

## Caracterização morfológica e eletroquímica de eletrodo poroso de filme de $\text{TiO}_2$ modificado com $\text{WO}_3$ para aplicação em fotoeletrocatalise

Haroldo Gregório de Oliveira (PG)\*, Daniel Francisco de Oliveira (PG), Daiane C. Nery (IC), Matheus P. Paschoalino (PG), Claudia Longo (PQ). [greg@iqm.unicamp.br](mailto:greg@iqm.unicamp.br).

Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, 13084-971, Campinas-SP.

Palavras Chave:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , fenol, fotocatalise heterogênea.

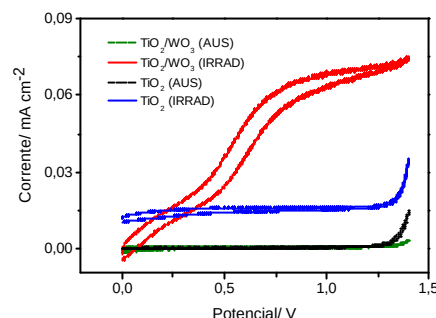
### Introdução

Óxidos semicondutores, em especial o  $\text{TiO}_2$ , têm sido amplamente utilizados na degradação de poluentes orgânicos. A atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  (energia de banda proibida,  $E_g = 3,2$  eV); resulta da separação de cargas que ocorre sob radiação UV,  $\lambda < 380\text{nm}$ , com formação do par elétron lacuna,  $e^-_{bc}/h^+_{bv}$ . Na superfície do óxido formam-se radicais hidroxila,  $\text{OH}^\bullet$ , que devido ao alto poder oxidante possibilita a completa degradação de diversos poluentes orgânicos. Considerando que a radiação UV corresponde a menos que 5% do espectro solar, a eficiência do processo de fotocatalise pode ser aumentada com maior aproveitamento de energia solar utilizando semicondutores com menor  $E_g$  como, p.ex., o  $\text{WO}_3$  ( $E_g = 2,5$  eV).

### Resultados e Discussão

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram depositados sobre eletrodo transparente de vidro-FTO a partir de suspensão aquosa de partículas de anatase ( $\varnothing = 25\text{nm}$ ) contendo polietilenoglicol PEG 20000, seguido por aquecimento a  $450^\circ\text{C}$ . Os filmes apresentaram transparência e ótima aderência ao substrato. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram estrutura relativamente uniforme e porosa. Os filmes de óxido misto foram preparados adicionando-se  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  à suspensão (43% m/m em relação ao  $\text{TiO}_2$ ). Foram obtidos filmes similares, porém mais opacos e com microestrutura menos uniforme que os filmes de  $\text{TiO}_2$ . A caracterização eletroquímica dos filmes (área ativa de  $1\text{ cm}^2$ ) foi realizada por voltametria cíclica utilizando eletrodo de referência  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  e contra eletrodo de platina em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Na ausência de irradiação, para ambos eletrodos, os sistemas apresentaram baixa corrente capacitiva em intervalo de potencial de 0,0 a 1,4 V, devido às reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio, respectivamente (Figura 1). Sob radiação policromática de  $100\text{ mW cm}^{-2}$ , obtida em banco óptico com lâmpada de  $\text{Hg}/\text{Xe}$ , a fotocorrente aumentou de 2 e 6 vezes para eletrodo de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , respectivamente. Em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M contendo 50 ppm de fenol as

fotocorrentes obtidas com filme de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  na ausência de radiação e sob  $100\text{ mWcm}^{-2}$  foram mais elevadas, ao redor de 2 e 1,4 vezes respectivamente, comparadas as obtidas com filme de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 1.** Voltametria dos filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  na ausência de radiação (AUS) e sob  $100\text{ mWcm}^{-2}$  (IRRAD) em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

A atividade fotocatalítica dos eletrodos foi investigada utilizando solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo 50 ppm de fenol. Após 3 horas sob irradiação policromática, análises de carbono orgânico total (COT) revelaram que os valores de decomposição de fenol foram 7% e 29% para os sistemas de fotocatalise heterogênea utilizando filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , respectivamente.

### Conclusões

Os filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  apresentaram microestruturas semelhantes. Na ausência de irradiação não foram observadas alterações significativas nos voltamogramas realizados para ambos os filmes, porém, sob radiação policromática, o filme de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  apresentou maior fotocorrente e maior atividade catalítica na degradação de fenol.

### Agradecimentos

AIRTON LOURENÇO (IFGW-UNICAMP), DAISO C.O. LTD (OSAKA), FAPESP e CNPq.

<sup>1</sup>Solars, R., Santato, C. Jorand-Sartorette, M. Ulmann and J. Augustynski; "Photoelectrolytic oxidation of organic species at mesoporous tungsten trioxide film electrode under visible light illumination", *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 715-721.

<sup>2</sup>Higashimoto, S.; Sakiyama, M., Azuma, M.;  
“Photoelectrochemical properties of hybrid WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> electrode.  
Effect of structure of WO<sub>3</sub> on charge separation behavior”, *Thin  
solid film* 503 (2006) 201-206.