Appl. Surf. Sci.**, 297, 195–204, 2014.
- (82) ZHENG, F.; ZHANG, M.; GUO, M. Controllable preparation of WO₃ nanorod arrays by hydrothermal method. **Thin Solid Films**, 534, 45–53, 2013.
- (83) LIEW, L.; WANG, W.; DOLMANAN, S. B.; GOH, G. T. W.; CHI, D.Z. Solar water oxidation in sputter-deposited nanocrystalline WO₃ photoanodes via tuning of Ar:O₂ flow rate combinations, *Mater. Chem. Phys*, 143, 1171–1177, 2014.
- (84) WHITE, C.M.; GILLASPIE, D.T.; WHITNEY, E.; LEE, S.H.; DILLON, A.C. Flexible electrochromic devices based on crystalline WO₃ nanostructures produced with hot-wire chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, 517, 3596–3599, 2009.
- (85) ARUTANTI, O.; OGI, T.; NANDIYANTO, A.B.D.; ISKANDAR, F.; OKUYAMA, K. Controllable crystallite and particle sizes of WO₃ particles prepared by a spray-pyrolysis method and their photocatalytic activity. **Aiche J.**, 60, 41–49, 2014.
- (86) NEUMANN-SPALLART, M.; SADALE, S.B.; Photoelectrocatalysis with drop-cast tungsten trioxide films. **J. New Mater. Electrochem. Syst.**, 13, 127–131, 2010.
- (87) LIU, Z.; WU, J.; ZHANG, J. Quantum Dots and Plasmonic Ag Decorated WO₃ Nanorod Photoanodes with Enhanced Photoelectrochemical Performances. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41, 45, 20529-20535, 2016.
- (88) HU, D.; DIAO, P.; XU, D.; WU, Q. Gold/WO₃ Nanocomposite Photoanodes for Plasmonic Solar Water Splitting. **Nano Research**, 9, 6, 1735–1751, 2016.
- (89) LI, J.; DONG, X.; SUN, Y.; CEN, W.; DONG, F. Facet-Dependent Interfacial Charge Separation and Transfer in Plasmonic Photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 226, 269-277, 2018.

- (90) LU, B.; LIU, A.; WU, H.; SHEN, Q.; ZHAO, T.; WANG, J. Hollow Au-Cu₂O core-shell nanoparticles with geometry-dependent optical properties as efficient plasmonic photocatalysts under visible light. **Langmuir**, 32, 12, 3085-3094, 2016.
- (91) HSU, S. C.; LIU, S. Y.; WANG, H. J.; HUANG, M. H. Facet-Dependent Surface Plasmon Resonance Properties of Au-Cu₂O Core-Shell Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra. **Small**, 11, 195-201, 2015.
- (92) TAN, C. S.; HSU, S. C.; KE, W. H.; CHEN, L. J.; HUANG, M. H. Facet-Dependent Electrical Conductivity Properties of Cu₂O Crystals. **Nano Lett**, 15, 2155-2160, 2015.
- (93) OENER, S. Z.; MANN, S. A.; SCIACCA, B.; SFILIGOJ, C.; HOANG, J.; GARNETT, E. C. Au-Cu₂O Core-Shell Nanowire Photovoltaics. **Appl. Phys. Lett**, 106, 023501, 2015.
- (94) CLAVERO, C. Plasmon-Induced Hot-Electron Generation at Nanoparticle/Metal-Oxide Interfaces for Photovoltaic and Photocatalytic Devices. **Nat. Photonics**, 8, 95-103, 2014.
- (95) KALE, M. J.; AVANESIAN, T.; CHRISTOPHER, P. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures. **ACS Catal**, 4, 116-128, 2014.
- (96) ASLAM, U.; AND LINIC, S. Kinetic Trapping of Immiscible Metal Atoms into Bimetallic Nanoparticles through Plasmonic Visible Light-Mediated Reduction of a Bimetallic Oxide Precursor: Case Study of Ag-Pt Nanoparticle Synthesis. **Chem. Mater**, 28, 8289-8295, 2016.
- (97) VALENTI, M.; DOLAT, D.; BISKOS, G.; SCHMIDT-OTT, A.; SMITH, W. A. Enhancement of the Photoelectrochemical Performance of CuWO₄ Thin Films for Solar Water Splitting by Plasmonic Nanoparticle Functionalization. **J. Phys. Chem. C**, 119, 2096-2104, 2015.
- (98) JIANG, N.; ZHUO, X.; W, J. Active Plasmonics: Principles, Structures, and Applications. **Chem. Ver**, 118, 6, 3054-3099, 2018.
- (99) LIU, Y.; XU, Z.; YIN, M.; FAN, H.; CHENG, W.; LU, L.; SONG, Y.; MA, J.; ZHU, X. Enhanced photoelectrocatalytic performance of α -Fe₂O₃ thin films by surface plasmon resonance of Au nanoparticles coupled with surface passivation by atom layer deposition of Al₂O₃. **Nanoscale Research Letters**, 10, 374, 1-8, 2015.
- (100) 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, **Materials Science and Engineering B**, 150, 18-25, 2008.
- (101) IWASAKI, M.; IGLESIA, E. Mechanistic assessments of NO oxidation turnover rates and active site densities on WO₃-promoted CeO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, 342, 84-97, 2016.
- (102) 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. **Journal of Power Sources**, 181, 46-55, 2008.
- (103) GIMÉNEZ, S.; BISQUERT, J. **Photoelectrochemical Solar Fuel Production, From Basic Principles to Advanced Devices**. Springer International Publishing Switzerland. 2016. Cap. 1. p. 23.

- (104) YOUREY, J.E.; BARTLETT, B.M. Electrochemical deposition and photoelectrochemistry of CuWO_4 , a promising photoanode for water oxidation. **J. Mater. Chem**, 21, 7651–7660, 2011.
- (105) BARD, A.J.; FAULKENER, L.R. **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications**. second ed. John Wiley & Sons Inc, New Jersey USA. 2001. p.54.
- (106) DHOLAM, R.; PATEL, N.; SANTINI, A.; MIOTELLO, A. Efficient indium tin oxide/Cr-doped- TiO_2 multilayer thin films for H_2 production by photocatalytic water-splitting. **International journal of hydrogen energy**, 35, 9581-9590, 2010.
- (107) SPADAVECCHIA, F.; ARDIZZONE, S.; CAPPELLETTI, G.; FALCIOLA L.; CEOTTO, M.; LOTTI, D. Investigation and optimization of photocurrent transient measurements on nano- TiO_2 . **J Appl Electrochem**, 43, 217–225, 2013.
- (108) WANG, X.; ZHOU, Z.; LIANG, Z.; ZHUANG, Z.; YU, Y. Photochemical Synthesis of the $\text{Fe}^0/\text{C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ Heterostructure as a Highly Active and Reusable Photocatalyst. **Applied Surface**, 423, 225-235, 2017.
- (109) TANISAKI, S. Crystal Structure of Monoclinic Tungsten Trioxide at Room Temperature. **Journal of the Physical Society of Japan**, 15, 573-581, 1960.
- (110) L. VEGARD IX. The structure of silver crystals, **Philosophical Magazine Series 6**, 31, 181, 83-87, 1916.
- (111) H.KAHLER. The Crystalline Structures of Sputtered and Evaporated Metallic Films. **Physical Review**, 18, 3, 210-217, 1921.
- (112) 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 WO_3 Nanoplates Thin Films with Dominant Crystal Facet of (002) for Water Splitting. **Cryst. Growth Des**, 14, 6057-6066, 2014.
- (113) RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- (114) BORTOLOTTI, M.; LUTTEROTTI, L.; LONARDELLI, I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 3, p. 538-539, 2009.
- (115) MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.
- (116) SIMOES, A.Z.; CAVALCANTE, L.S.; MOURA, F.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Structure, ferroelectric/magnetoelectric properties and leakage current density of $(\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})\text{FeO}_3$ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 5326–5335, 2011.
- (117) PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination. **Phys. Rev.**, 56, 978–982, 1939.

- (118) HOSEINZADEH, S.; GHASEMIAS, R.; BAHARI, A.; RAMEZANI, A. H. The injection of Ag nanoparticles on surface of WO₃ thin film: enhanced electrochromic coloration efficiency and switching response. **J Mater Sci: Mater Electron.**, 28, 14855–14863, 2017.
- (119) ITOH, T. Particle and crystallite sizes of ZrO₂ powder obtained by the calcination of hydrous zirconia. **Journal of Materials Science Letters**, 4, 431-433, 1985.
- (120) GO, G. H.; SHINDE, P. S.; DOH, C. H.; LEE, W. J. PVP-assisted synthesis of nanostructured transparent WO₃ thin films for photoelectrochemical water splitting. **Materials and Design**, 90, 1005–1009, 2016.
- (121) JIN, G. H.; LIU, S.Q. Preparation and photocatalytic activity of fluorine doped WO₃ under UV and visible light. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 11, n. 4, p. 1179-1188, 2016.
- (122) TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46, 1968.
- (123) VIEZBICKE, B. D.; PATEL, S.; DAVIS, B. E.; BIRNIE, D. P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. **Phys. Status Solidi B**, 252, 1700-1710, 2015.
- (124) VALERINI, D.; HERNÁNDEZ, S.; DI BENEDETTO, F.; RUSSO, N.; SARACCO, G.; RIZZO, A. Sputtered WO₃ films for water splitting applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 42, 150–154, 2016.
- (125) 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**, 260, 89-94, 2015.
- (126) SOEDERGREN, S.; HAGFELDT, A.; OLSSON, J.; LINDQUIST, S.E. Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells. **J. Phys. Chem**, 98, 5552–5556, 1994.
- (127) SAMBUR, J. B.; CHEN, T-Y.; CHOUDHARY, E.; CHEN, G.; NISSEN, E. J.; THOMAS, E. M.; ZOU, N.; CHEN, P. Sub-particle reaction and photocurrent mapping to optimize catalyst-modified photoanodes. **Nature**, v. 530, n. 7588, p. 77-80, 2016.
- (128) ALPUCHE-AVILES, M. A.; WU, Y. Photoelectrochemical Study of the Band Structure of Zn₂SnO₄ Prepared by Hydrothermal Method. **Journal of the American Chemical Society**, 131, 9, 3216-3224, 2009.
- (129) 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. **The Journal of Physical Chemistry C**, 115, 51, 25490-25495, 2011.
- (130) 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**, 88, 428-448, 2016.

- (131) LI, J.; CUSHING, S. K.; CHU, D.; ZHENG, P.; BRIGHT, J.; CASTLE, C.; MANIVANNAN, A.; WU, N. Distinguishing Surface Effects of Gold Nanoparticles from Plasmonic Effect on Photoelectrochemical Water Splitting by Hematite. **Journal of materials Research**, 11, 1608-1615, 2016.
- (132) VINODGOPAL, K.; KAMAT, P.V. Electrochemically Assisted Photocatalysis using Nanocrystalline Semiconductor Thin Films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 38, 401-410, 1995.
- (133) 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. **Journal of Hazardous Materials**, 293, 105–111, 2015.
- (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 Journal of Chemical Engineering**, 26, 3, 529-533, 2018.
- (135) SORNALINGAM, K.; MCDONAGH, A.; ZHOU, J. L. Photodegradation of Estrogenic Endocrine Disrupting Steroidal Hormones in Aqueous Systems: Progress and Future Challenges. **Science of the Total Environment**, 550, 209–224, 2016.
- (136) YALKOWSKY, S.H.; HE, YAN. Handbook of Aqueous Solubility Data: An Extensive Compilation of Aqueous Solubility Data for Organic Compounds Extracted from the **AQUASOL dATABASE**. CRC Press LLC, Boca Raton, FL. 1181, 2003.
- (137) GUPTA, N. M. Factors Affecting the Efficiency of a Water Splitting Photocatalyst: A Perspective. **Renew. Sust. Energ. Rev**, 71, 585–601, 2017.
- (138) KIM, J.; LEE, C. W.; CHOI, D. W. Platinized WO₃ as an Environmental Photocatalyst that Generates OH Radicals under Visible Light. **Environ. Sci. Technol**, 44, 6849–6854, 2010.
- (139) DING, J.; ZHANG, L.; LIU, Q.; DAI, W. L.; GUAN, G. Synergistic Effects of Electronic Structure of WO₃ Nanorods with the Dominant {001} Exposed Facets Combined with Silver Size-Dependent on the Visible-Light Photocatalytic Activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, 203, 335–342, 2017.
- (140) UMPIERRE, A. P.; JESFFLS, E.; DUPONT, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. **Chem Cat Chem**, 3, 1413 – 1418, 2011.
- (141) BOUDART. M. Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis. **Chem. Rev.**, 95, 661-666, 1995.
- (142) SHI, F.; TSE, M. K.; POHL, M.-M.; BRCKNER, A.; ZHANG, S.; BELLER, M. Tuning Catalytic Activity between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Improved Activity and Selectivity of Free Nano-Fe₂O₃ in Selective Oxidations. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 46, 8866 – 8868, 2007.