

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
Centro de Ciências da Natureza  
Coordenação do curso de Pós-Graduação em Química



Aline Estefany Brandão Lima

**Propriedades estrutural, fotoeletroquímica e fotocatalítica de filme poroso  
de  $\text{CuWO}_4$  na degradação de Rodamina B.**

Teresina  
2017

Aline Estefany Brandão Lima



**Propriedades estrutural, fotoeletroquímica e fotocatalítica de filme poroso de  $\text{CuWO}_4$  na degradação de Rodamina B.**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências da Natureza, da Universidade Federal do Piauí, para obtenção do Título de Mestre em Química (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior

Co-Orientador: Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos

Teresina  
2017

**Propriedades estrutural, fotoeletroquímica e fotocatalítica de filme poroso  
de CuWO<sub>4</sub> na degradação de Rodamina B.**

Aline Estefany Brandão Lima

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química – Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química – Área: Físico-Química.

Aprovada por:

---

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior  
UFPI  
(Presidente da Banca)

---

Prof. Dr. Haroldo Gregório de Oliveira  
(IFC)

---

Prof. Dr. Welter Cantanhêde da Silva  
(UFPI)

# **Dedicatória**

Aos meus pais, Auristela e Neoclécio e aos meus irmãos, Luciano e Bruna, pelo amor e apoio incondicional em todas as minhas decisões.

# Agradecimentos

*À Deus, por estar sempre ao meu lado me dando força para superar as dificuldades e coragem para enfrentar todos os obstáculos durante esta caminhada.*

*À minha família, que sempre me acompanhou e me apoiou. Em especial, aos meus pais pelo amor e confiança que depositaram em mim.*

*Aos meus irmãos Luciano e Bruna, que além de exemplos de irmãos são grandes amigos.*

*Ao meu cunhado e cunhada, Marcelo e Fabrícia. Cada um tem uma participação especial na realização dessa conquista.*

*Ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo Eduardo, pela orientação, incentivo, amizade e dedicação.*

*Ao Prof. Dr. Reginaldo Silva pela co-orientação neste trabalho e por todos os anos de apoio, paciência e amizade.*

*Aos amigos de laboratório, Sâmia, Aline Aparecida, Watsonn, Maciel, Afra, João Filho, Denise, Joseíta, Gilson, Patrícia, Tomas, Tadeu, Jeferson, Rafael, Antônio, Willames, Herbert e Felipe pela amizade e incentivo.*

*Ao Prof. Dr. Laécio Cavalcante pelos ensinamentos, orientações e discussões sobre os dados de refinamento estrutural do material utilizado nesse trabalho.*

*Ao técnico Ronivaldo Camargo da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela realização das análises de MEV-FEG*

*Aos professores do curso de graduação e pós-graduação que contribuíram com essa caminhada.*

## **PUBLICAÇÕES ORIUNDAS DO PERÍODO DO MESTRADO**

### Publicações em Revistas Científicas

A. E. B. Lima, G. E. Luz, Jr, N. C. Batista, E. Longo, L. S. Cavalcante, R. S. Santos, Determination of Ethambutol in Aqueous Medium Using an Inexpensive Gold Microelectrode Array as Amperometric Sensor, *Electroanalysis*, 27 (2015), 1 – 6.

### Participação em reuniões científicas

LIMA, A. E. B.; Luz Jr, G. E. ; SANTOS, R. S. Estudo fotoeletroquímico de filme poroso de  $\text{CuWO}_4$  para aplicação em conversão de energia solar. *I Workshop da Pós-Graduação em Química, "Energia, Cidadania e Sustentabilidade"*. Teresina, 2016.

LIMA, A. E. B.; J. P. C. MOURA.; R. S. SANTOS. Estudo da degradação fotoeletrocatalítica do corante Rodamina B utilizando filmes de compósito  $\text{CuWO}_4/\text{TiO}_2$  e radiação policromática. *Simpósio de química, química e cotidiano*, UESPI Teresina, 2016

## RESUMO

LIMA, A. E. B. **Propriedades estrutural, fotoeletroquímica e fotocatalítica de filme poroso de CuWO<sub>4</sub> na degradação de Rodamina B.** 2017. 81p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina.

Neste trabalho, nanopartículas de CuWO<sub>4</sub> foram sintetizadas pelo método de co-precipitação seguido por tratamento hidrotérmico em autoclave a 200 °C por 8h. Um filme poroso com espessura de  $4,0 \pm 0,5$  μm foi depositado sobre vidro condutor FTO, a partir de suspensão do óxido contendo polietileno glicol e calcinação (500 °C, 30 min). As análises de difração de raios X associada ao refinamento de Rietveld mostraram que o filme de CuWO<sub>4</sub> tem uma estrutura triclinica com alta periodicidade; este resultado foi confirmado por meio de análise de micro-Raman. O intervalo de banda proibida ( $E_{bg}$  “band gap”) do filme foi estimado em 2,45 eV pelo método TAUC. As propriedades fotoeletroquímicas foram investigadas em solução aquosa 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na ausência de luz e sob irradiação policromática. O filme CuWO<sub>4</sub> exibiu comportamento fotoeletroquímico típico de semicondutor do tipo-*n*, com fotopotencial negativo e densidade de fotocorrente anódica de 68 μA cm<sup>-2</sup> em 0,73 V vs. Ag/AgCl (1.23V vs. RHE). O comportamento de condutividade do tipo-*n* foi confirmado por medida de cronoamperometria com polarização de +0,7 V em diferentes valores de pH. A partir desses estudos observou-se que quando os valores de pH aumentam de 3 para 11 a densidade de fotocorrente aumentou cerca de 9 vezes. O filme de CuWO<sub>4</sub> foi utilizado como fotocatalisador na degradação de solução aquosa do corante Rodamina B (1,0 μmol L<sup>-1</sup>) em configurações de fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE). Após 2h e 45 min de irradiação, o filme de CuWO<sub>4</sub> promoveu a degradação de 35,4 e 45,5%, em condições de FH e FHE, respectivamente. Os resultados demonstram que a aplicação do potencial no eletrodo de CuWO<sub>4</sub> minimiza a recombinação dos portadores de carga fotogerados e aumenta a atividade fotocatalítica; além disso, CuWO<sub>4</sub> é um óxido absorvedor de radiação na região visível do espectro, sugerindo que esse material pode ser considerado promissor para aplicações em outros processos envolvendo conversão de energia solar.

**Palavras-chave:** co-precipitação-hidrotermal, filme poroso de CuWO<sub>4</sub>, fotoeletroquímico e Doctor Blade

## ABSTRACT

LIMA, A. E. B.: **Structural, photoelectrochemical and photocatalytic properties of CuWO<sub>4</sub> porous film on the degradation of Rhodamine B.** 2017. 81p. Dissertation (Master in Chemistry) – Universidade Federal do Piauí. Teresina.

In this work, CuWO<sub>4</sub> nanoparticles were synthesized by the co-precipitation method followed by hydrothermal treatment at 200 ° C for 8h in autoclave. A porous film with a thickness of 4.0 ± 0.5 μm was deposited on FTO conductive glass, from the suspension of the oxide containing polyethylene glycol and thermal treatment (500 ° C, 30 min). The X-ray diffraction analysis associated with the Rietveld refinement showed that the CuWO<sub>4</sub> film has a triclinic structure with high periodicity; this result was confirmed by means of micro-Raman analysis. The band gap ( $E_{bg}$ ) range of the film was estimated at 2.45 eV by the TAUC method. The photoelectrochemical properties were investigated in aqueous solution 0.1 mol L<sup>-1</sup> of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in the absence of light and under polychromatic irradiation. The CuWO<sub>4</sub> film exhibited typical photoelectrochemical behaviour of n-type semiconductors, with negative photopotential and anodic photocurrent density of 68 μA cm<sup>-2</sup> at 0.73 V vs. Ag/AgCl (1.23 V vs. RHE). The behavior of n-type conductivity was confirmed by chronoamperometry measurement with +0.7 V polarization at different pH values. From these studies it was observed that when the pH values increased from 3 to 11 the photocurrent density increased about 9 times. The CuWO<sub>4</sub> film was used as a photocatalyst in degradation of aqueous solution containing the Rhodamine B dye (1.0 μmol L<sup>-1</sup>) in configurations of heterogeneous photocatalysis (HP) and electro-assisted heterogeneous photocatalysis (EHP). After 165 min of irradiation, the CuWO<sub>4</sub> film promoted degradation of 35.4 and 45.5% under HP and EHP conditions, respectively. The results demonstrate that the application of the potential in the CuWO<sub>4</sub> electrode minimizes the recombination of the photogenerated charge carriers and increases the photocatalytic activity; In addition, CuWO<sub>4</sub> is a good radiation absorbing oxide in the visible region of the spectrum, suggesting that this material may be considered promising for applications in other processes involving solar energy conversion.

**Keywords:** co-precipitation-hydrothermal, CuWO<sub>4</sub> porous film, photoelectrochemical and Doctor Blad



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Propriedades do Corante Rodamina B.....	22
<b>Tabela 2.2.</b> Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	26
<b>Tabela 5.1.</b> Parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e sítio ocupacional obtido por dados de refinamento Rietveld para o filme de $\text{CuWO}_4$ calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.....	45
<b>Tabela 5.2.</b> Parâmetros cinéticos para degradação do corante RhB utilizando filme poroso de $\text{CuWO}_4$ .....	62

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 2

- Figura 2.1.** Estrutura Molecular do Corante Rodamina B (RhB). 22
- Figura 2.2.** Organograma de métodos aplicados para tratamento de corantes em efluentes. 23
- Figura 2.3.** Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um oxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida (*band gap*), incluindo a geração dos sítios oxidativos e redutores que catalisam reações. 27
- Figura 2.4.** Esquema ilustrativo do mecanismo de separação de carga na superfície de um semiconductor do tipo-*n* como fotoanodo e um eletrodo de platina como contra-eletrodo em uma PEC sob irradiação. 29
- Figura 2.5.** Modelo representativo do diagrama de bandas de um semiconductor do tipo-*n* (a) antes do contato com o eletrólito, e (b) depois do contato com a solução na ausência de irradiação. 30
- Figura 2.6.** (a) Estrutura cristalina de  $\text{CuWO}_4$ , representada ao longo do eixo *c* (b) e do eixo *b* (c). 32

### Capítulo 4

- Figura 4.1.** Representação esquemática do processo de síntese de  $\text{CuWO}_4$  por reação de co-precipitação seguida de tratamento hidrotermal. 39
- Figura. 4.2.** Imagem do sistema utilizada nos experimentos eletroquímicos que inclui o simulador solar fixado em uma caixa de madeira, célula eletroquímica e o termohigrômetro. Inserção: distribuição espectral da lâmpada de vapor metálico utilizada nas medidas sob irradiação. 41

### Capítulo 5

- Figura 5.1.** Difrátogramas de raios X obtidos para o filme de  $\text{CuWO}_4$  tratado termicamente a 500 °C por 30 min. Os planos em asterisco (\*) são picos associados ao substrato FTO. As linhas verticais representam a posição e intensidade relativa da fase pura de  $\text{CuWO}_4$  de acordo com a base de dados ICSD N° 16009. 44
- Figura 5.2.** Representação esquemática da célula unitária triclinica do  $\text{CuWO}_4$  sintetizado. 46

- Figura 5.3.** Espectros Micro-Raman para o filme de  $\text{CuWO}_4$  tratado termicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. As barras verticais representam as posições e intensidades relativas dos modos ativos Raman, respectivamente. 47
- Figura 5.4.** Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton do filme de  $\text{CuWO}_4$  tratado termicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min para a determinação da energia de *band gap* pelo método Tauc. 48
- Figura 5.5.** (a) Imagem MEV-FEG do corte transversal e maior ampliação da morfologia da superfície (b) do filme  $\text{CuWO}_4$ . A inserção em (b) mostra um pequeno aumento da superfície da  $\text{CuWO}_4$ . 49
- Figura 5.6.** Voltamogramas cíclicos ( $20\text{ mV/s}$ ) registrados para filme de  $\text{CuWO}_4$  ( $0,5\text{ cm}^2$ ), tratados termicamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450\text{ }^\circ\text{C}$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (a) e filme de  $\text{CuWO}_4$  calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  com 1 a 3 camadas de deposição (b) em  $0,1\text{ mol. L}^{-1}$  de solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , na ausência de irradiação e sob irradiação policromática. 50
- Figura 5.7.** Voltamogramas cíclicos ( $20\text{mV/s}$ ) em solução aquosa  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , no escuro e sob irradiação policromática para eletrodo de  $\text{CuWO}_4$ . Inserção voltametria de varredura linear do filme de  $\text{CuWO}_4$  sob *chopper* manual de iluminação. 52
- Figura 5.8.** Variação do quadrado da densidade de fotocorrente com potencial aplicado para eletrodo de  $\text{CuWO}_4$  em solução aquosa  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , irradiado por um simulador solar. Inserção diagrama de bandas determinado experimentalmente para  $\text{CuWO}_4$ . 54
- Figura 5.9.** Medidas de densidade de fotocorrente transiente com *chopper* de iluminação (100s de intervalo), sob aplicação de  $0,7\text{ V vs. Ag/AgCl}$  para eletrodos de  $\text{CuWO}_4$  em soluções tampão Britton–Robison (B-R). 56
- Figura 5.10.** Voltamograma cíclico ( $20\text{ mV/s}$ ) obtidos na presença de solução aquosa contendo  $1,0\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  de RhB no eletrólito suporte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1\text{ mol L}^{-1}$  para eletrodo de  $\text{CuWO}_4$  na ausência de irradiação. 57
- Figura 5.11.** Estrutura molecular e espectro de absorbância de uma solução contendo  $2,0\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  de RhB dissolvido em  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . 58
- Figura 5.12.** Diagrama de energia para interface fotocatalisador/Corante RhB em solução aquosa, considerando o HOMO e LUMO do corante e das bordas da BV e BC do semicondutor  $\text{CuWO}_4$ . 59
- Figura 5.13.** Espectros de absorção da solução de RhB no decorrer do tratamento na ausência do fotocatalisador (a), na configuração de FH (b) e na configuração de 60

FHE (c) sob irradiação de luz visível (condições experimentais:  $C_0 = 1,0 \mu\text{ml L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 5,7$ ).

**Figura 5.14.** Variação do comprimento de onda da solução aquosa do corante RhB no decorrer do tempo,  $C_t/C_0$  (a) e decaimento da concentração (b) por fotólise e nas configurações de FH e FHE utilizando eletrodo poroso de  $\text{CuWO}_4$ . 61

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**CE** – Contra eletrodo

**C<sub>0</sub>** – Concentração inicial

**BC** – Banda de condução

**BV** – Banda de valência

**CONAMA** – Conselho nacional do meio ambiente

**e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>** – Par elétron buraco

**E<sub>F</sub>** – Nível de Fermi

**EPH** – Eletrodo padrão de hidrogênio

**FH** – Fotocatálise heterogênea

**FHE** – Fotocatálise heterogênea eletroquimicamente assistida

**FTO** – Óxido de estanho dopado com flúor (“Fluorine tin oxide”)

**HOMO** – Orbital ocupado de mais alta energia (*highest occupied molecular orbital*)

**h<sup>+</sup>** - Buraco

**LUMO** – Orbital desocupado de mais baixa energia (*lowest unoccupied molecular orbital*)

**λ** – Comprimento de onda

**PEG** – Polietileno glicol

**POA** – Processo oxidativo avançado

**RhB** – Rodamina B

**Voc** – Potencial de circuito aberto

## SUMÁRIO

<b>Lista de Tabelas.....</b>	
<b>Lista de Figuras.....</b>	
<b>Lista de abreviaturas e símbolos.....</b>	
<b>Resumo.....</b>	
<b>Abstract .....</b>	
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1 Poluição Ambiental .....	20
2.1.1 Corantes têxteis.....	20
2.2 Tratamento de efluentes .....	23
2.2.1 Processos convencionais.....	23
2.2.2 Processos oxidativos avançados (POAs).....	25
2.2.3 Fotocatálise heterogênea.....	26
2.2.4 Princípios dos processos fotoeletroquímicos.....	28
2.3 Tungstato de Cobre ( $\text{CuWO}_4$ ).....	31
2.3.1 Estrutura cristalina.....	31
2.3.2 Propriedades eletrônicas .....	32
2.3.3 Atividade fotocatalítica de $\text{CuWO}_4$ .....	33
<b>CAPÍTULO 3 OBJETIVOS.....</b>	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO 4 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>37</b>
4.1 Procedimento Experimental.....	38
4.1.1 Síntese de $\text{CuWO}_4$ pelo método de co-precipitação.....	38
4.1.2 Preparação do eletrodo poroso de $\text{CuWO}_4$ .....	39
4.2 Caracterizações do filme de $\text{CuWO}_4$ .....	40
4.2.1 Caracterização morfológico-estrutural do filme de $\text{CuWO}_4$ .....	40
4.2.2 Estimativa da energia de Band Gap ( $E_{bg}$ ).....	40
4.2.3 Propriedades fotoeletroquímicas .....	40
4.2.4 Investigação da atividade dos eletrodos de $\text{CuWO}_4$ na degradação da Rodamina B.....	42

<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
5.1 Caracterização estrutural do filme de CuWO <sub>4</sub> .....	44
5.1.1 Difração de raios X e refinamento Rietveld .....	44
5.1.2 Análise espectroscopia Micro-Raman.....	46
5.2 Estimativa da energia de band gap e propriedades morfológicas do eletrodo de CuWO <sub>4</sub> .....	48
5.2.1 Energia de <i>band gap</i> .....	48
5.2.2 Propriedades morfológicas.....	49
5.3 Propriedades fotoeletroquímicas do eletrodo de CuWO <sub>4</sub> .....	50
5.4 Aplicação do eletrodo poroso de CuWO <sub>4</sub> na degradação de Rodamina B.....	56
5.4.1 Caracterização da solução aquosa contendo o corante .....	56
5.4.2 Avaliação da atividade fotocatalítica do eletrodo na degradação de Rodamina B em solução aquosa.....	59
<b>CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>64</b>
<b>CAPÍTULO 7 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>66</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>68</b>

# **Capítulo 1 – Introdução Geral**



## 1 Introdução Geral

Um grande número de corantes orgânicos sintéticos é liberado anualmente em recursos hídricos com toxicidade considerável para o ambiente. Várias indústrias, incluindo têxtil, plástico, cosméticos, papéis, farmacêuticas e células fotoeletroquímicas, produzem alta concentração de corantes em águas residuais poluídas. O descarte indevido da maioria dos corantes sintéticos, mesmo em pequena quantidade, causa sérios problemas ambientais devido suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Além disso, a presença desses contaminantes residuais na água pode inibir a penetração de luz solar consumindo o oxigênio dissolvido comprometendo muitos organismos aquáticos. (MAHADIK et al., 2013; MAHMOUD et al., 2017)

Rodamina B (RhB) é um desses corantes que é amplamente utilizado em indústrias têxtil, couro, alimentos e tintas, que pode provocar irritação da pele e vias respiratórias, além de causar mutação em organismos vivos. (MOHITE; GANBAVLE; RAJPURE, 2016) Geralmente os corantes sintéticos apresentam estabilidade à luz e resistência a métodos convencionais de tratamento de efluentes, que incluem processos biológicos, físicos e químicos. (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009) Dentro deste contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm ganhando grande destaque com o desenvolvimento de tecnologias promissoras e sustentáveis para o tratamento de águas residuais. (DONG et al., 2015) Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea (FH) usando óxidos semicondutores é uma técnica eficaz para a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso. De modo geral, esse processo consiste na formação de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que podem reagir com grande parte dos contaminantes orgânicos produzindo dióxido de carbono e água. (PELEGRINI et al., 2001)

Recentemente tungstato de cobre ( $\text{CuWO}_4$ ), um semicondutor do tipo-*n*, tem sido investigado como fotocatalisador devido sua capacidade de absorver radiação visível, com energia de band gap ( $E_{bg}$ ) que varia de 2,2 a 2,4 eV, e excelente estabilidade química em uma ampla faixa de pH. (SHEKOFTEH-GOHARI; HABIBI-YANGJEH, 2016; YE et al., 2016; YOUREY, JOSEPH E; KURTZ; BARTLETT, 2012) Este semicondutor pertence aos óxidos de tungstatos do tipo *wolframitas* com estrutura triclínica, e grupo espacial ( $P\bar{1}$ ). Neste material Cu e W são coordenados a seis átomos de oxigênio formando clusters octaédricos  $[\text{CuO}_6]/[\text{WO}_6]$ . (SCHOFIELD et al., 1997; SALAMANCA et al., 2009) (RUIZ-FUERTES et al., 2011) Este composto contém orbitais *3d* correspondentes aos metais de transição, que são

responsáveis por algumas propriedades eletrônicas e magnéticas específicas. Entre os estudos reportados, podemos destacar os sensores para detecção de óxido nítrico,(GONZALEZ, C. et al., 2012) eletrodos para bateria recarregável de lítio (Li) (HILL; CHOI, 2013) fotoanodo para oxidação da água,(LI; FU, 2008; VALENTI et al., 2015; ZHANG et al., 2015) e fotodegradação de poluentes orgânicos em meio aquoso (fotocatálise).(CHEN; XU, 2015)

Para aplicações que envolvam a degradação de contaminantes orgânicos em água, o  $\text{CuWO}_4$  tem sido utilizado como material catalítico disperso como suspensão no meio reacional.(CHEN, H. et al., 2016) Garcia-Perez et al.,(GARCIA-PEREZ; MARTINEZ-DE LA CRUZ; PERAL, 2012) investigaram a fotoatividade de várias suspensões de tungstatos na degradação de 4-clorofenol e metanol sob irradiação de luz visível. Para  $\text{CuWO}_4$ , estes autores registram a remoção de cerca de 12% de metanol e 23% de 4-clorofenol. De acordo com a teoria de fotocatalise heterogênea, a atividade do material pode ser limitada pela rápida recombinação do par elétron-buraco fotogerado.(MAVRICĀ et al., 2016) Uma estratégia para minimizar este problema consiste em usar filmes catalisadores que permitam a aplicação de potencial, o que pode retardar a recombinação dos pares elétron-buraco e melhorar a eficiência dos processos fotocatalíticos. (OLIVEIRA; NERY; LONGO, 2010) Recentemente, Oliveira *et al.* (2015) investigaram a atividade fotocatalítica de filmes porosos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  na degradação de 17  $\alpha$ -etinilestradiol sob irradiação de um simulador solar. Os autores observaram que a eficiência de degradação aumentou significativamente quando o sistema catalisador foi polarizado a 0,7 V (sistema eletroquimicamente assistido).

Em relação à preparação de filmes, os métodos mais investigados são eletrodeposição,(YOUREY; BARTLETT, 2011) depositado por laser pulsado,(GONZALEZ, et al., 2013) síntese hidrotermal,(TANG et al., 2016) deposição *sputtering*,(CHANG, et al., 2011) e *spray pyrolysis*.(PANDEY; BHAVE; KHARAT, 2005) Em geral, o uso de filmes de óxidos semicondutores no processo fotocatalítico também tem a vantagem de uma estrutura porosa, o que permite uma melhor difusão do eletrólito e facilidade de remoção do catalisador do meio reacional após o processo catalítico.(KONTOS et al., 2008) De acordo com Hagfeldt & Graetzel,(HAGFELDT; GRAETZEL, 1995) o transporte de cargas elétron-buraco fotogerados em filmes porosos ocorre através das partículas coloidais e dos contornos de grãos de partículas que constituem o filme. Em semicondutores de tipo-*n*, os elétrons são transferidos de partícula para partícula até atingir o substrato condutor e são coletados pelo circuito externo, enquanto os buracos são transportados para a solução eletrolítica. Considerando este

mecanismo, eletrodos de filme poroso têm melhor desempenho catalítico do que óxidos em suspensão. (SOEDERGREN et al., 1994)

Este trabalho apresenta uma metodologia simples para o preparo de filme poroso de  $\text{CuWO}_4$  sob substrato condutor transparente (vidro-FTO), bem como as propriedades estruturais e fotoeletroquímicas deste filme poroso. Além disso, investigou-se a atividade fotocatalítica deste filme como eletrodo poroso na degradação do corante Rodamina B em solução aquosa, sob irradiação policromática, nas configurações de fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE) através da aplicação de um potencial externo.

## **Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica**

## 2.1 Poluição Ambiental

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade, principalmente devido ao descarte inadequado de contaminantes e poluentes em diferentes matrizes ambientais, tais como solo, efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE's), águas de abastecimento (ETA's) e águas naturais. Com o crescimento populacional e avanço da atividade industrial, a qualidade das águas tornou-se um motivo de preocupação, uma vez que efluentes industriais com alta carga de contaminantes, em concentrações ambientalmente relevantes, podem causar efeitos deletérios na vida aquática e humana. (AHMED et al., 2017; ARAÚJO et al., 2010; BARRETO et al., 2011; DONG et al., 2015)

Processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos hídricos, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento para os efluentes produzidos. (FREIRE et al., 2000) A indústria têxtil inclui uma vasta gama de atividades de processamento, desde a preparação da matéria-prima, tingimento e acabamento do material têxtil. Todas estas atividades consomem água e energia e são altamente poluentes. Dentre as substâncias potencialmente poluentes presentes em efluentes industriais, destacam-se os corantes sintéticos, uma vez que esse tipo de composto orgânico pode gerar efluentes tóxicos, o que afeta negativamente o ecossistema aquático; além disso, podem apresentar propriedades mutagênicas e carcinogênicas. (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009)

### 2.1.1 Corantes têxteis

Os corantes são compostos coloridos, que podem absorver radiação no intervalo visível, isto é, em comprimentos de onda entre 400 e 700 nm, cuja finalidade é conferir coloração a um determinado material. Desde o início dos tempos, corantes de origem natural, tais como fuligem, óxido de manganês e ocre eram utilizados para o tingimento de roupas, peles e pinturas rupestres em cavernas. Em 1856, o primeiro corante sintético, *Malveina*, foi descoberto por William Henry Perkin, desde então, inúmeros novos corantes sintéticos foram produzidos e usados extensivamente por várias indústrias incluindo indústrias de papel, plásticos, couro, alimentos, cosméticos e, principalmente, em indústrias têxteis. (CRISTÓVÃO, 2010)

A produção mundial de corantes têxteis é estimada em cerca de  $7 \times 10^5$  toneladas, com mais de 100 mil corantes disponíveis no mercado (BANAT et al., 1996) e estima-se que 10-15% dos corantes são descartados nos efluentes durante o processo de tingimento devido a

inadequada fixação da fibra. (AL-GHOUTI et al., 2003) O processo de tingimento é de primordial preocupação ambiental, considerando que mesmo os corantes liberados em pequenas quantidades (abaixo de 1ppm) podem modificar o ecossistema diminuindo a penetração da radiação solar e colocando em risco o equilíbrio aquático.(ZANGENEH et al., 2015; PELEGRINI, et al., 2005)

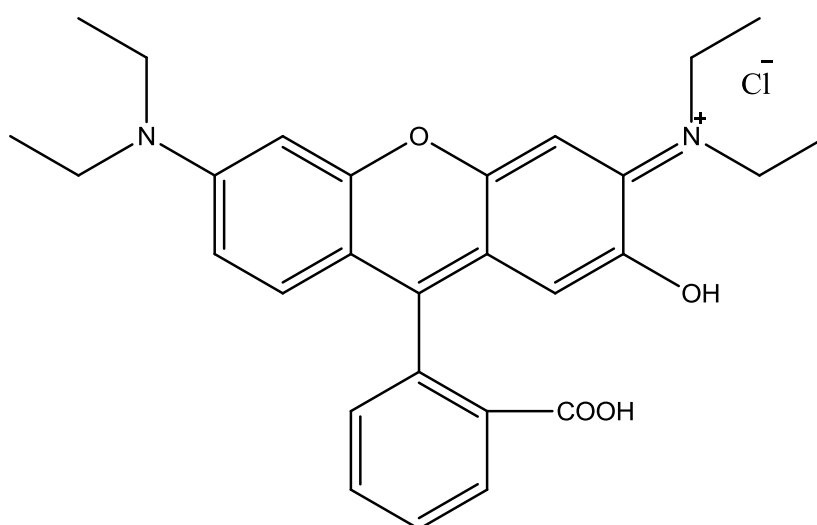
A resolução do CONAMA nº 430/11, que dispõe sobre as condições, padrões e diretrizes para o despejo de efluentes em corpos d'água, estabelece em seu Art. 3º que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após devido tratamento e desde que obedeçam às condições padrões de exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis. Embora a resolução não apresente valores máximos de lançamento para o parâmetro de cor, o efluente despejado não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja não pode provocar coloração. (BRASIL, 2011)

Os corantes podem ser divididos de 20 a 30 grupos diferentes a partir dos seus cromóforos. Dentre as principais classes de grupos cromóforos destacam-se os corantes ozo, antraquinona, ftalocianina e triarilmetano. Segundo Guaratini & Zanoni,(GUARATINI; ZANONI, 2000) os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual é fixado na fibra têxtil. A fixação do corante na fibra pode ocorrer através de ligações iônicas, covalentes, pontes de hidrogênio ou forças de van der Waals e de acordo com o tipo de fixação, os corantes podem ser classificados como ácido, básico, reativos, diretos, dispersos, etc. A nomenclatura desses corantes expressa uma característica própria geral, por exemplo, ácido significa que é carregado negativamente, enquanto básico está positivamente carregado; reativo é um corante aniônico utilizado em indústrias têxtil, disperso é um corante não iônico utilizado em dispersão aquosa e assim por diante.(ALHAMEDI; RAUF; ASHRAF, 2009; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015)

Um dos corantes amplamente descartados no meio ambiente é a Rodamina B (RhB), (Fig. 2.1), também conhecido como violeta básico 10, um dos mais importantes corantes pertencentes à classe dos xantenos.(MEHRDAD; MASSOUMI; HASHEMZADEH, 2011) Esse corante é bastante utilizado em aplicações biotecnológicas, devido a sua propriedade fluorescente. Também são muito utilizados em indústria têxtil e papel por apresentar boa solubilidade em água, sendo assim adsorvida sobre todos os tipos de fibras naturais e sintéticas.(BEIJA; AFONSO; MARTINHO, 2009) As principais características desse corante estão apresentadas na Tabela 2.1.

Esse corante é considerado tóxico e solúvel em água, metanol e etanol. Apresenta características nocivas para os seres humanos e animais, provocando irritação na pele, olhos e vias respiratórias.(SOYLAK et al., 2011) Além disso, estudos apontam que esse corante causa carcinogenicidade, neurotoxicidade e toxicidade crônica. Por tais razões, o desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos para a remoção deste corante de efluentes industriais assume elevada importância. (MCGREGOR et al., 1991; ROCHAT; DEMENGE; RERAT, 1978; SHIMADA et al., 1994)

**Figura 2.1.** Estrutura Molecular do Corante Rodamina B (RhB).



Fonte: Autor (2017)

**Tabela 2.1.** Propriedades do Corante Rodamina B

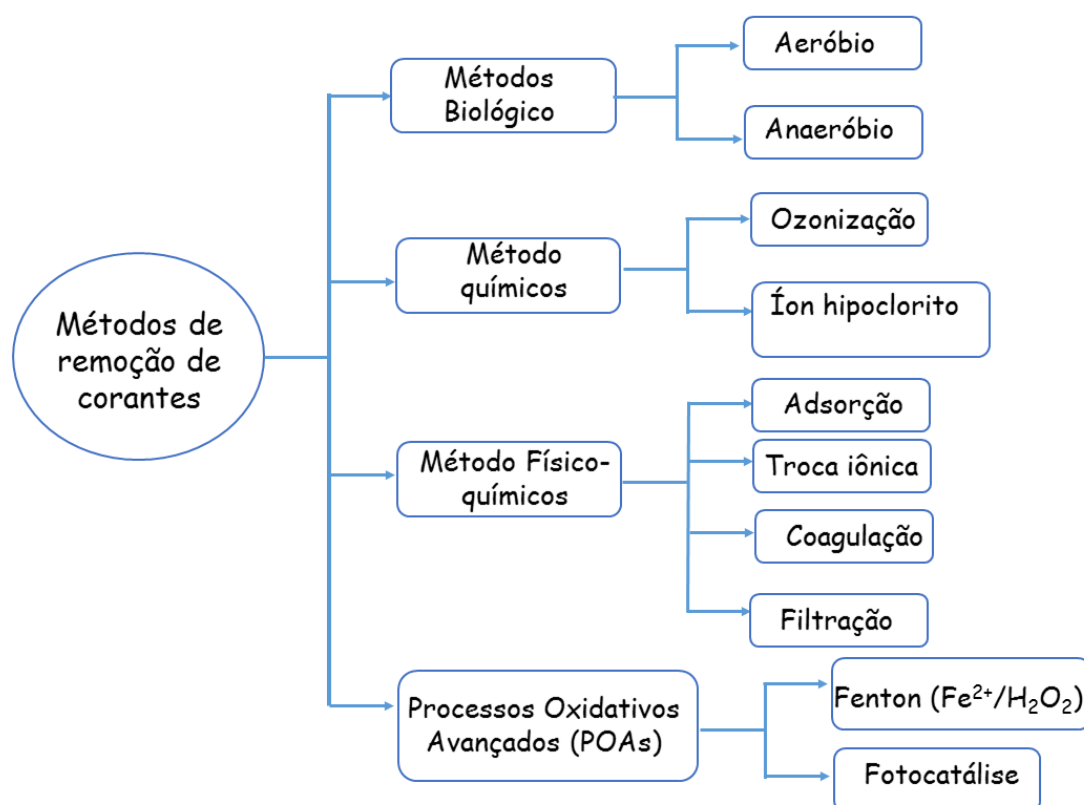
Número genérico	CI 45107
Grupos Cromóforos	-C=C- / -C=N- / Anel quinóide
Absorbância máxima no comprimento de onda	543-557 nm
Massa Molecular	479,02 g/mol
Fórmula Química	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl
Classe Ionização	Básico
Classe química	Xanteno

Fonte: ALCÂNTARA; IZIDORO; FUNGARO, 2008

## 2.2 Tratamento de efluentes

Atualmente existem vários métodos que podem ser utilizados na remoção de corantes em efluentes industriais. Os métodos mais convencionais no tratamento de efluentes industriais são os métodos físicos, químicos e biológicos conforme descrito na Figura 2.2.

**Figura 2.2.** Organograma de métodos aplicados para tratamento de corantes em efluentes.



**Fonte:** Adaptado de BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015.

### 2.2.1 Processos convencionais

Os tratamentos biológicos são processos que envolvem biodegradação por microrganismos, como bactérias, algas e fungos em pequenas moléculas. (AHMED, et al., 2017) O processo de tratamento biológico mais utilizado é representado pelo sistema de lodo ativado, que consiste na transformação da matéria orgânica, presente no efluente, em uma suspensão microbiana floculada e metabolizada. Esses métodos de biodegradação tem sido tradicionalmente utilizado em sistemas de tratamento de águas residuais e podem ser divididos



em aeróbicos e anaeróbicos. Nos processos aeróbios (na presença de oxigênio), os principais produtos finais são  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , enquanto que nos processos anaeróbicos (ausência de oxigênio), algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam do processo como receptores de elétrons que degradam os compostos orgânicos tóxicos principalmente em  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . (KUNZ et al., 2002)

Sistemas de tratamentos baseados em microrganismos têm demonstrado eficiência na remoção de alguns contaminantes emergentes através da produção de enzimas com baixa especificidade de substrato, mostrando-se adequadas para degradação de contaminantes mesmo com baixa solubilidade em água. No entanto, a utilização desses microrganismos, capazes de degradar um grande número de poluentes, é muito difícil, principalmente devido a diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes nos efluentes.

Em geral, os processos biológicos são muito utilizados no tratamento de águas residuais têxteis, devido seu baixo custo e geração de produtos não tóxicos. No entanto, a aplicação de tratamentos biológicos possui algumas limitações uma vez que exige uma grande área física, tempo de tratamento elevados, dificuldade no tratamento de substâncias tóxicas e compostos com persistência a biodegradação. A maioria dos corantes azo, por exemplo, tem estruturas complexas e são tóxicos, tornando assim inconveniente a aplicação deste método. O tratamento desse tipo de corante por processos biológicos pode resultar na formação de aminas aromáticas como produto final, que apesar de não ter cor, pode ser tóxico, mutagênico e carcinogênico. (SOARES et al., 2017; ISIK; SPONZA, 2013; BROLLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015)

Os tratamentos físico-químicos, tais como adsorção, coagulação/floculação, filtração e separação de membranas, são destinados principalmente para a remoção de sólidos em suspensão. Em relação a remoção de corantes têxteis os processos físicos de adsorção e troca iônica são os mais estudados e demonstram boa eficiência dependendo do tipo de corante em questão. Entretanto, nestes tipos de tratamentos ocorre somente uma transferência de fase, sem provocar a oxidação dos poluentes, além de levar a formação de resíduos sólidos que precisam ser tratados posteriormente por outros métodos. (MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; CHOY; MCKAY; PORTER, 1999; )

Os métodos químicos de tratamento envolvem a utilização de reagentes químicos, tais como agentes de coagulação e oxidação, para que ocorra a oxidação da matéria orgânica nos efluentes. Entre estes métodos destacam-se a oxidação através de ozônio, íon hipoclorito, e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), que fornecem uma rápida descoloração e degradação de efluentes têxteis. (MARTÍNEZ-HUITLE, 2015) O processo de ozonização, por exemplo, é um

processo bastante utilizado devido seu alto potencial de oxidação ( $E^0 = 2,07 \text{ V}$ ) e ausência de produtos tóxicos de decomposição. Esse reagente possui potencial efeito no pré-tratamento de compostos refratários, que posteriormente podem ser removidos através de métodos convencionais. A principal desvantagem desse processo está associado ao elevado custo operacional devido à alta instabilidade do ozônio gerado. (BRITTO; VARELA, 2008; ROBINSON et al., 2001)

Os tratamentos através de cloração também são processos considerados eficientes na remoção de cor de efluentes. A utilização de hipoclorito de sódio tem mostrado resultados satisfatórios para a degradação de corantes diretos e ácidos, porém, corantes dispersos não iônicos permanecem inalterados. (SLOKAR; LE MARECHAL, 1998) Apesar da eficiência, a escolha desse tipo de oxidante apresenta limitações associadas a geração de intermediários mais prejudiciais do que os contidos nos efluentes iniciais. A degradação de corantes por cloração pode formar compostos organoclorados dependendo do tipo de composto orgânico, pH e disponibilidade do cloro. (QUADER, 2010)

Uma alternativa para a oxidação parcial ou completa (mineralização) de corantes presentes em efluentes industriais é a utilização de processos oxidativos avançados (POAs). Esse método envolve a geração de espécies radicais altamente reativas, principalmente o radical  $\bullet\text{OH}$ , que podem reagir com uma grande variedade de compostos poluentes promovendo sua total mineralização. Além disso, possibilitam o tratamento de águas contaminadas com baixas concentrações de poluentes. (GAYA; ABDULLAH, 2008)

### *2.2.2 Processos oxidativos avançados (POAs)*

Os POAs surgem como os métodos mais promissores para aplicação em meio aquoso, podendo ser utilizados para a descontaminação de poluentes orgânicos recalcitrantes e/ou não biodegradáveis, além de uma variedade de poluentes emergentes. Embora existam diferentes sistemas reacionais, tais como reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  e radiação em semicondutores, todos os POAs são caracterizados pela produção de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que devido sua alta reatividade são capazes de reagir e transformar grande parte dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. (MALATO et al., 2009)

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. A Tabela 2.2 apresenta os principais tipos de POAs.

O processo homogêneo ocorre em apenas uma fase, onde o radical hidroxila é gerado por meio do ozônio,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou reagente Fenton (mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons ferrosos) combinado ou não com radiação UV. Enquanto que os processos heterogêneos, ocorrem em sistemas na presença de catalisadores sólidos (semicondutores) combinados com a radiação UV ou luz visível (solar ou artificial). (BEZERRA, 2016)

**Tabela. 2.2** Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

<b>Sistema homogêneos</b>	<b>Com radiação</b>
	$\text{O}_3/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	Feixe de elétrons
<b>Sistemas heterogêneos</b>	<b>Sem radiação</b>
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)
<b>Sistemas heterogêneos</b>	<b>Com radiação</b>
	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	<b>Sem radiação</b>
	Eletro-Fenton

Fonte: NASCIMENTO, 2015

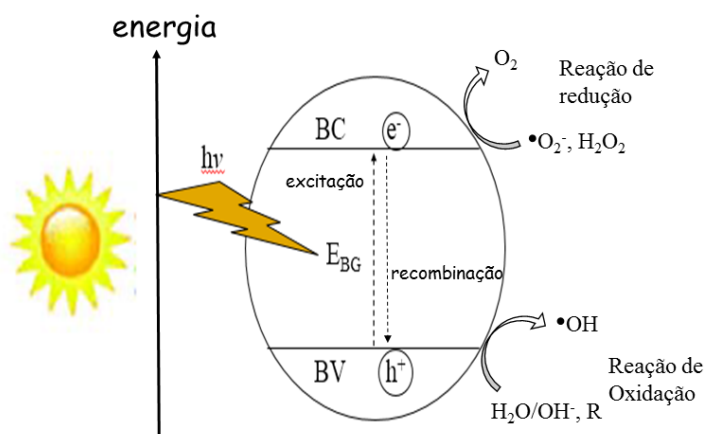
### 2.2.3 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea (FH) ganhou importância na década de setenta devido as aplicações prospectivas na produção sustentável de hidrogênio, relatadas pela primeira vez por Fujishima e Honda em 1972. (FUJISHIMA; HONDA, 1972) Este trabalho teve imensa repercussão e a partir dessa época, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas para o entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo conversão de energia solar.

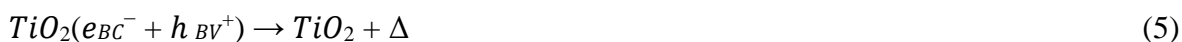
A fotocatálise heterogênea é um processo que inclui uma variedade de reações tais como, síntese orgânica, fotorredução, transferência de hidrogênio, separação da água, remoção

de gás poluente, degradação de poluentes orgânicos, entres outros. O princípio desse método envolve a ativação de um fotocatalisador semiconductor induzida por radiação visível ou radiação UV. Neste processo a geração de radicais depende da energia de radiação incidente, que deve ser maior ou igual ao intervalo de banda proibida ( $E_{bg}$  “band gap”) do semiconductor. De acordo com a teoria de bandas um elétron ( $e^-$ ) é promovido para a banda de condução (BC) deixando uma lacuna de carga positiva ( $h^+$ ) na banda de valência (BV) que pode reagir com  $H_2O$  e/ou  $OH^-$  adsorvidos à superfície do semiconductor e formar radicais  $\bullet OH$  (Figura 2.3). A partir deste mecanismo, água pode ser purificada utilizando um óxido semiconductor sob irradiação ( $h\nu$ ). (CHONG et al., 2010; GAYA; ABDULLAH, 2008; NOGUEIRA; JARDIM, 1998)

**Figura 2.3.** Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um oxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida (*band gap*), incluindo a geração dos sítios oxidativos e redutores que catalisam reações.



Os processos envolvidos neste método podem ser discutidos em termos de reações que ocorrem na interface semiconductor/eletrólito. O par elétron-buraco ( $e^-_{bc}/h^+_{bv}$ ) formado pela excitação eletrônica, pode oxidar e/ou reduzir diversos compostos nocivos ou interagir com o meio por diferentes vias reacionais para promover a remoção direta do poluente. Além de reações de oxidação e redução (eq 2-4) que ocorre na superfície do semiconductor, p. ex.  $TiO_2$ , pode haver a recombinação do par elétron/buraco, o qual resulta na liberação de calor (eq 5). Esse processo de recombinação de cargas é o principal fator limitante da eficiência total da FH. (CHONG et al., 2010; PADRÃO, 2016)



#### 2.2.4. Princípios dos processos fotoeletroquímicos

A eficiência dos processos fotocatalíticos está estritamente relacionada com a quantidade de espécies reativas que são geradas e reagem com os poluentes alvo. Ambos estes aspectos são influenciados por vários fatores, alguns deles afetando a fotoativação do fotocatalisador e outros o desenvolvimento de reações radicalares em cadeia. (CHONG et al., 2010) O principal fator limitante do processo de fotodegradação de poluentes consiste na recombinação das cargas fotogeradas.

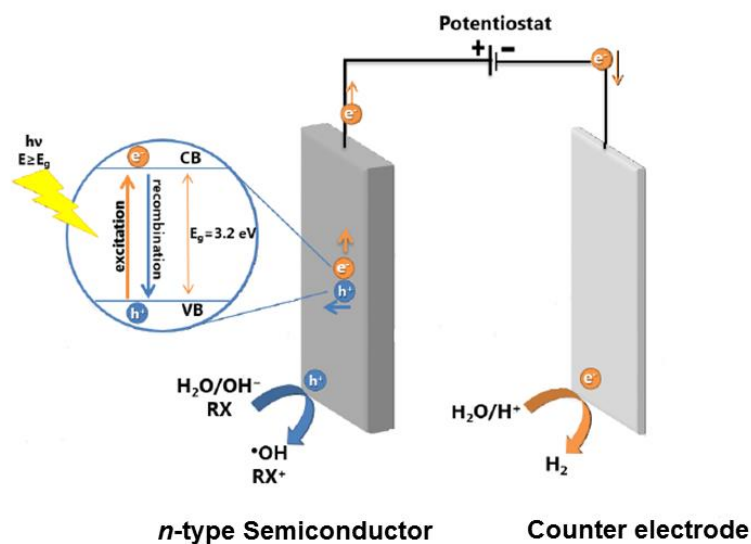
O processo de recombinação do par elétron-buraco fotogerado pode acontecer no interior do semicondutor (*bulk*) ou na superfície, devido ao fato das reações superficiais não serem instantâneas. Os portadores fotogerados apresentam um tempo de recombinação da ordem de nanossegundos, enquanto que o tempo de interação química do semicondutor com os poluentes adsorvidos está na faixa de  $10^{-8}$  a  $10^{-3}$  segundos. Assim, a velocidade desse processo de recombinação de cargas limita a eficiência fotocatalítica. (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; ZHOU et al., 2011)

Em geral, os fotocatalisadores podem ser utilizados na forma de partículas coloidais suspensas no meio reacional ou imobilizado em diferentes substratos. Nos sistemas em suspensão, o fotocatalisador disperso apresenta uma grande área de superfície em contato direto com o meio reacional e, portanto, uma excelente transferência de massa. No entanto, o uso de fotocatalisadores em suspensão apresenta desvantagens em relação ao processo de recuperação do fotocatalisador do meio reacional e elevada taxa de recombinação dos portadores de carga. Esses problemas podem ser superados pela imobilização do fotocatalisador sobre um substrato condutor, permitindo o controle da atividade fotocatalítica sob aplicação de um potencial externo, o que torna o sistema eletroquimicamente assistido, minimizando a recombinação de cargas fotogeradas. (OLIVEIRA, et al., 2010; ZLAMAL et al., 2007)

Na configuração de fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE) o semicondutor é utilizado como fotoanodo em uma célula foto-eletroquímica (“*Photoelectrochemical cell*”, PEC) frente a um contra-eletrodo de Pt. Nessa configuração, o

potencial aplicado conduz o escoamento dos elétrons foto gerados em direção a um circuito externo, enquanto que os buracos são transferidos para a superfície do fotocatalisador (Figura 2.4). Dessa forma, além da diminuição do processo de recombinação de cargas, ocorre a formação de um gradiente de concentração que contribui para o transporte das espécies em solução até a superfície do fotocatalisador, o que resulta no aumento da eficiência de degradação dos poluentes orgânicos. (OLIVEIRA, 2012; GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017; GEORGIEVA et al., 2011)

**Figura 2.4**– Esquema ilustrativo do mecanismo de separação de carga na superfície de um semiconductor do tipo-*n* como fotoanodo e um eletrodo de platina como contra-eleto do em uma PEC sob irradiação.



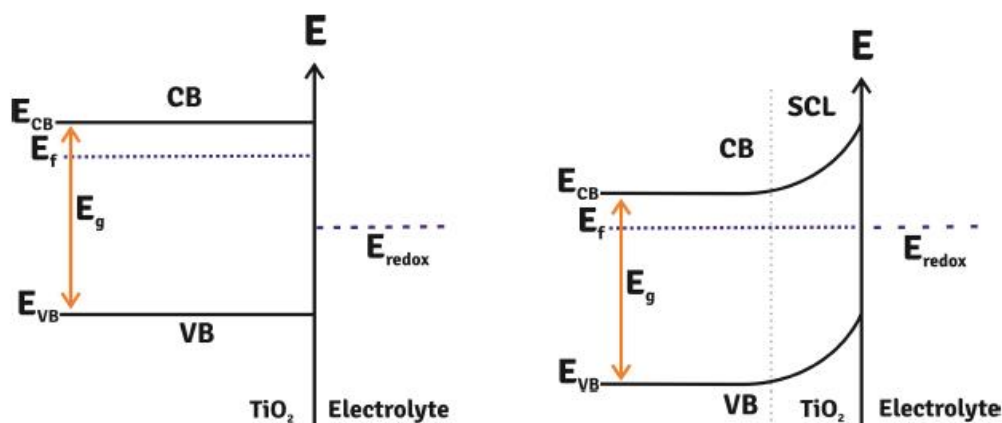
Fonte: Adaptado de BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014

A compreensão dos processos interfaciais de transferência de carga, que ocorre quando o semicondutor entra em contato com uma solução eletrolítica, é de fundamental importância para o entendimento da fotoeletroquímica de semicondutores e, portanto, serão discutidos a seguir.

Em princípio, quando um semicondutor é imerso em um eletrólito redox na ausência de luz, o equilíbrio termodinâmico em ambos os lados da interface deve ser estabelecido. Isto é, o potencial eletroquímico do eletrólito ( $E_{redox}$ ) é ajustado ao nível de Fermi ( $E_F$ ) do semicondutor. No caso de um semicondutor do tipo-*n*, o  $E_F$  tem energia potencial maior que  $E_{redox}$  da solução (Fig. 2.5.a). Portanto, para alcançar o equilíbrio, os elétrons do semicondutor fluem para a solução aquosa até que o potencial eletroquímico entre semicondutor e solução seja equivalente. Para manter a neutralidade de carga, após o equilíbrio ser alcançado, uma camada positiva de

carga espacial, também chamada de “camada de depleção”, desenvolve-se no interior do semicondutor (*bulk*), uma vez que a região de superfície do semicondutor está esgotada de seus portadores majoritários (elétrons). Esta diferença de carga gera um potencial  $V_{sc}$  e conseqüentemente um encurvamento das bandas para cima, denominado de *band bending* (Figura 2.5.b). (BERANEK, 2012; LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; NATARAJAN; OSKAM; SEARSON, 1998)

**Figura 2.5.** Modelo representativo do diagrama de bandas de um semicondutor do tipo-*n* (a) antes do contato com o eletrólito, e (b) depois do contato com a solução na ausência de irradiação.



Fonte: BESSEGATO et al., 2014

Sob condições de irradiação e circuito aberto, ocorre a geração do par  $e^-_{bc}/h^+_{bv}$  e um desvio da distribuição de carga no equilíbrio, isso significa uma redução do excesso de cargas positiva e negativa na camada de carga espacial e no eletrólito respectivamente. Nessa condição, a curvatura das bandas do semicondutor diminui e um fotopotencial ( $E_{ph}$ ) é formado devido a diferença de potencial entre o  $E_{redox}$  da espécie em solução e o  $E_F$  do semicondutor. (MEMMING, 1980)

Quando o circuito é fechado, para semicondutores do tipo-*n*, os buracos foto gerados são transportados para a superfície do semicondutor através do campo elétrico formado, enquanto os elétrons são coletados pelo contra-eletrodo e migram através do circuito externo. Em condições ideais, os buracos reagem na interface com o eletrólito, oxidando os doadores de elétrons do sistema redox o que promovendo a geração de uma fotocorrente anódica. (HAGFELDT; GRAETZEL, 1995; OLIVEIRA, 2012)

Muitos óxidos metálicos semicondutores têm sido estudados como materiais fotocatalisadores com o objetivo de obter fotoanodos eficientes, altamente estáveis e com capacidade de absorver maior energia do espectro solar para a fotoexcitação dos portadores de carga. A possibilidade de ativação de semicondutores a partir de luz solar é um dos aspectos mais importantes da fotocatalise heterogênea, uma vez que a luz solar é uma fonte de energia sustentável, o que torna o processo de fotodegradação de poluentes economicamente viável, principalmente para aplicações em larga escala em fase aquosa. (BORGES et al., 2016)

O  $\text{CuWO}_4$  é um semicondutor ternário que tem atraído interesse crescente para aplicações em processos fotocatalíticos por apresentar grande estabilidade química e alta eficiência devido sua absorção de luz na região do visível ( $E_{bg} \sim 2.2$  eV)

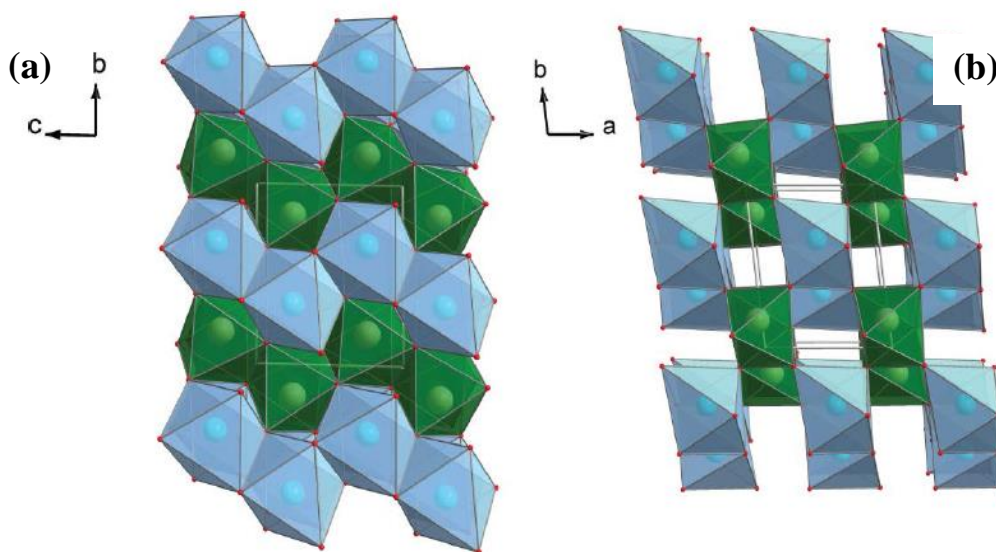
## 2.3. Tungstato de Cobre ( $\text{CuWO}_4$ )

### 2.3.1 Estrutura cristalina

O  $\text{CuWO}_4$  pertence a série das *Wolframitas*, o qual se cristaliza em uma estrutura do tipo triclínica com grupo espacial ( $P\bar{1}$ ), grupo pontual de simetria ( $C_i$ ) e duas fórmulas moleculares por unidade de célula ( $Z=2$ ). (SOUZA et al., 2014) Em geral, os metais de tungstatos do tipo *Wolframita* ( $\text{AWO}_4$ , A= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) cristalizam com estrutura monoclínica. No entanto,  $\text{CuWO}_4$  é uma exceção, uma vez que, este óxido apresenta distorções Jahn-Teller nos clusters  $[\text{CuO}_6]$ , causando uma transição de simetria do cristal de monoclínico para triclínico. Na estrutura do  $\text{CuWO}_4$  cada átomo do metal é cercado por seis átomos de oxigênio formando clusters octaédricos com um empacotamento aproximadamente hexagonal e cátions ocupando metade dos sítios octaédricos. A rede cristalina Cu e W formam sequencias alternadas de camadas entre átomos de oxigênio; as cadeias em ziguezague são formadas por compartilhamento de bordas contendo cátions semelhantes (Figura 2.6). (KHYZHUN et al., 2005; KIHNBORG; GEBERT, 1970; RUIZ-FUERTES et al., 2010)



**Figura 2.6.** (a) Estrutura cristalina de  $\text{CuWO}_4$ , representada ao longo do eixo c (b) e do eixo b (c).



Fonte: YOUREY, 2014

### 2.3.2 Propriedades eletrônicas

A estrutura eletrônica desse material semiconductor tem sido estudada através de primeiro princípio e cálculos DFT por diferentes autores. Khyzhun et al. (2009) relataram que a banda de valência de  $\text{CuWO}_4$  possui o orbital atômico  $\text{O}_{2p}$  como principal constituinte, enquanto que a banda de condução é formada pelos orbitais  $\text{W}_{5d}$ . Além disso, este estudo também propôs que os estados de  $\text{Cu}_{3d}$  e  $\text{W}_{5d}$  contribuem para o máximo e mínimo da banda de valência de  $\text{CuWO}_4$ , respectivamente.

Esse material apresenta uma menor  $E_{bg}$  em comparação com óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), amplamente estudado, devido a hibridização dos orbitais atômicos  $\text{Cu}_{3d}$  e  $\text{O}_{2p}$  que compõem a banda de valência. (GAO; ZANDI; HAMANN, 2016) Estudos recentes têm reportado que  $\text{CuWO}_4$  apresenta  $E_{bg}$  com transição eletrônica indireta com valores na faixa de 2,2 a 2,4 eV; como resultado, esse material absorve em grande parte espectro visível, o que o torna um promissor material para aplicações fotocatalíticas em PEC com uma alta eficiência de conversão fotoquímica. (BOHRA; SMITH, 2015; HU, et al., 2016; GAILLARD et al., 2013)

As propriedades fotoeletroquímicas de  $\text{CuWO}_4$  foram estudadas pela primeira vez em 1984 por Doumerc et al. (1989) quando  $\text{CuWO}_4$  nanocristalino foi relatado como sendo fotoeletroquimicamente ativo em eletrólito ácido. Nos últimos anos esse óxido tem sido investigado por diversos grupos de pesquisa para aplicações em processos fotocatalíticas devido

sua habilidade em absorver luz visível em  $\lambda > 500$  nm, baixa toxicidade e excelente estabilidade contra fotocorrosão. (SHEKOFTEH-GOHARI; HABIBI-YANGJEH, 2016; HU et al., 2016)

### 2.3.3 Atividade fotocatalítica de $\text{CuWO}_4$

A literatura tem relatado a aplicação de eletrodo de filme de  $\text{CuWO}_4$  em diversos processos fotocatalíticos, entre os quais a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, (CHEN; LENG; XU, 2014; XIONG; CHEN; XU, 2015) quebra da molécula da água assistida por luz solar e/ou visível (TANG et al., 2016; VALENTI et al., 2015) e fotoanodo para oxidação da água sob aplicação de potencial. (HILL; CHOI, 2013; YOUREY, JOSEPH et al., 2013)

De maneira geral, os artigos relatam o uso do  $\text{CuWO}_4$  na forma de partículas em suspensão. No entanto, a eficiência do uso de fotocatalisadores suspensos no meio reacional pode ser limitada devido a iluminação uniforme ao longo da suspensão, uma vez que grande parte da luz pode ser absorvida pelas partículas mais externas evitando que as partículas mais internas sejam irradiadas. Além disso, fotocatalisadores dispersos apresentam maior dificuldade de recuperação do meio reacional. (BALASUBRAMANIAN et al., 2004; LUENLOI et al., 2011)

Recentemente Limin et al (2016), investigaram suspensões aquosas de microesferas ocas de  $\text{CuWO}_4$  na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno em meio aquoso. No sistema fotocatalítico ocorreu a decomposição de aproximadamente 78% de azul de metileno após irradiação durante 80 min, utilizando suspensão com 40 mg de  $\text{CuWO}_4$  sob irradiação visível. Os autores mostraram ainda que  $\text{CuWO}_4$  exibiu propriedades fotocatalíticas superior em comparação com  $\text{TiO}_2$  comercial (Degussa-P25) sob irradiação de luz visível.

A utilização de óxidos semicondutores na forma de filmes suportados em substrato apresentam vantagens que incluem, a maior facilidade de separação do fotocatalisador do meio reacional e eficiente irradiação das partículas, uma vez que os filmes podem ser facilmente movidos para uma posição em que a foto-iluminação é alcançada. Outra vantagem da utilização de filmes semicondutores é a estrutura porosa, que permite interação prolongada do eletrólito com a espécie a ser oxidada e uma alta fotoatividade devido as propriedades de transporte de carga rápida. (BAK et al., 2002; KONTOS et al., 2008; VINODGOPAL; KAMAT, 1995)

Com o objetivo de melhorar a eficiência fotocatalítica do  $\text{CuWO}_4$ , vários grupos têm investigado as propriedades fotoeletroquímicas de filmes finos desse material por diferentes

técnicas de deposição, incluindo: eletrodeposição, (YOUREY; BARTLETT, 2011) spin coating, (CHANG, et al., 2011) deposição por reação cosputtering, (CHEN, et al., 2010) síntese hidrotérmica (TANG et al., 2016) e deposição de camada atômica. (GAO et al., 2016) A utilização de filmes imobilizados em processos fotocatalíticos possibilita a aplicação de um potencial externo, o que minimiza a recombinação do par elétron-buracos fotogerados, resultando em uma maior eficiência para degradação de poluentes.(OLIVEIRA, et al., 2010)

A literatura apresenta alguns estudos relatando as propriedades fotoeletroquímicas de eletrodo de filmes de  $\text{CuWO}_4$  em PEC para obtenção de energia limpa, ou seja, geração de hidrogênio e oxigênio pela quebra da molécula da água. (GUO et al., 2016; MARTÍNEZ-GARCÍA et al., 2013; PYPER; YOUREY; BARTLETT, 2013) Joseph et al (2013), apresentaram filmes de  $\text{CuWO}_4$  preparados pelo método de deposição *spin-casting* com um precursor do tipo sol-gel. Os filmes resultaram em uma espessura de 200 nm e produziram uma fotocorrente de  $0,15 \text{ mA/cm}^2$  no potencial termodinâmico para oxidação da água em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de tampão fosfato de potássio, pH 7,0, sob irradiação solar simulada. Os fotoanodos de  $\text{CuWO}_4$  mostraram melhor estabilidade em pH mais baixo e eficiência faradaica para produção de  $\text{O}_2$  de 87%, 79% e 100% em pH 3, 5 e 7, respectivamente.

Resultados interessantes também foram obtidos por Zang et al (2015), com um aumento da densidade de fotocorrente de  $\text{CuWO}_4$  pela incorporação de nanofios de Ag na matriz do semicondutor, o que aumenta a condutividade de  $\text{CuWO}_4$ . O fotocatalisador modificado apresentou densidade de corrente máxima de  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  em  $1,23 \text{ V vs. ENH}$  (pH 9,0). Os resultados mostraram boa estabilidade utilizando amostras de 750 nm de espessura em proporção  $m_{\text{CuWO}_4}/m_{\text{Ag}}$  0,5 % e uma eficiência faradaica de 31%, obtida sob aplicação de potencial de  $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ .

O efeito do potencial aplicado sobre a decomposição fotocatalítica de poluentes orgânicos, tem sido reportado para diferentes óxidos semicondutores. (FLORÊNCIO et al., 2016; KÖRBAHTI; TURAN, 2016b; UMUKORO et al., 2017) No entanto, não foram encontrados trabalhos relatados na literatura sobre a atividade fotocatalítica de filmes de  $\text{CuWO}_4$ , conduzidos sob aplicação de um potencial para degradação de poluentes orgânicos.

## **Capítulo 3 – Objetivos**

O objetivo geral desse trabalho consiste em investigar o preparo e caracterização de filme poroso de  $\text{CuWO}_4$  e avaliar sua aplicação como fotoanodo no tratamento de solução aquosa contendo o corante Rodamina B por fotocatalise heterogênea (FH) e FH eletroquimicamente assistida (FHE).

Os objetivos específicos incluem:

- (i) Sintetizar óxido de tungstato de cobre ( $\text{CuWO}_4$ ) pelo método de co-precipitação/hidrotermal;
- (ii) Preparar filmes nanoestruturados de  $\text{CuWO}_4$  depositados em substrato condutor;
- (iii) Investigar as propriedades morfológicas, ópticas e estrutural do eletrodo poroso;
- (iv) Estudar as propriedades fotoeletroquímicas do filme, sob radiação policromática e na ausência de irradiação;
- (v) Investigar o desempenho fotoeletrocatalítico do filme poroso de  $\text{CuWO}_4$  para a degradação do corante Rodamina B nas configurações de FH e FHE;

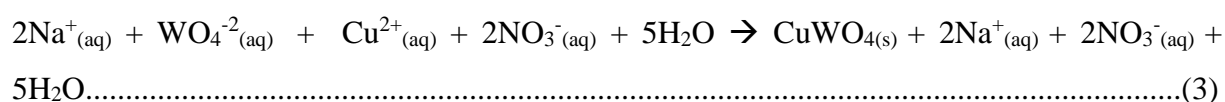
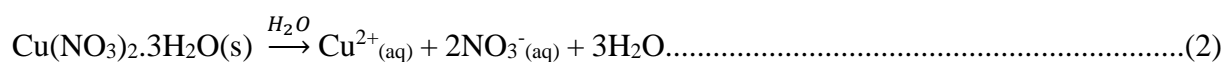
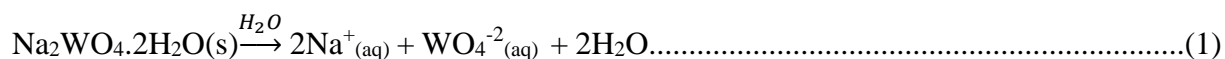
## **Capítulo 4 – Parte Experimental**

## 4.1 Procedimento Experimental

### 4.1.1 Síntese de $\text{CuWO}_4$ pelo método de co-precipitação

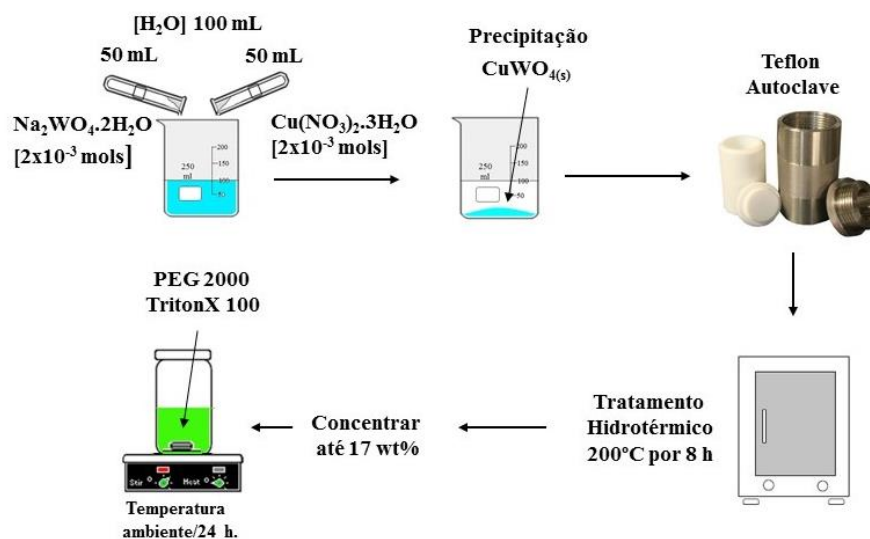
Os reagentes utilizados como precursores para a síntese de  $\text{CuWO}_4$  foram nitrato de cobre trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 99%, Sigma Aldrich) e tungstato de sódio dihidratado ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 99%, Sigma Aldrich).

Este método de síntese possibilita a formação inicial de  $\text{CuWO}_4$  em estado amorfo pela precipitação à temperatura ambiente. Os precursores foram estequiometricamente pesados na proporção de 1:1, ou seja, foram utilizados 2mmols de tungstato de sódio (0,666g) e nitrato de cobre (0,488g) e solubilizados separadamente em água ultrapura (MilliQ), utilizando tubos Falcon de 50 mL. Estas duas soluções foram transferidas para um Becker de 250 mL e transferida para o banho de ultrasson durante 10 min. Em seguida, os nanocristais amorfos de cor verde em suspensão foram decantados por dois dias. As reações químicas de precipitação dos cristais de  $\text{CuWO}_4$  são descritas pelas equações abaixo:



Após a reação, a suspensão resultante foi centrifugada e lavada sucessivamente com água deionizada para a remoção dos íons  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Na}^+$ . A suspensão resultante foi dissolvida em 30 mL de água deionizada e colocada em autoclave de aço inox, com recipiente interno de Teflon. Este sistema foi mantido a  $(200 \pm 5)^\circ\text{C}$  por um período de 8 h. Após resfriamento do sistema a temperatura ambiente, a suspensão coloidal foi concentrada até aproximadamente 17% em rotaevaporador. Em seguida, adicionou-se polietilenoglicol (PEG, 20000; 0,162g) e Triton X 100 (0,1 mL) na proporção de 40% em peso em relação massa do óxido e agitou-se durante 24 h à temperatura ambiente. O procedimento experimental para a síntese de  $\text{CuWO}_4$  por co-precipitação/hidrotermal em solução, está ilustrado no esquema da Figura 4.1

**Figura 4.1.** Representação esquemática do processo de síntese de  $\text{CuWO}_4$  por reação de coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmal.



Fonte: Autor (2017)

#### 4.1.2 Preparação do eletrodo poroso de $\text{CuWO}_4$

A suspensão contendo o óxido semicondutor foi utilizada para deposição do filme poroso de  $\text{CuWO}_4$  sobre vidro condutor transparente de óxido de estanho dopado com fluoreto, vidro-FTO (FTO, TCO227, Aldrich,  $\sim 7\Omega/\text{sq}$ ). O vidro-FTO foi previamente limpo em ultrassom com detergente neutro, água destilada e álcool isopropílico em etapas sucessivas durante 15 min. Para a preparação do filme de  $\text{CuWO}_4$ , uma pequena alíquota de suspensão foi espalhada sobre o substrato condutor com o auxílio de um bastão de vidro (método "Doctor-Blade"), utilizando fita adesiva para definir a área geométrica ( $1,0\text{ cm}^2$ ) e espessura do filme. O Filme de  $\text{CuWO}_4$  foi preparado com uma e duas camadas de deposição. Após secagem e remoção da fita adesiva, os eletrodos foram submetidos a tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 minutos em forno mufla, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Este tratamento térmico teve como objetivo a eliminação dos resíduos de surfactante (PEG 20000 e Triton-X 100), além de estabelecer o contato elétrico entre as partículas do filme e o substrato, resultando numa superfície porosa de partículas interligadas. (BARBÉ et al., 1997)



## 4.2 Caracterizações do filme de CuWO<sub>4</sub>

### 4.2.1 Caracterização morfológico-estrutural do filme de CuWO<sub>4</sub>

A nanoestrutura e espessura do filme foi examinada por observação de superfície e corte transversal do eletrodo de CuWO<sub>4</sub>, usando microscopia eletrônica de varredura com emissão por efeito de campo (MEV-FEG) com o equipamento Carl Zeiss, modelo supra-35VP (Alemanha), operado a 2 kV. Essas medidas foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Os padrões de difração de raios X (DRX) do filme de CuWO<sub>4</sub> foram obtidos por um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm), ângulo de difração  $2\theta$  variando de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  e passo de varredura de  $1^\circ/\text{min}$ . As medições de espectroscopia de Micro-Raman foram registradas usando um equipamento Bruker Senterra, operando na região espectral de 50 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . O filme de CuWO<sub>4</sub> foi analisado utilizando um laser de 532 nm com uma potência de saída máxima de 5 mW.

### 4.2.2 Estimativa da energia de Band Gap ( $E_{bg}$ )

A investigação das propriedades ópticas do filme de CuWO<sub>4</sub> foi realizada por medidas de espectroscopia de UV-Vis. O valor da  $E_{bg}$  óptico foi calculado utilizando o método Tauc a partir de medidas de transmitância utilizando um espectrofotômetro Shimadzu (Modelo UV-2600) e vidro FTO como referência.

### 4.2.3 Propriedades fotoeletroquímicas

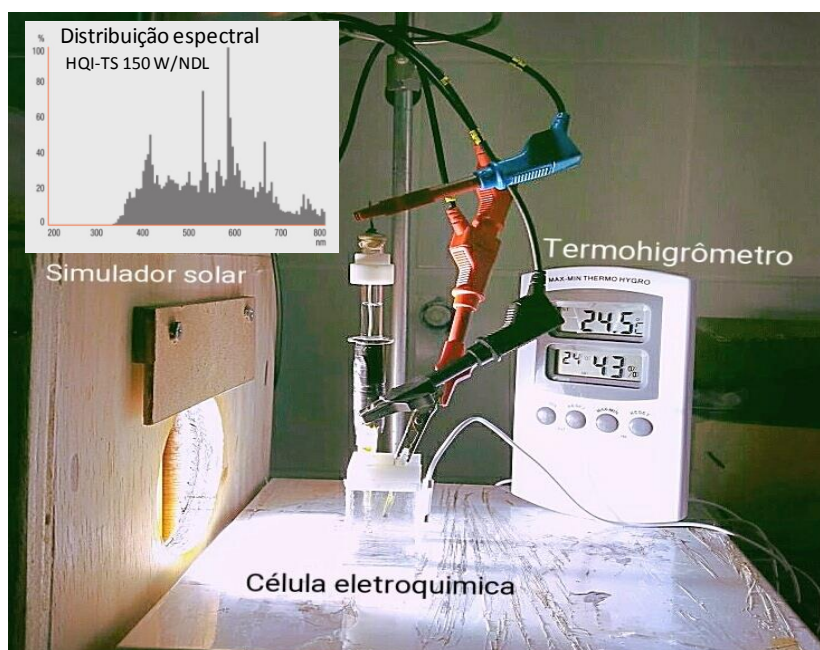
As propriedades fotoeletroquímicas foram investigadas utilizando uma célula eletroquímica montada com janela de vidro (100% de transmitância para irradiação com  $\lambda > 360$  nm) com capacidade para 15 mL. As medidas foram realizadas com um sistema de três eletrodos e investigada em soluções aquosas contendo sulfato de sódio  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 99%, Sigma Aldrich) (pH  $\sim 5,6$ ), como eletrólito suporte. O filme de CuWO<sub>4</sub> foi utilizado como foto-anodo (com área ca.  $1,0\text{ cm}^2$ ). Como eletrodo de referência e contra-eletrodo foram utilizados um fio de Pt e eletrodo de Ag/AgCl (colocado em capilar de Luggin), respectivamente. Somente para fins de comparação, o potencial registrado usando o eletrodo

de referência Ag/AgCl foi ajustado para eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), de acordo com a equação (1): (YOUREY; BARTLETT, 2011)

$$E (\text{vs. ERH}) = E (\text{vs. Ag / AgCl}) + 0,0591 \text{ V} \times \text{pH} + 0,199 \text{ V} \quad (4)$$

Para a realização dos estudos eletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato, modelo PGSTAT302N da Metrohm e software NOVA 1.7 para aquisição de dados. Os estudos foram realizados na ausência de irradiação e sob irradiação policromática. A irradiação foi fornecida por um simulador solar montado com uma lâmpada de vapor metálico (HQITS NDL 150 W) e seu respectivo reator (figura 4.2). A inserção da Figura 4.2 mostra a distribuição espectral da lâmpada utilizada para os estudos sob irradiação. (OSRAM, 2017).

**Figura. 4.2.** Imagem do sistema utilizada nos experimentos eletroquímicos que inclui o simulador solar fixado em uma caixa de madeira, célula eletroquímica e o termohigrômetro. Inserção: distribuição espectral da lâmpada de vapor metálico utilizada nas medidas sob irradiação.



As caracterizações fotoeletroquímicas do filme de  $\text{CuWO}_4$  foram realizadas por medidas de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear. Para a avaliação do efeito do pH na variação de corrente gerada pelo eletrodo foram realizados estudos de cronoamperometria em diferentes condições de pH, utilizando solução tampão Britton-Robison

(BR). Este tampão foi preparado por mistura de ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico a  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  com o pH ajustado por adição de solução de NaOH a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### *4.2.4 Investigação da atividade dos eletrodos de $\text{CuWO}_4$ na degradação da Rodamina B*

O eletrodo de  $\text{CuWO}_4$  foi utilizado na fotodegradação do corante Rodamina B (95%, Sigma–Aldrich), em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Nos estudos realizados utilizou-se célula eletroquímica com capacidade de 15 mL de solução, fotoeletrodo com área geométrica de  $1,0 \text{ cm}^2$  e contra eletrodo (CE) de Pt. Os estudos foram realizados com 10 mL de solução contendo RhB ( $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ) a  $\text{pH} = 5.7$  sob irradiação com simulador solar a  $(24 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  nas configurações de FH e FHE. Na configuração de FH, o fotoeletrodo de  $\text{CuWO}_4$  foi irradiado sob aplicação de potencial nulo e mediu-se a corrente em condição de curto-circuito. A configuração FHE foi estudada por aplicação de um potencial externo de 0,7 V frente um contra eletrodo de Pt. A fotodegradação foi quantificada por monitoramento da concentração de RhB no máximo de absorção (553 nm) por medidas de absorbância do UV-Vis obtidos com um espectrofotômetro Shimadzu (Modelo UV-2600).

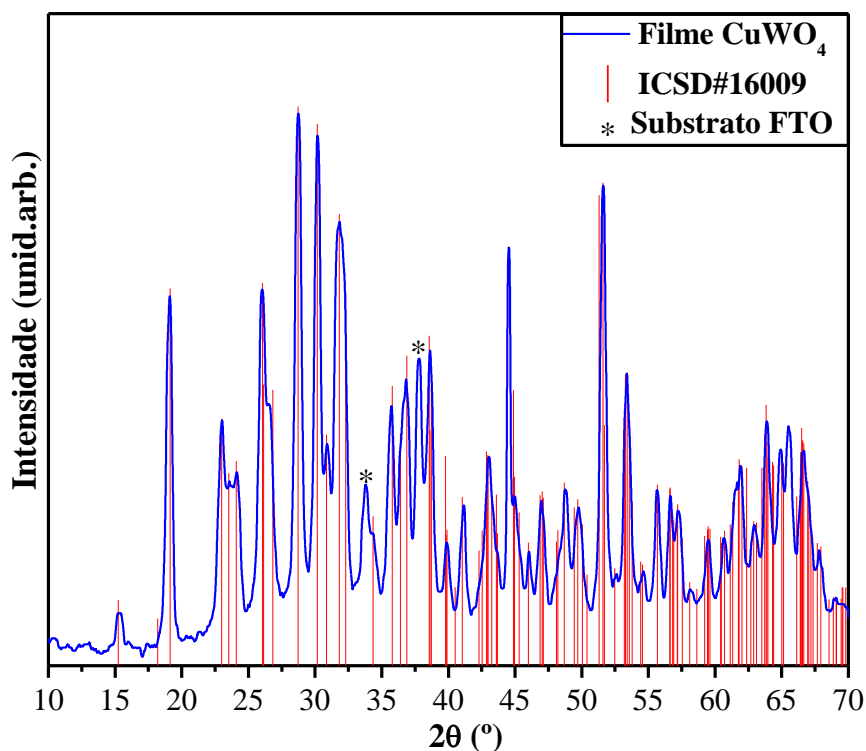
## **Capítulo 5 – Resultados e Discussão**

## 5.1 Caracterização estrutural do filme de $\text{CuWO}_4$

### 5.1.1 Difração de raios X e refinamento Rietveld

A Figura 5.1 ilustra o padrão de DRX do filme de  $\text{CuWO}_4$  tratado termicamente a  $500^\circ\text{C}$  por 30 min. Os planos de difração de raios-X foram utilizados para verificar a organização estrutural ou periodicidade a longo alcance do filme de  $\text{CuWO}_4$ .

**Figura 5.1.** Difratoformas de raios X obtidos para o filme de  $\text{CuWO}_4$  tratado termicamente a  $500^\circ\text{C}$  por 30 min. Os planos em asterisco (\*) são picos associados ao substrato FTO. As linhas verticais representam a posição e intensidade relativa da fase pura de  $\text{CuWO}_4$  de acordo com a base de dados ICSD N° 16009.



Pode-se observar através da Figura 5.1 que o padrão de DRX está em boa concordância com a ficha cristalográfica em linhas verticais (ICSD N°. 16009), indicando que o filme de  $\text{CuWO}_4$  é monofásico com estrutura triclinica e alta periodicidade. (CAVALCANTE et al., 2012) Os picos de difração em asterisco (\*) corresponde a fase cristalina relacionada com substrato FTO. (CHANG, et al., 2011). Para confirmar se a estrutura do filme de  $\text{CuWO}_4$  é triclinica foi realizado um refinamento estrutural pelo método de Rietveld. (RIETVELD, 1969)

Os parâmetros de rede, volume de célula unitária e posições atômicas foram calculados utilizando o programa ReXPD, versão 0.8.0 para Windows 10-64bits. (BORTOLOTTI; LUTTEROTTI; LONARDELLI, 2009) Estes dados obtidos por refinamento Rietveld são mostrados na Tabela 5.1

**Tabela 5.1** Parâmetros de rede, volume de célula unitária, coordenadas atômicas e sítio ocupacional obtido por dados de refinamento Rietveld para o filme de  $\text{CuWO}_4$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 30 min.

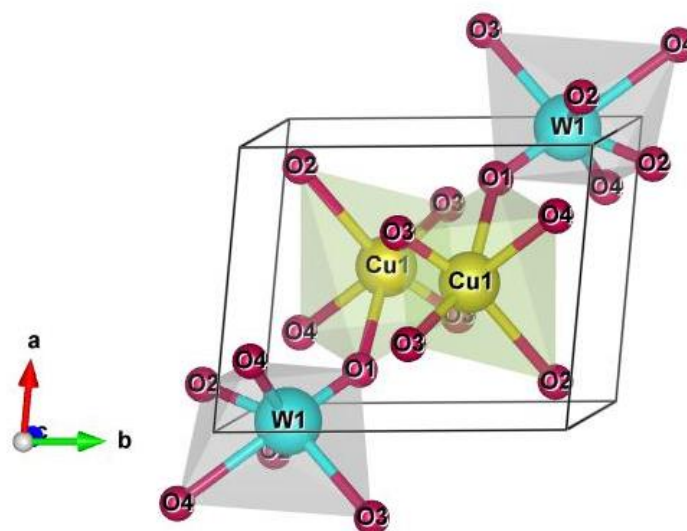
Átomos	Sítios atômicos	Sítio	X	Y	Z
Cu1	2i	1	0.496292	0.653965	0.242942
W1	2i	1	0.012582	0.174954	0.251821
O1	2i	1	0.170118	0.337789	0.455181
O2	2i	1	0.125458	0.899374	0.42898
O3	2i	1	0.684348	0.455443	0.116248
O4	2i	1	0.741849	0.902689	0.092856

$a = 4.79489 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.95239 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.97357 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.62728^\circ$ ,  $\beta = 92.49648^\circ$ ,  $\gamma = 82.78429^\circ$ ,  $V = 140.655 \text{ \AA}^3$ ,  $R_p = 16.8976 (\%)$ ,  $R_{exp} = 6.9410 (\%)$ ,  $R_{wp} = 24.7091 (\%)$ ,  $Gof = 3.55$ .

Os dados de refinamento estrutural (Tabela 5.1) indicam que o filme de  $\text{CuWO}_4$  têm uma estrutura triclínica com grupo espacial ( $P\bar{1}$ ), grupo pontual ( $C_i$ ) e duas unidades de fórmula molecular por célula unitária ( $Z = 2$ ). Além disso, os resultados obtidos mostraram que há variações nas posições atômicas relacionadas aos átomos de oxigênio, enquanto que os átomos de cobre e tungstênio têm suas posições atômicas fixadas devido a átomos de metais pesados. Estes resultados indicam a existência de distorções octaédricas ou efeito JahnTeller, nos clusters  $[\text{CuO}_6]$  e  $[\text{WO}_6]$  de  $\text{CuWO}_4$  devido ao aumento da distância de ligação Cu-O. (RUIZ-FUERTES et al., 2012; KIHNBORG; GEBERT, 1970)

Uma representação esquemática para a célula unitária triclínica de  $\text{CuWO}_4$  modelada a partir de dados de refinamento Rietveld está ilustrado na Fig. 5.2. Esta célula unitária foi modelada através do programa *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA; versão 3.3.8) para Windows 10, (MOMMA; IZUMI, 2011) utilizando parâmetros de rede e posições atômicas obtidos a partir dos dados de refinamento Rietveld da Tabela 1. De acordo com a Fig. 5.2, átomos de tungstênio (W) e cobre (Cu) são coordenados a seis átomos de oxigênio (O) formando os aglomerados octaédricos de  $[\text{CuO}_6]$  e  $[\text{WO}_6]$  que possuem 6 vértices, 8 faces e 12 arestas. Além disso, o modelo descreve que as ligações, entre átomos de O–Cu–O e O–W–O, são projetadas para fora da célula unitária.

**Figura 5.2.** Representação esquemática da célula unitária triclinica do  $\text{CuWO}_4$  sintetizado.



### 5.1.2 Análise espectroscopia Micro-Raman

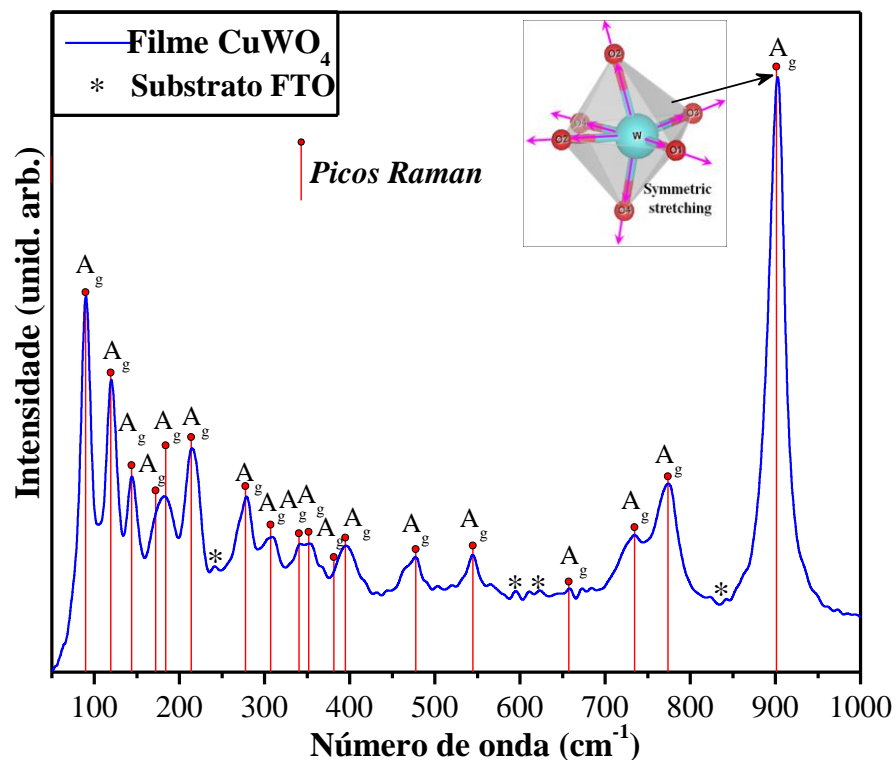
A análise de espectroscopia micro-raman foi realizada com o intuito de fornecer informações sobre o grau de ordem ou desordem estrutural a curto alcance do filme de  $\text{CuWO}_4$ . A figura 5.3 mostra os espectros de micro-raman no intervalo de  $50\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  do eletrodo de  $\text{CuWO}_4$  tratado termicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min.

Cálculos relacionados à teoria de grupo sugerem a presença de 36 diferentes modos vibrações (Raman e infravermelho) para tungstatos com estrutura triclinica, conforme indicado na Equação (2):

$$\Gamma_{(\text{Raman}+\text{Infravermelho})} = 18A_g + 18A_u \dots \dots \dots (5)$$

Onde,  $A_g$  são modos vibracionais ativo no Raman, e  $A_u$  são modos vibracionais ativos no infravermelho. Portanto, 18 modos vibracionais ativos no Raman são esperados para os cristais de  $\text{CuWO}_4$ . De acordo com a literatura, (BASIEV et al., 2000) dois tipos de modos vibracionais são observados no espectro Raman de tungstatos: modos externos e internos. Os modos externos estão relacionados a fônons que vibram na rede do sólido e que correspondem ao movimento dos clusters octaédricos distorcidos  $[\text{CuO}_6]$  com simetria ( $O_h$ ) e unidade de célula rígida. Os modos vibracionais internos estão relacionados com a vibração do clusters octaédricos distorcidos  $[\text{WO}_6]$  na estrutura.

**Figura. 5.3.** Espectro Micro-Raman para o filme de  $\text{CuWO}_4$  tratado termicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. As barras verticais representam as posições e intensidades relativas dos modos ativos Raman, respectivamente.



Como pode ser visto na Fig. 5.3, foram identificados todos os 18 modos ativos Raman de  $\text{CuWO}_4$  relacionados à estrutura triclinica. Além disso, observou-se a formação de pequenas bandas situadas a 240, 593, 618 e 841  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas ao substrato FTO (bandas em asterisco\*). O modo interno vibracional Raman ( $A_g$ ) em cerca de 900  $\text{cm}^{-1}$ , intenso e agudo, indica que o filme de  $\text{CuWO}_4$  é estruturalmente ordenado a curto alcance com uma forte interação relacionada com a distorção octaédrica do cluster  $[\text{WO}_6]$  atribuído ao estiramento simétrico das ligações (O-W-O) (ver inserção na Fig. 5.3). Os resultados Raman estão em boa concordância com o DRX e reforçam que o filme de  $\text{CuWO}_4$  é formado por uma estrutura triclinica organizada.



## 5.2 Estimativa da energia de *band gap* e propriedades morfológicas do eletrodo de CuWO<sub>4</sub>

### 5.2.1 Energia de *band gap*

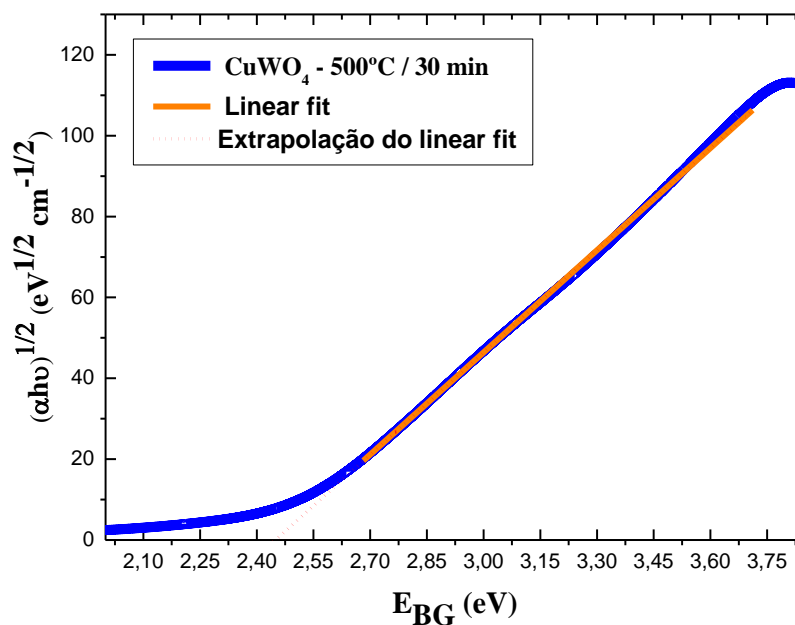
A energia de *band gap* óptica ( $E_{bg}$ ) de filme de CuWO<sub>4</sub> foi estimada pelo método Tauc, assumindo transição óptica indireta de acordo com a equação (3): (TAUC, 1968; KWONG; SAVVIDES; SORRELL, 2012)

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_{BG}) \quad (6)$$

Onde,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $C$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_{BG}$  é a energia de *band gap* óptico e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptica do filme.

A figura 5.4 ilustra gráfico Tauc gerado a partir do espectro de transmitância para o filme de CuWO<sub>4</sub> após tratamento térmico em 500 °C para estimativa do valor da  $E_{BG}$ .

**Figura 5.4.** Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton do filme de CuWO<sub>4</sub> tratado termicamente a 500 °C durante 30 min para a determinação da energia de *band gap* pelo método Tauc.



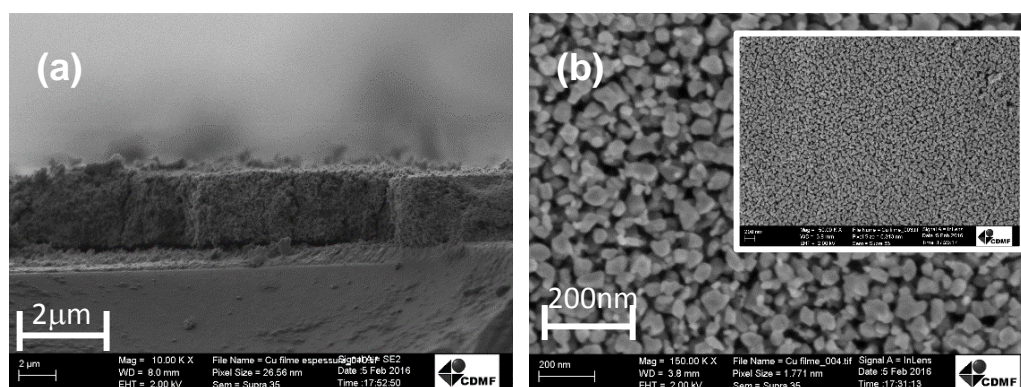
De acordo com a literatura, (XIE et al., 2016) CuWO<sub>4</sub> exibe transições eletrônicas indireta, assim a  $E_{bg}$  foi obtida por extrapolação da parte linear do gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  em função da energia do fóton  $h\nu$ . A energia de *band gap* para o filme CuWO<sub>4</sub> foi estimada em 2,45 eV. Este valor é ligeiramente superior aos relatados na literatura. (LIANG et al., 2016; LALIC;

POPOVIĆ; VUKAJLOVIĆ, 2011; YOUREY;BARTLETT, 2011) No entanto, a literatura discute que o alto valor da  $E_{bg}$  é atribuído a diferenças na estrutura e a composição do material *bulk* e superfície.(YOUREY et al., 2013) Além disso, a literatura reporta que  $E_{bg}$  para  $\text{CuWO}_4$  pode ser influenciada pela distorção sobre as ligações do cluster  $[\text{CuO}_6]$ , que são dependentes da espessura do filme. (BOHRA; SMITH, 2015) Essa distorção octaédrica de  $\text{CuWO}_4$  foi discutida anteriormente com os dados refinamentos de Rietveld (ver Tabela 5.1).

### 5.2.2 Propriedades morfológicas

A deposição de duas camadas da suspensão de  $\text{CuWO}_4$  sobre a superfície condutora do vidro-FTO, seguido por tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , preparado em triplicata, exibiu uma densidade de partículas imobilizadas de ca.  $1,7 \pm 0,1\text{ mg cm}^2$ . A figura 5.5 (a, b) apresenta imagens MEV-FEG da superfície e secção transversal do filme de  $\text{CuWO}_4$ , respectivamente.

**Figura. 5.5.** (a) Imagem MEV-FEG do corte transversal e maior ampliação da morfologia da superfície (b) do filme  $\text{CuWO}_4$ . A inserção em (b) mostra um pequeno aumento da superfície da  $\text{CuWO}_4$ .



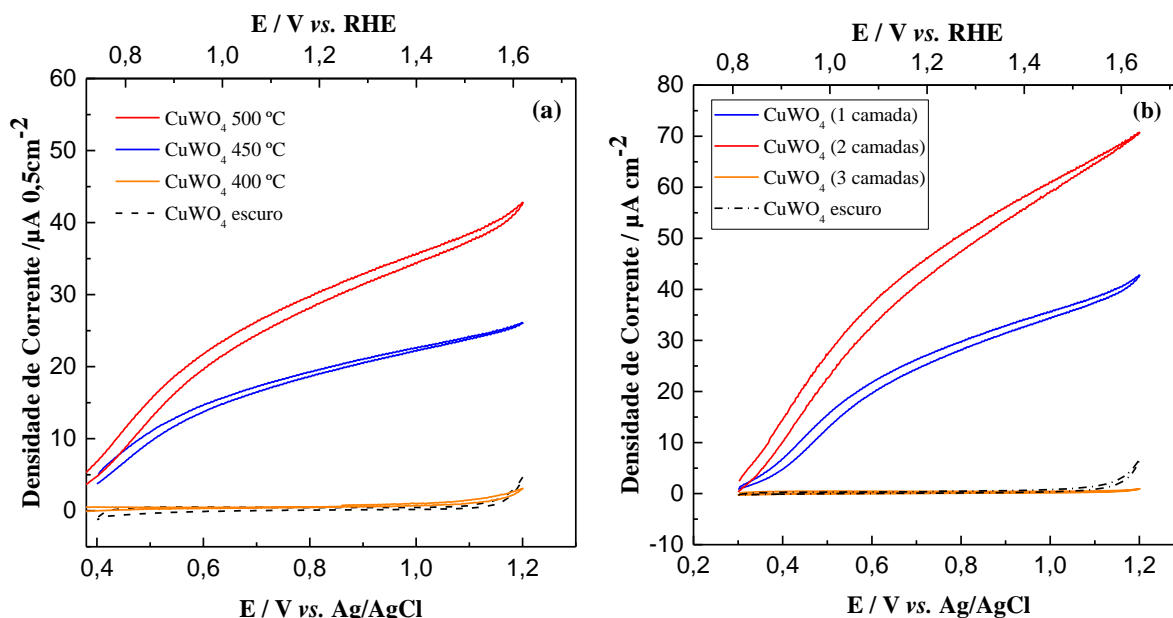
A imagem da secção transversal do filme (Fig. 5.5(a)) revelou uma espessura média de  $4,0 \pm 0,5\text{ }\mu\text{m}$ . Uma maior ampliação da superfície (Fig. 5.5 (b)) mostrou um aglomerado de partículas muito similar ao esperado para cristais de estrutura triclinica, com tamanho irregular variando de  $60$  a  $130\text{ nm}$ . Além disso, a imagem MEV-FEG da superfície do filme exibiu um material de estrutura porosa com distribuição uniforme, como pode ser observado na inserção da Fig. 5.5(b). Esta morfologia porosa pode ser atribuída aos interstícios interligados entre os grãos cristalinos, o que pode contribuir com uma maior mobilidade de carga e grande área de superfície para o fotocatalisador. (INNOCENZI; MALFATTI, 2013)

### 5.3 Propriedades fotoeletroquímicas do eletrodo de $\text{CuWO}_4$

As propriedades fotoeletroquímicas do eletrodo poroso de  $\text{CuWO}_4$  foram investigadas em solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , como eletrólito suporte, na ausência de irradiação e sob irradiação policromática. Para avaliar o efeito da temperatura de tratamento térmico dos filmes de  $\text{CuWO}_4$  sobre a resposta fotoeletroquímica, estudos eletroquímicos foram realizados com filmes obtidos em três diferentes temperaturas (400, 450 e 500 °C).

Como pode ser observado na figura 5.6 (a), o filme de  $\text{CuWO}_4$  calcinado a 400 °C apresentou baixa resposta fotoeletroquímica, mostrando fotocorrente próximo de zero. Com o aumento da temperatura de calcinação a densidade de fotocorrente aumentou significativamente. Sob irradiação, os filmes de  $\text{CuWO}_4$ , calcinados a 450 °C e 500 °C, apresentaram uma densidade de fotocorrente de 18,0 e 27,3  $\mu\text{A cm}^{-2}$  em 0,73 V vs. Ag/AgCl (1,23 V vs. RHE), respectivamente. Essa melhoria pode ser atribuída a transformação estrutural do material.

**Figura 5.6.** Voltamogramas cíclicos (20 mV/s) registrados para filme de  $\text{CuWO}_4$  ( $0,5 \text{ cm}^2$ ), tratados termicamente a 400 °C, 450 °C e 500 °C (a) e filme de  $\text{CuWO}_4$  calcinado a 500 °C com 1 a 3 camadas de deposição (b) em  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  de solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , na ausência de irradiação e sob irradiação policromática.



Estudos anteriores realizados em nosso grupo, revelaram que uma temperatura de 400°C é necessária para iniciar a cristalização de  $\text{CuWO}_4$ . (SOUZA et al., 2014) Portanto, os resultados

da resposta fotoeletroquímica já era esperado, considerando que para amostras amorfas a eficiência fotocatalítica é afetada principalmente pela sua baixa condutividade elétrica e presença de vários defeitos na rede que podem causar centros de recombinação. O aumento da cristalinidade melhora o desempenho fotoeletroquímico devido a diminuição dos centros de recombinação elétron-buraco e desenvolvimento de uma camada de depleção. O campo elétrico gerado na camada de depleção transporta os elétrons, evitando a recombinação do par  $e^-/h^+$ . (AHN et al., 2007) Chang et al. (2011) também investigaram o efeito do tratamento térmico nas propriedades fotoeletroquímicas de filmes de  $\text{CuWO}_4$  sintetizados por reação *magnetron co-sputtering*, onde se observou uma tendência semelhante no desempenho fotoeletroquímico entre filmes amorfos e policristalinos.

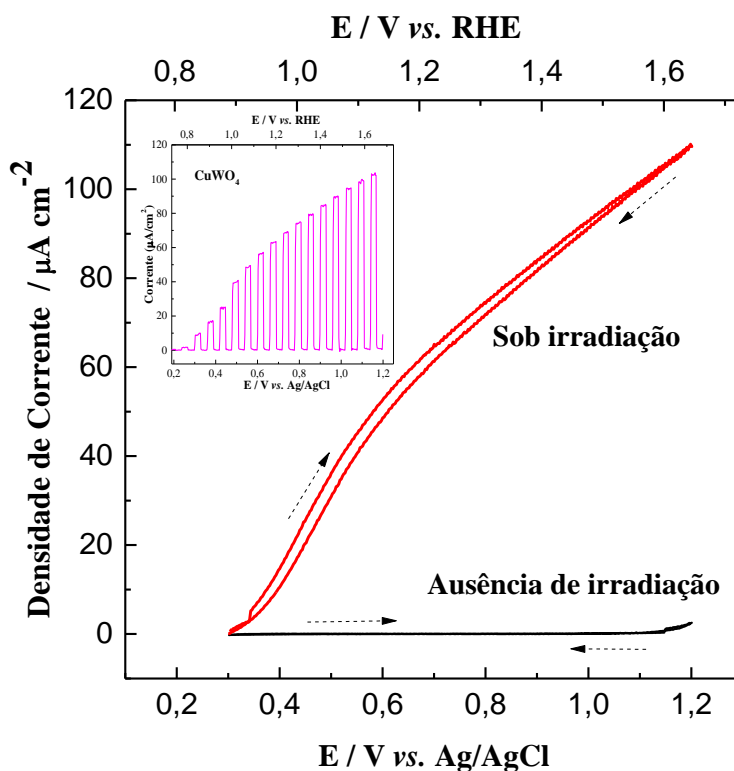
A literatura relata que filmes de  $\text{CuWO}_4$  dependem de uma camada relativamente espessa para absorção de luz. Yourey et al (2011), demonstraram que a absorvidade de  $\text{CuWO}_4$ , obtido por eletrodeposição, a 500 nm, é de apenas  $1715 \text{ cm}^{-1}$ ; o que requer um filme de espessura de cerca de 6  $\mu\text{m}$  para assegurar a completa absorção de energia nesse comprimento de onda. Assim, a fotoatividade do filme de  $\text{CuWO}_4$  é limitada pela produção de uma camada suficiente para absorção de luz. Para investigar o efeito de múltiplas camadas na fotoatividade do eletrodo de  $\text{CuWO}_4$ , comparou-se voltamogramas obtidas para filmes de  $\text{CuWO}_4$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  com 1 a 3 camadas de deposição (Fig. 5.6.b). Observou-se um aumento da densidade de fotocorrente de aproximadamente  $20,6 \mu\text{A cm}^{-2}$  para o fotoeletrodo com 2 camadas de deposição. No entanto, o filme de  $\text{CuWO}_4$  preparado com 3 camadas de deposição apresentou densidade de corrente próximo de zero. Esse comportamento pode ser associado a uma redução nos transportadores de carga disponíveis na interface e maior resistência no transporte dos elétrons até o substrato condutor. Os pares elétron/buraco fotogerados podem sofrer recombinação antes de alcançar o substrato condutor e assim reduzir a eficiência na densidade de fotocorrente.

A partir da otimização desses estudos, as propriedades fotoeletroquímicas do filme  $\text{CuWO}_4$  foram investigados para eletrodos com área geométrica de  $1,0 \text{ cm}^2$ , preparados com deposição de duas camadas, em solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte inerte. O eletrodo  $\text{CuWO}_4$  mostrou no escuro um potencial de circuito aberto ( $V_{\text{OC}}$ ) de  $0,23\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; Sob condição de irradiação, o  $V_{\text{OC}}$  desloca para valores mais negativos, correspondendo a  $0,17 \text{ V}$ . A diferença entre o potencial de circuito aberto na ausência de luz e sob irradiação resultou no fotopotencial de  $0,06 \text{ V}$ . Esta alteração de  $V_{\text{OC}}$  para valores de potencial mais negativos indica uma propriedade de semiconductor do tipo-n, sobre iluminação.

A diferença registrada para o  $V_{OC}$  antes e depois da irradiação pode ser atribuída ao acúmulo de elétrons na banda de condução devido à separação da carga do elétron-buraco. (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995)

A Figura 5.7 apresenta curvas de voltametria cíclica obtidas a 20 mV/s na ausência de irradiação e sob irradiação policromática. No escuro, o eletrodo apresentou uma corrente capacitiva quase nula. Em potenciais maiores que 1,1 V, foram observados baixos valores de corrente (ca.  $0,35 \mu\text{A cm}^{-2}$ ), que pode ser associado à reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Este potencial serve para limitar a janela potencial para reações anódicas. Sob irradiação policromática, observou-se uma densidade fotocorrente de  $68 \mu\text{A cm}^{-2}$  em 0,73 V (1,23 V vs. RHE); maior corrente que no escuro. De acordo com a teoria tratada por Hagfeldt e Gratzel, (1995) após a iluminação adequada, os elétrons acumulados na BC são coletados no contra eletrodo de Pt, enquanto que os buracos foto-gerados são transferidos para a interface semicondutor/eletrólito, gerando assim fotocorrente anódica. Este comportamento é resultado do poder de oxidação dos buracos foto-gerados na interface  $\text{CuWO}_4$ /eletrólito.

**Figura. 5.7** Voltamogramas cíclicos (20mV/s) em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , no escuro e sob irradiação policromática para eletrodo de  $\text{CuWO}_4$ . Inserção: voltametria de varredura linear do filme de  $\text{CuWO}_4$  sob *chopper* manual de iluminação.

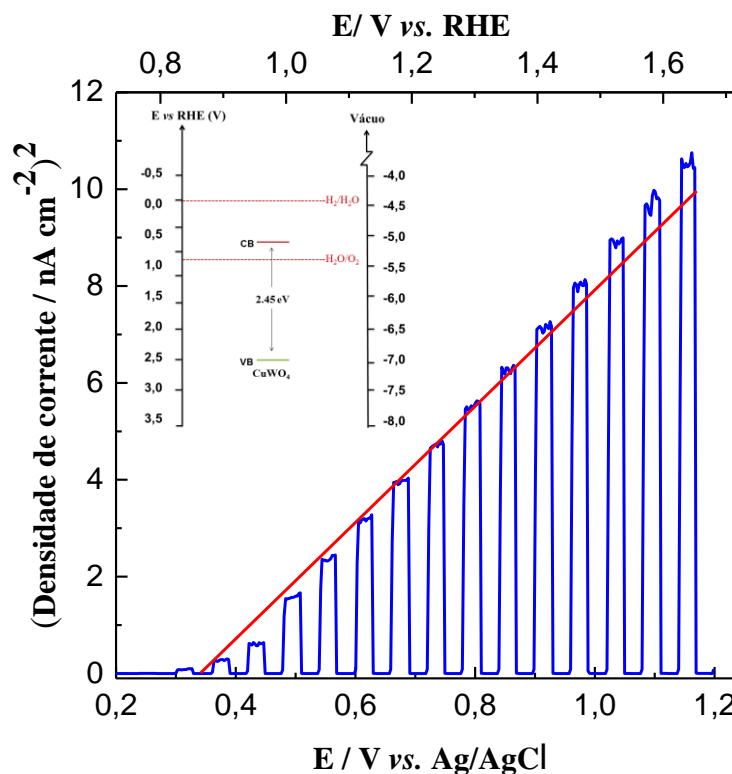


A inserção da figura 5.7 apresenta voltamogramas de varredura linear para o filme de  $\text{CuWO}_4$  obtido em 1 mV/s, usando *chopper* manual de 30 s de intervalo de irradiação. Observou-se que os valores de densidade de fotocorrente obtidos por voltametria linear foram muito similares aos de voltametria cíclica e apresentam picos de densidade de corrente em cada ciclo de irradiação interrompida. Estas medidas de fotocorrente em diferentes potenciais aplicados foram utilizados para a estimativa do potencial de banda plana (*flat band*- $E_{fb}$ ) de semicondutores, seguindo o modelo de Butler-Gartner. (SAMBUR et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2015) Este modelo assume que a fotocorrente ( $I_{ph}$ ) é observada apenas quando o potencial do eletrodo é mais positivo do que o potencial de banda plana (*Flat band*,  $E_{fb}$ ) do semicondutor (isto é, quando  $E > E_{fb}$ ,  $I_{ph} > 0$ ). Assim, o modelo de Butler-Gartner pode ser representado pela equação (4):

$$I_{ph} = \alpha W_0 q \varphi_0 \sqrt{E - E_{fb}} \quad (4)$$

onde ( $\alpha$ ) é o coeficiente de absorção, ( $W_0$ ) a largura da camada de depleção, ( $\varphi_0$ ) a intensidade da radiação, ( $q$ ) a carga do elétron, e  $E_{fb}$  é a energia da banda plana. Portanto, o potencial de banda plana do eletrodo de  $\text{CuWO}_4$  pode ser estimada através de medições de fotocorrente sob diferentes potenciais aplicados (inserção Fig. 5.7). A Figura 5.8 apresenta a variação do quadrado da densidade de fotocorrente com potencial aplicado para o eletrodo de  $\text{CuWO}_4$ . O  $E_{fb}$ , obtido por extrapolação do potencial de início fotocorrente, foi estimada em 0,34 V (0.87V vs. RHE). O  $E_{fb}$  é fortemente dependente de vários fatores tais como o pH, a estrutura cristalográfica do semicondutor, a composição do eletrólito, bem como morfologia e espessura do filme. (RADECKA et al., 2008; GERISCHER, 1990) Gaillard et al. (2013) obtiveram através de curvas Mott-Schottky um  $E_{fb}$  de -0,1 V vs. SCE (0,73 V RHE) para  $\text{CuWO}_4$ , medido em solução tampão hydrion pH 10 (0,25 M bicarbonato de sódio/0,25M carbonato de sódio). Por outro lado, Pilli et al.(2013) observaram um  $E_{fb}$  de -0,13 V vs. Ag/AgCl, medido a partir de potencial de circuito aberto do eletrodo sob iluminação em solução aquosa de 1,0 mol L<sup>-1</sup>  $\text{NaHCO}_3$  (pH = 7,0).

**Figura. 5.8.** Variação do quadrado da densidade de fotocorrente em função do potencial aplicado para eletrodo de  $\text{CuWO}_4$  em solução aquosa  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , irradiado por um simulador solar. Inserção diagrama de bandas determinado experimentalmente para  $\text{CuWO}_4$ .



O  $E_{fb}$  é um parâmetro importante para a compreensão das propriedades fotoeletroquímicas de um eletrodo de semicondutores, uma vez que este potencial pode estar relacionado com o nível de energia de Fermi e posição da borda da banda de condução. (ALPUCHE-AVILES; WU, 2009) Geralmente,  $E_{fb}$  pode ser estimado por espectroscopia de impedância eletroquímica através de curvas Mott-Schottk. (GIMÉNEZ; BISQUERT, 2016) A relação entre o potencial de banda plana e banda de condução é definida pela equação (7):

$$E_{BC} = E_{fb} - \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{N_C}{N_D} \right) \quad (7)$$

onde,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $e$  é a carga do elétron,  $N_C$  a densidade efetiva de estados na banda de condução e  $N_D$  é a densidade de carga efetiva. (PAULAUSKAS et al., 2009) Considerando que os valores  $N_D$  e  $N_C$  apresentam valores semelhantes, o segundo termo da equação (5) deve ser relativamente pequeno e então  $E_{BC}$  pode ser aproximado para  $E_{fb}$ . (CHEN, et al., 2014; CHANG, et al., 2011)

A inserção da Figura 5.9 ilustra as posições das bordas da banda de condução e de valência de  $\text{CuWO}_4$  estimado na escala de vácuo e em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). O valor borda  $E_{BC}$  foi estimada em  $-5.4$  eV através da correlação entre o  $E_{fb}$  e a escala de energia no vácuo,  $[E(\text{eV}) = -4.5\text{eV} - eE_{RHE}(V)]$ , onde  $e$  é a carga do elétron e  $E_{RHE}$  é o potencial em relação ao eletrodo de hidrogênio reversível. (RAJESHWAR, 2007) Em seguida, a borda  $E_{BV}$  foi calculada sabendo que a diferença entre  $E_{BC}$  e  $E_{BV}$  corresponde aproximadamente ao intervalo de banda proibida do semiconductor ( $E_{BG} = 2.45\text{eV}$ ). Assim, o valor borda  $E_{BV}$  para o filme de  $\text{CuWO}_4$  resultou em  $-7,8$  eV. Considerando o diagrama de bandas inserido na Fig. 5.8, o filme  $\text{CuWO}_4$  é um material promissor para meia reação de evolução de  $\text{O}_2$  pela decomposição da água sobre iluminação visível. No entanto, para atingir a produção de hidrogênio é necessária uma polarização externa. O processo de eletrólise foto-assistida pode ser alcançado pelo potencial aplicado a partir de um dispositivo externo, como uma célula solar ou usando dois eletrólitos diferentes colocados em duas meias células. (XUE et al., 2015) Este processo é chamado de polarização química assistida e os eletrólitos são escolhidas para reduzir a voltagem requerida para provocar a separação da água. (KAPLAN et al., 2015)

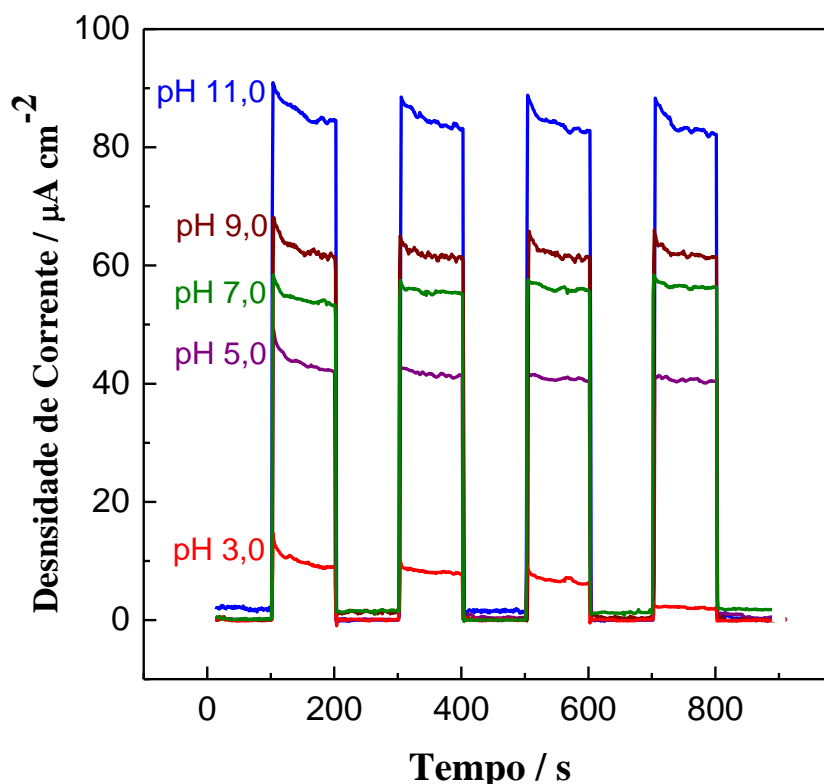
A literatura reporta que  $\text{CuWO}_4$  apresenta estabilidade química em uma ampla faixa de pH. (YOUREY, et al., 2013) A fim de avaliar o efeito do pH sobre a densidade de fotocorrente do filme de  $\text{CuWO}_4$ , estudos de cronoamperometria foram obtidas sob irradiação com aplicação de  $0,7$  V, utilizando solução tampão B-R numa faixa de pH de 3 a 11. A Figura 5.9 mostra um progressivo aumento da densidade de fotocorrente quando o pH mudou de eletrólito ácido para alcalino. Como discutido anteriormente, quando o semiconductor do tipo- $n$  é irradiado, os buracos são transportados para a interface eletrodo/eletrólito. Em meio alcalino há uma grande concentração do  $\bullet\text{OH}$ , que pode reagir rapidamente com os buracos fotogerados, evitando a recombinação de carga e, conseqüentemente, aumentando a resposta de fotocorrente. (XUE et al., 2015)

Além disso, a partir da figura 5.9, observou-se que imediatamente após a irradiação, um pequeno pico de fotocorrente anódica foi registrado devido a um acúmulo de elétrons na banda de condução. Depois disso, observou-se que ocorreu uma redução da fotocorrente devido à recombinação dos buracos fotogerados na superfície com elétrons na banda de condução do semiconductor, mesmo em valores de pH mais elevados. (HAGFELDT et al., 1995) Este estudo mostra que o filme de  $\text{CuWO}_4$  pode ser empregado como fotoanodo para o processo de



eletrólise foto-assistida sob condições de polarização química. Além disso, os resultados sugeriram que o meio alcalino pode favorecer a separação de carga.

**Figura. 5.9.** Medidas de densidade de fotocorrente transiente com *chopper* de iluminação (100s de intervalo), sob aplicação de 0,7 V vs. Ag/AgCl para eletrodos de CuWO<sub>4</sub> em soluções tampão Britton–Robison (B-R).

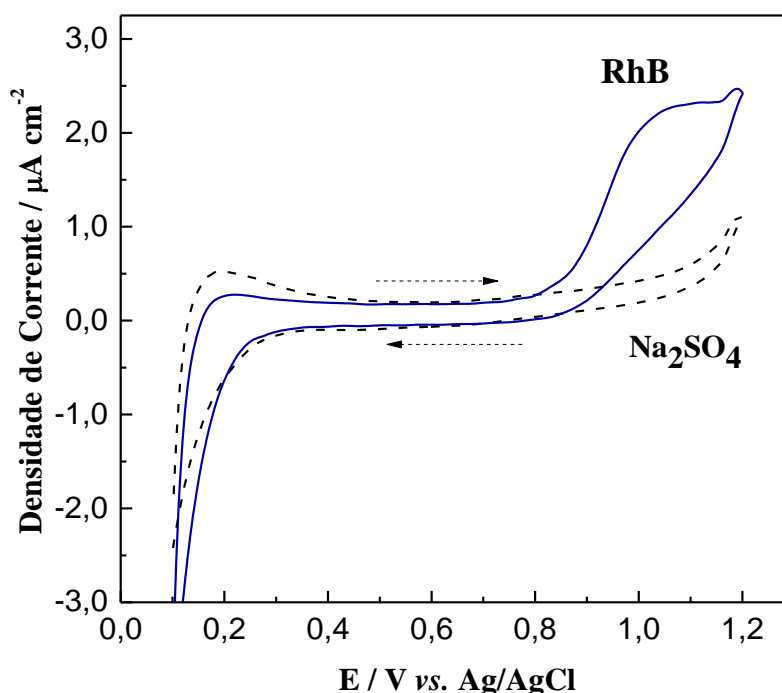


## 5.4 Aplicação do eletrodo poroso de CuWO<sub>4</sub> na degradação de Rodamina B

### 5.4.1 Caracterização da solução aquosa contendo o corante

A Figura 5.10 apresenta voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução aquosa contendo  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de Rodamina B (RhB) em solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em eletrólito suporte e na ausência de irradiação (condição de escuro), o eletrodo de filme poroso de CuWO<sub>4</sub> apresentou uma pequena corrente capacitiva limitada pelas reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) e de oxigênio (RDO); o voltamograma obtido para o eletrólito suporte contendo  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  do corante revelou um pico de corrente anódica de  $1,8 \mu\text{A cm}^{-2}$  em potencial de ca.  $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , que pode ser atribuído à oxidação de RhB. (ZHAO; ZHU, 2006)

**Figura 5.10.** Voltamogramas cíclicos (20 mV/s) obtidos na presença de solução aquosa contendo  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de RhB no eletrólito suporte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para eletrodo de  $\text{CuWO}_4$  na ausência de irradiação.



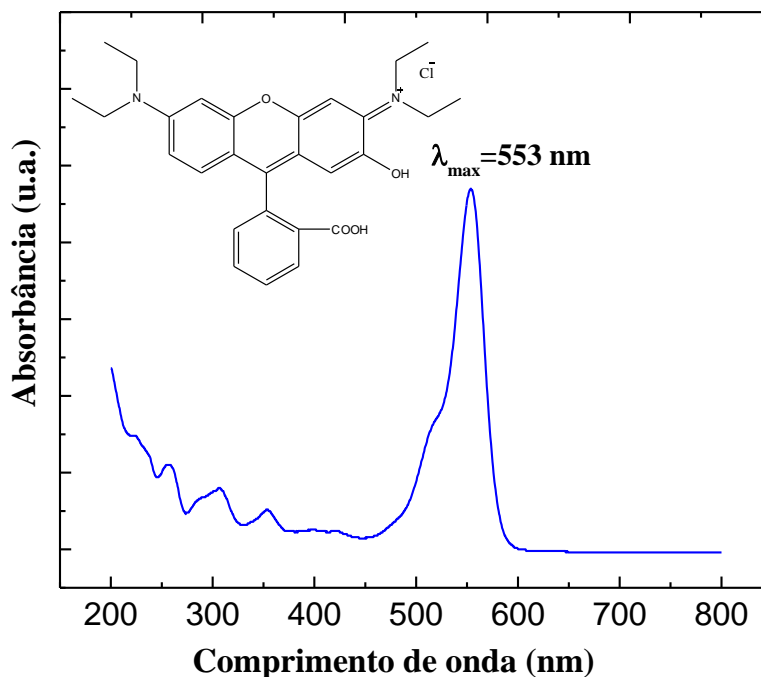
A fim de avaliar a eventual aplicação do eletrodo poroso de  $\text{CuWO}_4$  para oxidação fotocatalítica do corante RhB, um diagrama de energia para a interface fotocatalisador/solução aquosa contendo corante foi montado considerando as posições da banda de valência (BV) e banda de condução (BC) de  $\text{CuWO}_4$  e as energias HOMO e LUMO para o corante RhB. O diagrama de energia das bordas da BV e BC do  $\text{CuWO}_4$  foi determinado experimentalmente a partir de medidas de fotocorrente em diferentes potenciais aplicados como ilustrado anteriormente na inserção da Fig. 5.8.

A energia HOMO da molécula pode ser correlacionada com o potencial de oxidação, que está diretamente relacionada a energia de ionização,  $E_i$ . (EVANS, 2008) A partir do voltamograma cíclico apresentado na figura 5.11, o potencial redox de RhB foi identificado em aproximadamente  $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ; convertendo esse potencial para escala de energia o nível HOMO foi estimado em  $-6,05 \text{ eV}$ .

O gap de energia HOMO-LUMO para o corante RhB pode ser associado à sua absorção em UV-Vis. (D'ANDRADE et al., 2005) A Figura 5.11 apresenta espectro de absorbância obtido pra uma solução contendo o corante RhB dissolvido em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A diferença de energia entre o HOMO e LUMO do corante foi determinado a partir do pico de absorção principal do corante em  $553 \text{ nm}$  (Fig. 5.13). Considerando que  $[E(\text{eV}) = 1241/\lambda(\text{nm})]$ ,

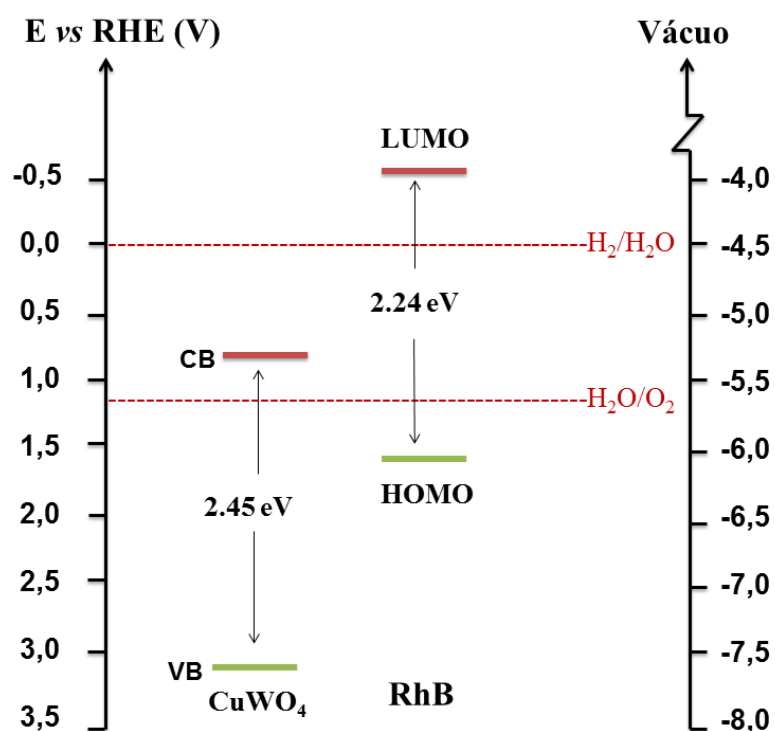
o valor do gap de energia da molécula correspondeu a 2,45 eV; assim o nível de energia LUMO foi estimado em  $-3,06$  eV.

**Figura 5.11** Estrutura molecular e espectro de absorbância de uma solução contendo  $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  de RhB dissolvido em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



O diagrama de energia para a interface fotocatalisador/corante apresentado na Figura 5.12, mostra que sob irradiação de luz visível o corante RhB pode ser oxidado na superfície de  $\text{CuWO}_4$ , uma vez que o HOMO da molécula é menos negativo que a BV do semiconductor. Nessa condição, os elétrons excitados por absorção de fótons a partir do HOMO do corante são transferidos para a BC do semiconductor, onde podem ser capturados pelo oxigênio dissolvido na água produzindo várias espécies com forte capacidade oxidativa, o que favorece a oxidação dos compostos orgânicos. (CHANG, X. et al., 2012; GONDAL et al., 2011)

**Figura 5.12.** Diagrama de energia para interface fotocatalisador/Corante RhB em solução aquosa, considerando o HOMO e LUMO do corante e das bordas da BV e BC do semiconductor  $\text{CuWO}_4$ .



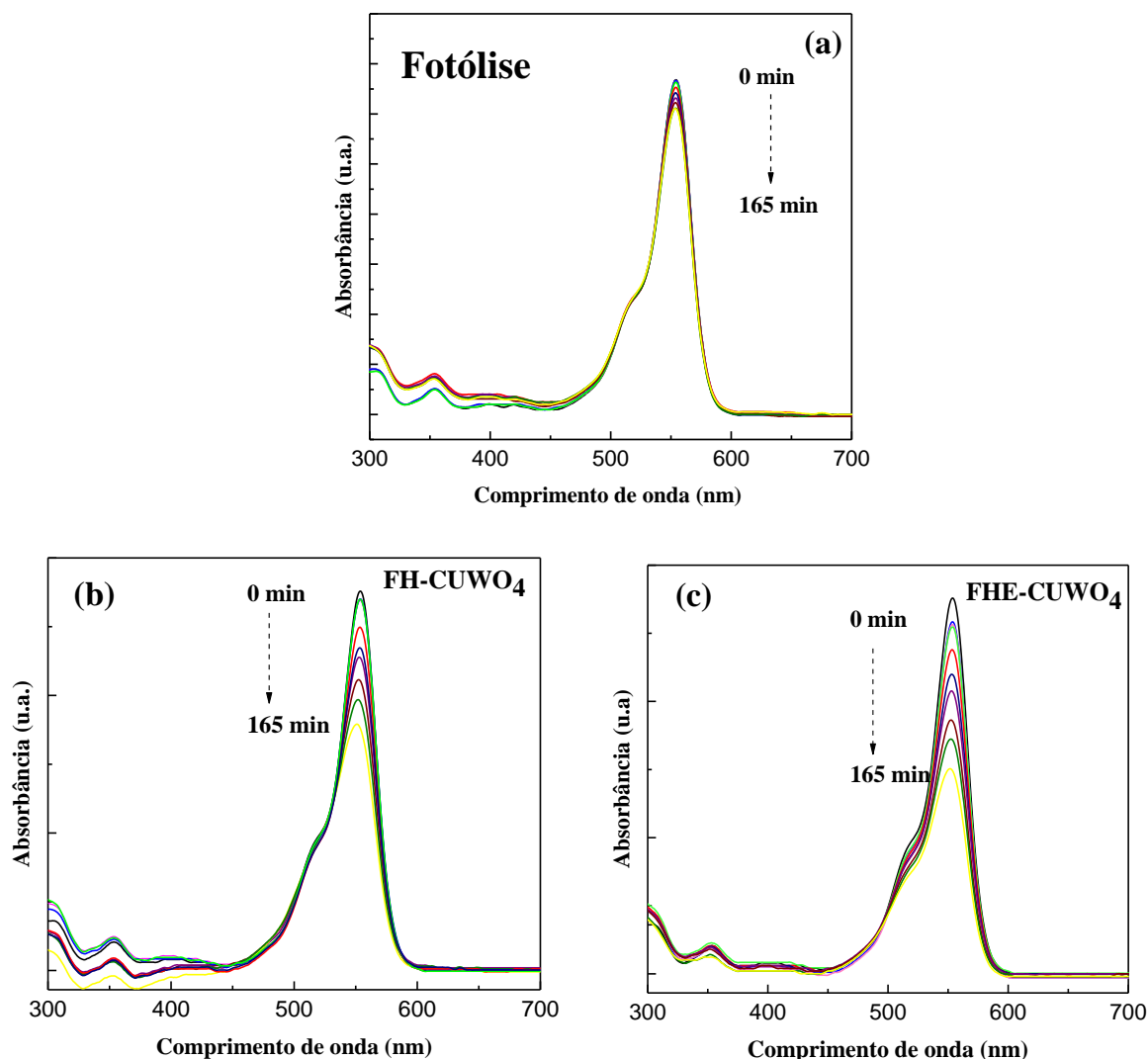
#### 5.4.2 Avaliação da atividade fotocatalítica do eletrodo na degradação de Rodamina B em solução aquosa

A atividade fotocatalítica do eletrodo poroso de  $\text{CuWO}_4$  foi investigada para degradação do corante RhB nas configurações de FH e FHE, com eletrodos de  $1,0 \text{ cm}^2$  e  $10 \text{ mL}$  de RhB ( $C_0=1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ), sob irradiação policromática. Para efeito de comparação, a degradação de uma solução de RhB sem fotocatalisador (fotólise) foi investigada. Na configuração de FH, o fotoanodo e contra eletrodo (CE) foram mantidos em curto-circuito,  $E=0 \text{ V}$ , quanto que em condições de FHE, o eletrodo semiconductor irradiado foi polarizado em  $0,7 \text{ V}$  para minimizar a recombinação de cargas e auxiliar eletroquimicamente na oxidação do corante.

A figura 5.13 apresenta os espectros de concentração remanescente do corante RhB obtidos sem o fotocatalisador e na presença do eletrodo de  $\text{CuWO}_4$  sob luz visível. De acordo com a literatura (FAN et al., 2011; HU, et al., 2006), existem duas vias de fotodegradação de RhB; esse processo pode ocorrer por clivagem da estrutura do cromóforo conjugado, que resulta

na diminuição do pico principal de absorção sem deslocar sua posição, ou pela N-desetilação que provoca uma mudança na posição do pico principal de absorção de acordo com os intermediários formados. Para degradação de RhB com  $\text{CuWO}_4$ , observou-se que a banda de absorção do corante em 554 nm diminui gradualmente sem deslocamento do pico de absorção principal (Fig 5.13), indicando que a clivagem da estrutura do anel xanteno conjugado é a principal via de decomposição do corante.

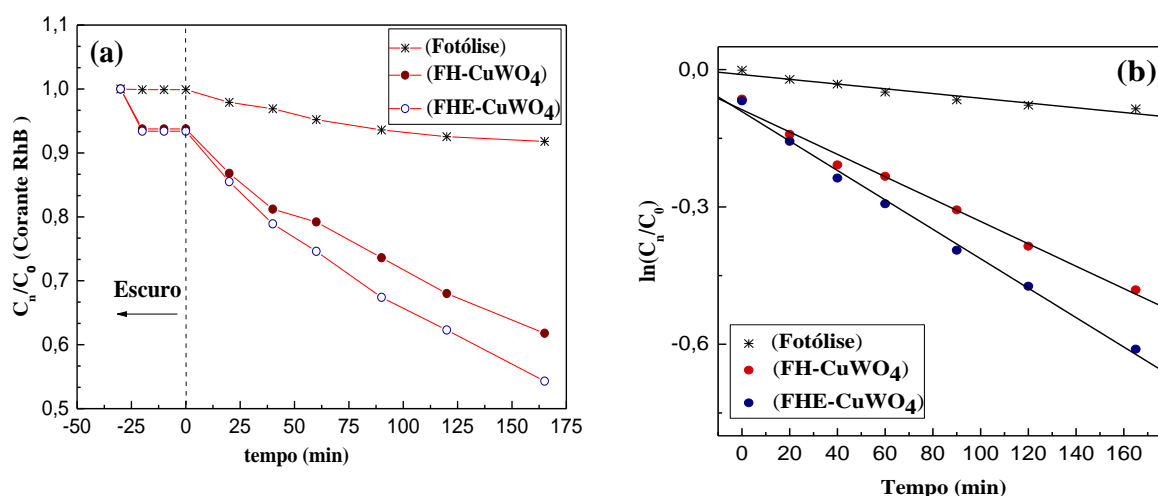
**Figura 5.13.** Espectros de absorção da solução de RhB no decorrer do tratamento na ausência do fotocatalisador (a), na configuração de FH (b) e na configuração de FHE (c) sob irradiação de luz visível (condições experimentais:  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 5,7$ ).



A Figura 5.14 apresenta a curva de decaimento relativo da concentração do corante RhB com o tempo de irradiação. Na ausência do fotocatalisador (fotólise), observou-se que a solução

irradiada apresentou uma pequena remoção do corante com uma média de 8,3%. Na presença do filme de  $\text{CuWO}_4$  e na ausência de irradiação, a solução do corante RhB foi mantida no escuro durante 30 min para atingir o equilíbrio de adsorção. Durante a irradiação de luz visível e condição de FH, o filme de  $\text{CuWO}_4$  mostrou degradação de 35,4%, enquanto que na configuração de FHE o fotocatalisador degradou 45,5% em um tempo de 165 min (Fig.5.15a).

**Figura 5.14** Curva de decaimento relativo da concentração do corante RhB no decorrer do tempo,  $C_t/C_0$  (a) e decaimento da concentração (b) por fotólise e nas configurações de FH e FHE utilizando eletrodo poroso de  $\text{CuWO}_4$ .



Como esperado, a eficiência do processo eletroquimicamente assistido para a degradação de RhB foi maior, devido a sua capacidade de inibir a rápida recombinação do par elétron-buraco através de um gradiente de potencial gerado pela polarização do fotoanodo. O potencial aplicado promove a extração de elétrons da BC pelo circuito externo, levando a separação dos portadores de cargas, e, portanto, minimiza o processo de recombinação. Além disso, o tempo de vida dos buracos é aumentado possibilitando uma maior oxidação direta dos poluentes orgânicos adsorvidos no fotoanodo. (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2017)

Em geral as reações de degradação de compostos orgânicos seguem o modelo de Langmuir-Hinshelwoold (L-H) definido pela equação (6). (FENOLL et al., 2012)

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (6)$$

Onde  $r$  representa a taxa inicial de fotooxidação,  $C$  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.

Esse modelo cinético é seguido devido sua simplicidade para ajustar os resultados experimentais em condições de baixas concentrações ( $KC \ll 1$ ), para pseudo-primeira ordem. Portanto, a taxa de degradação de compostos orgânicos é expressa pela equação (7):

$$\ln \frac{C_0}{C} = -k_{app}t \quad (7)$$

Onde  $k_{app}$  é a constante de velocidade aparente e  $t$  é o tempo de reação.

Os perfis de taxa de degradação de RhB obtidos no tempo 165 min sugerem que ambos os processos seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem, sendo atribuída a dependência apenas da concentração do poluente e da geração quase constante de radicais hidroxila na solução (Fig. 5.15.b).

Os parâmetros cinéticos obtidos são apresentados na tabela 6.1. O decaimento observado apresentou  $K_{app}$  correspondente a  $2,22 \times 10^{-3}$  e  $3,21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para as configurações de FH e FHE respectivamente. Os valores de constante de velocidade aparente ( $k_{app}$ ) também revelaram um melhor desempenho fotocatalítico para o eletrodo de  $\text{CuWO}_4$  com aplicação de um potencial de 0,7 V na configuração de FHE.

**Tabela 5.2** Parâmetros cinéticos para degradação do corante RhB utilizando filme poroso de  $\text{CuWO}_4$ .

Condição de Fotocatálise	% de degradação	$K_{app} \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$R^2$
FH- $\text{CuWO}_4$	35,4	2,44	0,9902
FHE- $\text{CuWO}_4$	45,5	3,21	0,9941

A literatura apresenta alguns artigos relacionado ao tratamento de solução aquosa de Rodamina B utilizando essa tecnologia com diferentes óxidos semicondutores. Mohite et al. (MOHITE et al., 2016) estudaram a degradação de solução aquosa contendo  $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  do corante Rodamina B, utilizando filme de  $\text{WO}_3$  (área geométrica  $64 \text{ cm}^2$ ) sob irradiação solar. Um melhor desempenho foi observado quando o fotoeletrodo foi polarizado em 1,5 V vs. SCE. Os resultados obtidos motrou uma aumento da eficiência catalítica de 12% para 98% quando submetido a aplicação do potencial durante 165 min.

Em um processo utilizando eletrodo de filme de  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (área geométrica  $3,0 \text{ cm}^2$ ), Li et al (2007), investigaram a atividade fotocatalítica do eletrodo polarizado a 1,2 V vs. SCE para degradação de Rodamina B,  $5 \text{ mg L}^{-1}$  em  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sob irradiação de luz visível (lâmpada de Xe 500W). Os autores observaram um aumento da degradação de RhB para oxidação fotoeletroquímica através da polarização anódica. Verificou-se que a remoção de RhB

atinguiu cerca de 87,2% para o processo de oxidação fotoeletroquímica após 120 min de reação, enquanto que apenas 36,8% e 39,5% de degradação foram observados para o processo de eletro-oxidação e oxidação fotocatalítica.

Como mencionado anteriormente, a maioria dos estudos para a atividade catalítica de  $\text{CuWO}_4$  na degradação de poluentes orgânicos tem sido focada na utilização de fotocatalisadores em suspensão. (CHEN, et al., 2016; MAVRIČ et al., 2016; REDDYPRASAD; NAIDOO, 2015; SHEKOFTEH-GOHARI; HABIBI-YANGJEH, 2016) Assim, a comparação de resultados com a literatura não é simples devido a diferentes condições experimentais utilizadas.

A literatura reporta que  $\text{CuWO}_4$  apresenta limitações para a atividade fotocatalítica devido a baixa mobilidade cargas e a rápida recombinação dos portadores de carga fogerados. (CHEN; XU, 2015; PYPER et al., 2013; YE et al., 2016) Nesse sentido, diferentes estratégias tem sido estudadas para aumentar a atividade fotocatalítica desse material. Chen et al. (2014), mostraram que a modificação de  $\text{CuWO}_4$  com 1,8% em peso de  $\text{CuO}$  pode aumentar até 9 vezes a atividade catalítica sob luz ultravioleta, e até 5 vezes sob luz visível para a degradação do fenol em água. Mais recentemente Mavrič et al. (2016) reportaram que a atividade fotocatalítica de  $\text{CuWO}_4$  é melhorada pela utilização de um nanocompósito constituído por nanopartículas de  $\text{CuWO}_4$  decoradas com  $\text{ZnO}$  devido a transferência de carga através da interface  $\text{ZnO/CuWO}_4$  aumentando a vida útil dos pares elétron-buraco em até 3 ordens de magnitude.

Até o momento nenhum trabalho sobre a aplicação de filme de  $\text{CuWO}_4$  para degradação eletro-assistida de poluentes foi encontrado na literatura. Nesse trabalho utilizamos a estratégia de aplicação de um potencial externo ao eletrodo para minimizar a recombinação dos portadores de cargas. A polarização do eletrodo poroso de  $\text{CuWO}_4$  favoreceu a separação de cargas resultando em uma maior eficiência fotocatalítica para a degradação do corante.



## **Capítulo 6 – Considerações Finais**

## 6. Considerações Finais

Em resumo, nanopartículas de  $\text{CuWO}_4$  foram sintetizadas pelo método de coprecipitação/hidrotérmico e o filme poroso de  $\text{CuWO}_4$  foi obtido por deposição em substrato condutor FTO seguido de tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. O padrão de DRX, refinamento de Rietveld e micro-raman demonstraram que o filme  $\text{CuWO}_4$  tem uma estrutura triclínica. As imagens de MEV-FEG revelaram que o filme de  $\text{CuWO}_4$  é poroso, uniforme e constituído por nanopartículas irregulares com tamanhos variando de 60 a 130 nm, que resultaram em filmes com espessura de cerca de  $4,0\text{ }\mu\text{m}$ . O filme  $\text{CuWO}_4$  apresentou capacidade de absorver radiação na faixa visível do espectro, com uma  $E_{BG}$  estimada em 2,45 eV. A caracterização fotoeletroquímica do filme revelou que o eletrodo apresenta um comportamento típico de semicondutor do tipo- $n$ , com fotopotencial negativo (-0,06 V) e fotocorrente anódica de  $68\mu\text{A cm}^{-2}$  a 1,23 V vs. EPH. O fotoanodo  $\text{CuWO}_4$  foi utilizado na fotodegradação do corante Rodamina B, em solução aquosa. A partir de estudos fotoeletroquímicos foi possível determinar as posições das bordas da BV e BC do semicondutor e os níveis de energia do corante. Esse diagrama de energia sugere que o corante pode ser diretamente oxidado pelo semicondutor. Após 2 h e 45min de irradiação em condições de FH a solução de RhB mostrou degradação de 35,4% com o eletrodo de  $\text{CuWO}_4$ . Em condição de fotoeletrocatalise (FHE) observou-se uma maior eficiência de remoção com 45,5% de descoloração da solução inicial. Esse estudo sugere que a aplicação de potencial inibe a recombinação de cargas elétron-buraco e aumenta a eficiência do processo catalítico.

As principais vantagens da utilização de fotocatalisadores suportado sobre substrato condutor para oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos, incluem a minimização da recombinação dos portadores de carga através da aplicação de um potencial externo e a facilidade de sua remoção do meio reacional após o processo. Além disso, a utilização de eletrodos semicondutores possibilita a determinação do diagrama dos níveis de energia HOMO e LUMO obtidos a partir de estudos do potencial de oxidação da molécula poluente.

## **Capítulo 7 – Sugestão para trabalhos futuros**

## 7. Sugestão para trabalhos futuros

As sugestões para continuidade deste trabalho incluem:

- Investigar o efeito do pH na degradação fotocatalítica do corante Rodamina B;
- Avaliar a possível oxidação do corante Rodamina B a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  a partir do processo de degradação fotocatalítica por análises de Carbono Orgânico Total (COT);
- Determinar a quantidade de radicais hidroxila gerados no processo de fotoexcitação do fotocatalisador de  $\text{CuWO}_4$ ;
- Superar a baixa mobilidade dos portadores de carga de  $\text{CuWO}_4$  com a interação de nanopartículas metálicas buscando aumentar a eficiência fotoeletrocatalítica do fotocatalisador.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GOU, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of hazardous materials**, v. 323, p. 274-298, 2017.

AHN, K.-S.; LEE S.-H.; DILLON, A. C.; TRACY, C. E. PITTS. R. The effect of thermal annealing on photoelectrochemical responses of WO<sub>3</sub> thin films. **Journal of applied physics**, v. 101, n. 9, p. 093524, 2007.

AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH. M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n. 3, p. 229-238, 2003.

ALCÂNTARA, R.; IZIDORO, J.; FUNGARO, D. A. Adsorção do Corante Rodamina B de Solução Aquosa Sobre Zeólita de Cinzas Pesadas de Carvão Modificada por Surfactante. 5th Academic International Workshop Advances in, 2008.

ALHAMEDI, F. H.; RAUF, M.; ASHRAF, S. S. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p. 159-166, 2009.

ALPUCHE-AVILES, M. A.; WU, Y. Photoelectrochemical study of the band structure of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> prepared by the hydrothermal method. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 9, p. 3216-3224, 2009.

ARAÚJO, K.; NEVES, M.; SÁ, M.; SILVA, L.; BRITO, N. Fármacos residuais: um problema de caráter ambiental. V Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte-Nordeste de Educação Tecnológica, 2010.

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.

BALASUBRAMANIAN, G.; DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M, T.; BAUDIN, I.; LAÏNÉ J.-M. Evaluating the activities of immobilized TiO<sub>2</sub> powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 2, p. 73-84, 2004.

BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. **Bioresource technology**, v. 58, n. 3, p. 217-227, 1996.

BARBÉ, C. J.; ARENDSE, F.; COMTE, P.; JIROUSEK, M.; LENZMANN, F.; SHKLOVER, V.; GRATZEL, M. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 12, p. 3157-3171, 1997.

BARRETO, W. J.; BERNARDINO, N. D.; AFONSO, R. Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma* sp: um estudo cinético. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 568-572, 2011.

BASIEV, T. T.; SOBOL, A. A.; VORONKO, Y. K.; ZVEREV, P. G. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. **Optical Materials**, v. 15, n. 3, p. 205-216, 2000.

BEIJA, M.; AFONSO, C. A.; MARTINHO, J. M. Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 8, p. 2410-2433, 2009.

BERANEK, R. (Photo) electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2011, 2012.

BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; ZANONI, M. V. B. Enhancement of photoelectrocatalysis efficiency by using nanostructured electrodes. **Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science**, p. 271-319, 2014.

BEZERRA, P. C. S. **Síntese e caracterização de TiO<sub>2</sub> puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para aplicação em fotocatalise**. 2016. 83f. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2016.

BOHRA, D.; SMITH, W. A. Improved charge separation via Fe-doping of copper tungstate photoanodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 15, p. 9857-9866, 2015.

BORGES, M. E.; SIERRA, M.; CUEVAS, E.; GARCÍA, R. D.; ESPARZA, P. Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO<sub>2</sub> loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**, v. 135, p. 527-535, 2016.

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.

BRASIL, CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução da Conama nº 430. Resolução vigente publicadas em 16 de maio de 2011**. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 7/02/2017.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, p. 603-643, 2015.

BRITTO, J. M.; VARELA, M. D. C. R. S. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, p. 1678-7064, 2008.

CAVALCANTE, L. S.; BATISTA, F. M. C.; ALMEIDA, M. A. P.; RABELO, A. C.; NOGUEIRA, I. C.; BATISTA, N. C.; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; LONGO, E.; LI, M. S. Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_{2x/3})\text{WO}_4$  crystals synthesized by the coprecipitation method. **Rsc Advances**, v. 2, n. 16, p. 6438-6454, 2012.

CHANG, X. et al. Photodegradation of Rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr. **Journal of colloid and interface science**, v. 377, n. 1, p. 291-298, 2012.

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**, v. 115, n. 51, p. 25490-25495, 2011.

CHEN, H.; LENG, W.; XU, Y. Enhanced visible-light photoactivity of  $\text{CuWO}_4$  through a surface-deposited CuO. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 19, p. 9982-9989, 2014.

CHEN, H.; XIONG, X.; HAO, L.; ZHANG, X.; XU, Y. Improved visible light photocatalytic activity of  $\text{WO}_3$  through  $\text{CuWO}_4$  for phenol degradation. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 491-495, 2016.

CHEN, H.; XU, Y. Photocatalytic organic degradation over W-rich and Cu-rich  $\text{CuWO}_4$  under UV and visible light. **RSC Advances**, v. 5, n. 11, p. 8108-8113, 2015.

CHEN, L.; SHET, S.; TANG, H.; AHN, K.-S.; WANG, H.; YAN, Y.; TURNER, J.; AL-JASSIM, M. Amorphous copper tungsten oxide with tunable band gaps. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 4, p. 043502, 2010.

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.

CHOY, K. K.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, n. 1, p. 57-71, 1999.

CRISTÓVÃO, R. O. **Degradation of dye-containing textile effluents by enzymatic catalysis.** 2010. 244f. Tese de Doutorado - Engineering Department Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal, 2010.s

D'ANDRADE, B. W; DATTA, S; FORREST, S. R.; DJUROVICH, P.; POLIKARPOV, E.; THOMPSON, M. E. Relationship between the ionization and oxidation potentials of molecular organic semiconductors. **Organic Electronics**, v. 6, n. 1, p. 11-20, 2005.

FLORÊNCIO, T. M. et al. Photo-assisted electrochemical degradation of simulated textile effluent coupled with simultaneous chlorine photolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 19, p. 19292-19301, 2016.

DONG, S.; FENG, J.; FAN, F.; PI, Y.; HU, L.; HAN, X.; LIU, M.; SUN, J.; SUN Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 19, p. 14610-14630, 2015.

DOUMERC, J. P.; HEJTMANEK, J.; CHAMINADE, J. P. POUCHARD, M. KRUSSANOVA, M. A photoelectrochemical study of CuWO<sub>4</sub> single crystals. **Physica Status Solidi (a)**, v. 82, n. 1, p. 285-294, 1984.

EVANS, D. H. One-electron and two-electron transfers in electrochemistry and homogeneous solution reactions. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 7, p. 2113-2144, 2008.

FAN, Y.; CHEN, G.; LI, D.; LUO, Y.; LOCK, N.; JENSEN, A. P.; MAMAKHEL, M.; MI, J.; IVERSEN, S. B.; MENG, Q.; IVERSEN, B. B. Highly Selective Deethylation of Rhodamine B on Prepared in Supercritical Fluids. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, P. 7, 2011.

FENOLL, J.; FLORES, P.; HELLÍN, P.; MARTÍNEZ, C. M.; NAVARRO, S. Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 204, p. 54-64, 2012.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

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

GAILLARD, N.; CHANG, Y.; DEANGELIS, A. D. BRAUN, A. A nanocomposite photoelectrode made of 2.2 eV band gap copper tungstate (CuWO<sub>4</sub>) and multi-wall carbon



nanotubes for solar-assisted water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 8, p. 3166-3176, 2013.

GAO, Y.; ZANDI, O.; HAMANN, T. W. Atomic layer stack deposition-annealing synthesis of CuWO<sub>4</sub>. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 8, p. 2826-2830, 2016.

GARCIA-PEREZ, U.; MARTINEZ-DE LA CRUZ, A.; PERAL, J. Transition metal tungstates synthesized by co-precipitation method: Basic photocatalytic properties. **Electrochimica Acta**, v. 81, p. 227-232, 2012.

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

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.

GEORGIEVA, J.; SOTIROPOULOS, S.; ARMYANOV, S.; PHILIPPIDIS, S.; POULIOS, I. Photoelectrocatalytic activity of bi-layer TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> coatings for the degradation of 4-chlorophenol: effect of morphology and catalyst loading. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 2, p. 173-181, 2011.

GERISCHER, H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 11, p. 1677-1699, 1990.

GIMÉNEZ, S.; BISQUERT, J. **Photoelectrochemical Solar Fuel Production**. Springer, 2016.

GONDAL, A. M.; CHANG, X.; ALI, M. A.; YAMANI, Z. H.; ZHOU, Q.; JI, G. Adsorption and degradation performance of Rhodamine B over BiOBr under monochromatic 532 nm pulsed laser exposure. **Applied Catalysis A: General**, v. 397, n. 1, p. 192-200, 2011.

GONZALEZ, C. M.; DU, X.; DUNFORD, J. L.; POST, M. L. Copper tungstate thin-films for nitric oxide sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 173, p. 169-176, 2012.

GONZALEZ, C. M.; DUNFORD, J. L.; DU, X.; POST, M. L. Characterization of carrier states in CuWO<sub>4</sub> thin-films at elevated temperatures using conductometric analysis. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 201, p. 35-40, 2013.

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

GUO, W.; DUAN, Z.; MABAYOJE, O.; CHEMELEWSKI, W. D.; XIAO, P.; HENKELMAN, G.; ZHANG, Y.; MULLINS, C. B. Improved Charge Carrier Transport of Hydrogen-Treated Copper Tungstate: Photoelectrochemical and Computational Study. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 10, p. H970-H975, 2016.

HAGFELDT, A.; GRAETZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 49-68, 1995.

HAGFELDT, A.; LINDSTRÖM, H.; SÖDERGREN, S.; LINDQUIST, S-E. Photoelectrochemical studies of colloidal TiO<sub>2</sub> films: the effect of oxygen studied by photocurrent transients. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 381, n. 1-2, p. 39-46, 1995.

HILL, J. C.; CHOI, K.-S. Synthesis and characterization of high surface area CuWO<sub>4</sub> and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> electrodes for use as photoanodes for solar water oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 16, p. 5006-5014, 2013.

HU, D.; DIAO, P.; XU, D.; XIA, M.; GU, Y.; WU, Q.; LI, C.; YANG, S. Copper (II) tungstate nanoflake array films: sacrificial template synthesis, hydrogen treatment, and their application as photoanodes in solar water splitting. **Nanoscale**, v. 8, n. 11, p. 5892-5901, 2016.

HU, X.; MOHAMOOD, T.; MA, W.; CHEN, C.; ZHAO, J. Oxidative decomposition of rhodamine B dye in the presence of VO<sub>2</sub><sup>+</sup> and/or Pt (IV) under visible light irradiation: N-deethylation, chromophore cleavage, and mineralization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 51, p. 26012-26018, 2006.

INNOCENZI, P.; MALFATTI, L. Mesoporous thin films: properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4198-4216, 2013.

IŞIK, M.; SPONZA, D. T. Fate and toxicity of azo dye metabolites under batch long-term anaerobic incubations. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 4, p. 934-939, 2007.

KAPLAN, A. KAPLAN, A.; KORIN, E.; HALEVY, S.; BETTELHEIM, A.; Chemical bias of electrochemical and photoelectrochemical water splitting using a hydrogel separator. **Electrochemistry Communications**, v. 60, p. 97-99, 2015.

KHYZHUN, O. Y.; BEKENEV, V.; SOLONIN, Y. M. First-principles calculations and X-ray spectroscopy studies of the electronic structure of CuWO<sub>4</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, n. 2, p. 184-189, 2009.

KHYZHUN, O. Y.; CRAMM, S.; STRUNSKUS, T.; SOLONIN, Y. M. Electronic structure of CuWO<sub>4</sub>: XPS, XES and NEXAFS studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 389, n. 1, p. 14-20, 2005.

KIHLBORG, L.; GEBERT, E.  $\text{CuWO}_4$ , a distorted wolframite-type structure. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 26, n. 7, p. 1020-1026, 1970.

KONTOS, A. I.; KONTOS, A. G.; TSOUKLERIS, D. S.; BERNARD, M-L.; SPYRELLIS, N.; FALARAS, P. Nanostructured  $\text{TiO}_2$  films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 196, n. 1, p. 243-248, 2008.

KÖRBAHTI, B. K.; TURAN, K. M. Electrochemical Decolorization of Reactive Violet 5 Textile Dye using Pt/Ir Electrodes. **Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 229-246, 2016a.

KÖRBAHTI, B. K.; TURAN, K. M.; Evaluation of Energy Consumption in Electrochemical Oxidation of Acid Violet 7 Textile Dye using Pt/Ir Electrodes. **Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 75-92, 2016b.

KUNZ, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KWONG, W.; SAVVIDES, N.; SORRELL, C. Electrodeposited nanostructured  $\text{WO}_3$  thin films for photoelectrochemical applications. **Electrochimica Acta**, v. 75, p. 371-380, 2012.

LALIĆ, M.; POPOVIĆ, Z.; VUKAJLOVIĆ, F. Ab initio study of electronic, magnetic and optical properties of  $\text{CuWO}_4$  tungstate. **Computational Materials Science**, v. 50, n. 3, p. 1179-1186, 2011.

LI, C.-L.; FU, Z.-W. Nano-sized copper tungstate thin films as positive electrodes for rechargeable Li batteries. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 12, p. 4293-4301, 2008.

LI, J.; ZHANG, X.; AI, Z.; JIA, F.; ZHANG, L.; LIN, J. Efficient visible light degradation of rhodamine B by a photo-electrochemical process based on a  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  nanoplate film electrode. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 18, p. 6832-6836, 2007.

LIANG, L.; LIU, H.; TIAN, Y.; HAO, Q.; LIU, C.; WANG, W.; XIE, X. Fabrication of novel  $\text{CuWO}_4$  hollow microsphere photocatalyst for dye degradation under visible-light irradiation. **Materials Letters**, v. 182, p. 302-304, 2016.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JR, J. T. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

LUENLOI, T.; CHALERMSINSUWAN, B.; SREETHAWONG, T.; HINCHIRANAN, H. Photodegradation of phenol catalyzed by TiO<sub>2</sub> coated on acrylic sheets: kinetics and factorial design analysis. **Desalination**, v. 274, n. 1, p. 192-199, 2011.

MAHADIK, M. A.; SHINDE, S.S.; RAJPURE, K.Y.; BHOSALE, C.H. Photocatalytic oxidation of Rhodamine B with ferric oxide thin films under solar illumination. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 10, p. 4058-4065, 2013.

MAHMOUD, M. S.; MOSTAFA, M. K.; MOHAMED, S. A.; SOBHY, N. A.; NASR, M. Bioremediation of red azo dye from aqueous solutions by *Aspergillus niger* strain isolated from textile wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 547-554, 2017.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, J. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MARTÍNEZ-GARCÍA, A.; VENDRA, V. K.; SUNKARA, S.; HALDANKAR, P.; JASINSKI, J.; SUNKARA, M. K. Tungsten oxide-coated copper oxide nanowire arrays for enhanced activity and durability with photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 48, p. 15235-15241, 2013.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3, p. 105-145, 2009.

MAVRIČ, T.; VALANT, M.; FORSTER, M.; COWAN, A. J.; LAVRENČIČ, U.; EMIN, S. Design of a highly photocatalytically active ZnO/CuWO<sub>4</sub> nanocomposite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 483, p. 93-101, 2016.

MCGREGOR, D. B.; BROWN, A. G. HOWGATE, S.; MCBRIDE, D.; RIACH, C.; CASPARY, W. J.; CAVER, J. H. Responses of the L5178Y mouse lymphoma cell forward mutation assay. V: 27 coded chemicals. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 17, n. 3, p. 196-219, 1991.

MEHRDAD, A.; MASSOUMI, B.; HASHEMZADEH, R. Kinetic study of degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1073-1078, 2011.

MEMMING, R. Solar energy conversion by photoelectrochemical processes. **Electrochimica Acta**, v. 25, n. 1, p. 77-88, 1980.

MOHITE, S.; GANBAVLE, V.; RAJPURE, K. Solar photoelectrocatalytic activities of rhodamine-B using sprayed WO<sub>3</sub> photoelectrode. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 655, p. 106-113, 2016.

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.

NASCIMENTO, K. N. S. **Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos**. 2015. 91f. Dissertação de mestrado. Ciências dos Materiais, Universidade federal vale do são francisco, Juazeiro-BA, 2015

NATARAJAN, A.; OSKAM, G.; SEARSON, P. C. The potential distribution at the semiconductor/solution interface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 40, p. 7793-7799, 1998.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, H. G. **Eletrodos porosos contendo TiO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>: Propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante rodamina 6G e do hormônio 17  $\alpha$ -etinilestradiol em solução aquosa**. 2012. 188f. Tese Doutorado - Instituto de Química UNICAMP, São Paulo, 2012.

OLIVEIRA, H. G.; FERREIRA, L. H.; BERTAZZOLI, R.; LONGO, C. Remediation of 17- $\alpha$ -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> electrodes irradiated by a solar simulator. **Water research**, v. 72, p. 305-314, 2015.

OLIVEIRA, H. G.; NERY, D. C.; LONGO, C. Effect of applied potential on photocatalytic phenol degradation using nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3, p. 205-211, 2010.

OSRAN. Ficha técnica lâmpada HQI-TS 150 W/NDL. Disponível em: <[http://www.osram.com.br/osram\\_br/produtos/lampadas/lampadas-de-descarga-de-alta-intensidade/lampadas-de-vapores-metalicos-com-tecnologia-de-quartzo/powerstar-hqi-ts-excellence/index.jsp?productId=ZMP\\_85416](http://www.osram.com.br/osram_br/produtos/lampadas/lampadas-de-descarga-de-alta-intensidade/lampadas-de-vapores-metalicos-com-tecnologia-de-quartzo/powerstar-hqi-ts-excellence/index.jsp?productId=ZMP_85416)>. Acesso em: 9 mar. 2017.

SCHOFIELD, P.F; KNIGHT, K. S; REDFERN, S. A. T; CRESSEY, G. Distortion Characteristics Across the Structural Phase Transition in (Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)WO<sub>4</sub>. **Acta Cryst.**, v. B53, p. 102-112 1997.

PADRÃO, S. P. **Intensificação do processo de fotocatalise heterogênea usando um micro-meso fotoreator para degradação de n-decano em fase gasosa**. 2016. 60f. Dissertação (mestrado integrado em engenharia do ambiente) –Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2016.

PANDEY, P. K.; BHAVE, N.; KHARAT, R. Spray deposition process of polycrystalline thin films of CuWO<sub>4</sub> and study on its photovoltaic electrochemical properties. **Materials Letters**, v. 59, n. 24, p. 3149-3155, 2005.

PAULAUSKAS, I. E.; KATZ, J. E.; JELLISON, JR, G. E.; LEWIS, N. S.; BOATNER, L. A.; BROWNE, G. M. Growth, characterization, and electrochemical properties of doped n-type KTaO<sub>3</sub> photoanodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 5, p. B580-B587, 2009.

PELEGRINI, R.T.; FREIRE, R. S.; DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 13, p. 2849-2853, 2001.

PILLI, S. K.; DEUTSCH, T. G.; FURTAK, T. E.; BROWN, L. D.; TURNER, J. A.; HERRING, A. M. BiVO<sub>4</sub>/CuWO<sub>4</sub> heterojunction photoanodes for efficient solar driven water oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 9, p. 3273-3278, 2013.

PYPER, K. J.; YOUREY, J. E.; BARTLETT, B. M. Reactivity of CuWO<sub>4</sub> in photoelectrochemical water oxidation is dictated by a midgap electronic state. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 47, p. 24726-24732, 2013.

QUADER, A. A. Treatment of textile wastewater with chlorine: an effective method. **Chemical Engineering Research Bulletin**, v. 14, n. 1, p. 59-63, 2010.

RADECKA, M.; REKAS, M.; Tenczek-Zajac, A.; ZAKRZEWSKA, K. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis. **Journal of power sources**, v. 181, n. 1, p. 46-55, 2008.

RAJESHWAR, K. **In Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry**. New York, 2007.

REDDYPRASAD, P.; NAIDOO, E. B. Ultrasonic synthesis of high fluorescent C-dots and modified with CuWO<sub>4</sub> nanocomposite for effective photocatalytic activity. **Journal of Molecular Structure**, v. 1098, p. 146-152, 2015.

RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

ROCHAT, J.; DEMENGE, P.; RERAT, J. Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B. **Toxicological European research. Recherche europeenne en toxicologie**, v. 1, n. 1, p. 23-26, 1978.

RUIZ-FUERTES, J.; ERRANDONEA, D.; LACOMBA-PERALES, R.; SEGURA, A.; GONZÁLEZ, J.; RODRÍGUEZ, F.; MANJÓN, F. J.; RAY, S.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; MUÑOZ, A.; ZHU, ZH.; TU, C. Y. High-pressure structural phase transitions in  $\text{CuWO}_4$ . **Physical Review B**, v. 81, n. 22, p. 224115, 2010.

RUIZ-FUERTES, J.; FRIEDRICH, A.; PELLICER-PORRES, J.; ERRANDONEA, D.; SEGURA, A.; MORGENROTH, W.; HAUSSÜHL, E.; TU, C.-Y.; POLIAN, A. Structure solution of the high-pressure phase of  $\text{CuWO}_4$  and evolution of the Jahn–Teller distortion. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 18, p. 4220-4226, 2011.

RUIZ-FUERTES, J.; SEGURA, A.; RODRÍGUEZ, F.; ERRANDONEA, D.; SANZ-ORTIZ, M. N. Anomalous High-Pressure Jahn-Teller Behavior in  $\text{CuWO}_4$ . **Physical review letters**, v. 108, n. 16, p. 166402, 2012.

SALAMANCA, M.; LICEA, Y. E.; ECHAVARRÍA, A.; FARO, A. C. JR.; PALACIO L. A. Hydrothermal synthesis of new wolframite type trimetallic materials and their use in oxidative dehydrogenation of propane. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 41, p. 9583-9591, 2009.

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.

SHEKOFTEH-GOHARI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Fabrication of novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts through photosensitization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  with  $\text{CuWO}_4$ . **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, p. 174-184, 2016.

SHIMADA, T.; YAMAZAKI, H.; MIMURA, M.; INUI, Y.; GUENGERICH F. P. Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens and toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese and 30 Caucasians. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 270, n. 1, p. 414-423, 1994.

SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, A. M. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and pigments**, v. 37, n. 4, p. 335-356, 1998.

SOARES, P. A.; SOUZA, R.; SOLER, J.; SILVA, T. F. C. V.; SOUZA, SELENE M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 450-462, 2017.

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. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 21, p. 5552-5556, 1994.

SOUZA, E.L.S.; DALMASCHIO, C.J.; FILHO, M.G.R.; LUZ JR, G.E.; SANTOS, R.S.; LONGO, E.; CAVALCANTE, L.S. "Structural refinement and photocatalytic properties of CuWO<sub>4</sub> crystals". *Microscopy advances in scientific research and education*, (Accepted-Cod-152), 2014.

SOYLAK, M.; UNSAL, Y. E.; YILMAZ, E.; TUZEN, M. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. **Food and chemical toxicology**, v. 49, n. 8, p. 1796-1799, 2011.

TANG, Y. NANNAM, R.; FEILA, L.; MENGSHA, C.; HONGMEI, D.; YUNHUAI, Z.; PENG, X. Enhancement of the photoelectrochemical performance of CuWO<sub>4</sub> films for water splitting by hydrogen treatment. **Applied Surface Science**, v. 361, p. 133-140, 2016.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46, 1968.

UMUKORO, E. H.; PELEYEJU, M. G.; NGILA, J. C.; AROTIBA, A. 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**, 2017.

VALENTI, M.; DOLAT, D.; BISKOS, G.; SCHMIDT-OTT, A.; SMITH, W. A. Enhancement of the photoelectrochemical performance of CuWO<sub>4</sub> thin films for solar water splitting by plasmonic nanoparticle functionalization. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 4, p. 2096-2104, 2015.

VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films. **Solar energy materials and solar cells**, v. 38, n. 1-4, p. 401-410, 1995.

XIE, X.; LIU, M.; WANG, C.; CHEN, L.; XU, J.; CHENG, Y.; DONG, H.; LU, F.; WANG, W.-H.; LIU, H.; WANG, W. Efficient photo-degradation of dyes using CuWO<sub>4</sub> nanoparticles with electron sacrificial agents: a combination of experimental and theoretical exploration. **RSC Advances**, v. 6, n. 2, p. 953-959, 2016.

XIONG, X.; CHEN, H.; XU, Y. Improved photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> on the Addition of CuWO<sub>4</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 5946-5953, 2015.



XUE, Y.; SUN, Y.; WANG, G.; YAN, K.; ZHAO, J. Effect of  $\text{NH}_4\text{F}$  concentration and controlled-charge consumption on the photocatalytic hydrogen generation of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays. **Electrochimica Acta**, v. 155, p. 312-320, 2015.

YE, W.; CHEN, F.; ZHAO, F.; HAN, N.; LI, Y.  $\text{CuWO}_4$  Nanoflake Array-Based Single-Junction and Heterojunction Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 14, p. 9211-9217, 2016.

YOUREY, J. E. **Photoelectrochemical and Photocatalytic Water Oxidation using Metal Oxides**. 2014. 205f. Doctor of Philosophy (Chemistry). University of Michigan, 2014.

YOUREY, J. E.; BARTLETT, B. M. Electrochemical deposition and photoelectrochemistry of  $\text{CuWO}_4$ , a promising photoanode for water oxidation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 21, p. 7651-7660, 2011.

YOUREY, J. E.; KURTZ, J. B.; BARTLETT, B. M. Water oxidation on a  $\text{CuWO}_4\text{-WO}_3$  composite electrode in the presence of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ : Toward solar Z-scheme water splitting at zero bias. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 4, p. 3200-3205, 2012.

YOUREY, J. E.; PYPER, K. J.; KURTZ, J. B.; BARTLETT, B. M. Chemical stability of  $\text{CuWO}_4$  for photoelectrochemical water oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 17, p. 8708-8718, 2013.

ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; HABIBI, M.; AKIA, M.; ISA, M. H. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: a comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 2015.

ZHANG, H.; YILMAZ, P.; ANSARI, J. O.; KHAN, F. F.; BINIONS, R.; KRAUSE, S.; DUNN, S. Incorporation of Ag nanowires in  $\text{CuWO}_4$  for improved visible light-induced photoanode performance. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, p. 9638-9644, 2015.

ZHAO, X.; ZHU, Y. Synergetic degradation of rhodamine B at a porous  $\text{ZnWO}_4$  film electrode by combined electro-oxidation and photocatalysis. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 10, p. 3367-3372, 2006.

ZHOU, K. ZHU, Y.; YANG, X.; JIANG, X.; LI, C. Preparation of graphene- $\text{TiO}_2$  composites with enhanced photocatalytic activity. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 353-359, 2011.

ZLAMAL, M.; MACAK, J. M.; SCHMUKI, P.; KRÝSA, J. Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized  $\text{TiO}_2$  nanotubes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 12, p. 2822-2826, 2007