### Universidade Federal do Espírito Santo

#### Centro de Ciências Exatas

# Programa de Pós-Graduação em Química

### **Alveriana Tagarro Tomaz**

# Fotoeletrocatálise e sua aplicação na degradação de corantes

O rápido crescimento populacional combinado com a industrialização impulsionaram a distribuição generalizada de poluentes orgânicos e inorgânicos nos ecossistemas aquáticos (BHARDWAJ et al., 2019). Poluentes estes que podem causar contaminações ao alterar características físicas, químicas e biológicas da água. (CETESB, 2018).

Dentre os diversos poluentes já encontrados em corpos hídricos, pode-se citar metais traço na Bacia Hidrográfica do córrego São Mateus, MG, em 2014 (ROCHA; COSTA; AZEVEDO, 2019); formação de espuma causada por detergente doméstico no rio Iguaçu, PR, em 2006 (TRIBUNAPR, 2013); hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, no ano de 2017 no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR (LIMA, 2019); e corantes em 2020 no Rio Santa Maria da Vitória, ES, (AGAZETA, 2020).

Com isso, dentre os diferentes métodos de remediação de poluentes relatados na literatura, os processos de oxidação avançada (POAs) têm ganhado destaque atualmente para a degradação de espécies de grande toxicidade presentes em meio aquoso. Esses processos são baseados na geração de espécies oxidantes reativas como radicais hidroxila (• OH) ou outras espécies oxidantes fortes produzidas *in situ* para causar uma sequência de reações que quebram as macromoléculas em substâncias menores e menos nocivas ou mesmo mineralizam completamente as macromoléculas em água e dióxido de carbono (MURGOLO et al., 2021; YE et al., 2021).

Diferentes POAs, foram desenvolvidas para tratar águas residuais, entre elas a fotocatálise. Entretanto a aplicação de fotocatálise é restrita pela rápida

recombinação de pares de elétrons e buracos fotogerados tornando em alguns casos a mineralização lenta. A eficiência do processo de fotocatálise somente é vantajosa quando leva-se em conta o consumo energético e em meio a efluentes diluídos. Para contornar essa limitação, a combinação entre a fotocatálise original com uma segunda técnica tem sido uma alternativa altamente viável para elevar os parâmetros de eficiência do processo (COSTA, 2009; YE et al., 2021).

A fotoeletrocatálise é uma técnica que depende da combinação entre os métodos eletroquímicos e fotocatalíticos, sendo um método eficiente e econômico para a conversão direta de energia solar em energia química (MENG; ZHANG, 2018). A partir dessa técnica, é possível oferecer uma efetividade mais significativa para o tratamento de águas residuais. Geralmente, o sistema contém um fotoânodo que é exposto à luz, sendo concomitantemente aplicado um potencial de polarização constante, ou um potencial de célula, ou ainda, uma densidade de corrente de ânodo constante (YE et al., 2021).

Quando um fotocatalisador semicondutor é iluminado, caso a energia do fóton incidente seja maior do que o *bandgap* do semicondutor, os elétrons na banda de valência podem ser ativados e entrar na banda de condução, criando elétrons fotogerados (e<sup>-</sup>) e buracos (h<sup>+</sup>). O h<sup>+</sup> gerado tem forte capacidade de oxidação e pode migrar para a superfície para reagir diretamente com produtos orgânicos ou reagir com H<sub>2</sub>O/OH, formando radicais hidroxila. Além disso, os elétrons fotogerados podem reagir com o oxigênio dissolvido e formar espécies reativas de oxigênio. (CAO; WANG; ZHAO, 2017).

Quando um potencial de polarização é aplicado ao fotoânodo semicondutor, os elétrons fotogerados podem ser transferidos para o cátodo por meio do circuito externo. Desta forma, os buracos fotogerados podem se concentrar no ânodo e a recombinação dos pares de elétrons e buracos fotogerados pode ser diminuída. Com isso os poluentes podem ser degradados de forma mais eficaz (CAO; WANG; ZHAO, 2017).

A técnica pode ser utilizada na degradação de diversos poluentes, tais como corantes (SUHADOLNIK et al., 2019; TUROLLA; BESTETTI; ANTONELLI, 2018), metais traço (YE et al., 2021), compostos farmacêuticos (NADA et al., 2021), compostos fenólicos (JU et al., 2021) e pesticidas (VARMA et al., 2020).

Os corantes são poluentes com grande relevância na literatura, sendo utilizados em diversos setores industriais, como por exemplo na indústria de cosméticos (RIBEIRO et al., 2021), de corantes para impressão em papel (ZAMPETA et al., 2021), de tintas (BARBOSA, 2018), de coloração de couros (PINHEIRO, 2021) e no setor têxtil (METHNENI et al., 2021).

A indústria têxtil é responsável por grande quantidade de efluentes altamente poluidores, com elevada carga orgânica (KISHOR et al., 2021). De forma que, quando lançados em corpos hídricos sem o tratamento adequado alteram a coloração das águas por sua coloração característica, impedindo a penetração de luz, retardando a fotossíntese, inibindo o crescimento da biota aquática e interferindo na solubilidade dos gases na água (MOYA et al., 2010).

Sabendo que os corantes são materiais amplamente utilizados em diversas indústrias e seus malefícios alguns autores tem estudado a técnica de fotoeletrocatálise na sua degradação.

Turolla e colaboradores, por exemplo, estudaram a técnica na degradação do corante Reactive Red 243, onde a configuração do reator foi otimizado levando em conta parâmetros como a distância entre a lâmpada UV e o eletrodo, além da voltagem de polarização e a concentração do corante. Após a otimização, o processo foi capaz de descolorir 90% do corante e mineralizar 60% no tempo de 45 e 100min, respectivamente (TUROLLA; BESTETTI; ANTONELLI, 2018).

Desta forma é possível afirmar que a fotoeletrocatálise tem se mostrado como uma alternativa eficiente na degradação de corantes, onde diversos fatores podem afetar seu desempenho. Porém, ainda é necessário desenvolver e projetar reatores de fotoeletrocatálise versáteis que possam ir além da escala laboratorial.

# REFERÊNCIAS

- AGAZETA. Rio aparece com coloração roxa e causa susto em Santa Maria de Jetibá. Disponível em: <a href="https://www.agazeta.com.br/es/montanhas/rio-aparece-com-coloracao-roxa-em-santa-maria-de-jetiba-0120">https://www.agazeta.com.br/es/montanhas/rio-aparece-com-coloracao-roxa-em-santa-maria-de-jetiba-0120</a>.
- BARBOSA, A. D. Conjugação das técnicas de coagulação química (Moringa oleífera) e eletroquímica (DDB) no tratamento de efluente real de indústria de tintas. [s.l.] Universidade Federal de Goiás, 2018.
- BHARDWAJ, N. K. et al. Approaches for converting sugarcane trash, a promising agro residue, into pulp and paper using soda pulping and elemental chlorine-free bleaching. **Journal of Cleaner Production**, v. 217, p. 225–233, abr. 2019.
- CAO, D.; WANG, Y.; ZHAO, X. Combination of photocatalytic and electrochemical degradation of organic pollutants from water. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 6, p. 78–84, ago. 2017.
- CETESB. Conformidade ambiental com requisitos técnicos e legais. 1. ed. São Paulo: [s.n.].
- COSTA, C. R. Tratamento de efluentes provenientes de curtumes utilizando os processos eletroquímico e fotoeletroquímico. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 25 jun. 2009.
- JU, L. et al. The degradation mechanism of Bisphenol A by photoelectrocatalysis using new materials as the working electrode. **Surfaces and Interfaces**, v. 23, p. 100967, abr. 2021.
- KISHOR, R. et al. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105012, abr. 2021.
- LIMA, B. A. Estudo da poluição hídrica do complexo estuarino de Paranaguá–PR, causado pela presença de HPAS, n-alcanos e contaminantes emergentes. Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.
- MENG, X.; ZHANG, Z. Two dimensional graphitic materials for photoelectrocatalysis: A short review. **Catalysis Today**, v. 315, p. 2–8, out. 2018.
- METHNENI, N. et al. Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. **Environmental Research**, v. 196, p. 110956, maio 2021.
- MOYA, R. et al. Contributions to a better comprehension of redox-mediated decolouration and detoxification of azo dyes by a laccase produced by Streptomyces cyaneus CECT 3335. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 7, p. 2224–2229, abr. 2010.
- MURGOLO, S. et al. Novel TiO<sub>2</sub>-based catalysts employed in photocatalysis

- and photoelectrocatalysis for effective degradation of pharmaceuticals (PhACs) in water: A short review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 30, p. 100473, ago. 2021.
- NADA, A. A. et al. Photoelectrocatalysis of paracetamol on Pd–ZnO/ N-doped carbon nanofibers electrode. **Applied Materials Today**, v. 24, p. 101129, set. 2021.
- PINHEIRO, N. S. C. Estudo e aplicação de diferentes farelos de rebaixamento como adsorventes de baixo custo para corantes da indústria coureira. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.
- RIBEIRO, M. R. et al. Synthesis of value-added materials from the sewage sludge of cosmetics industry effluent treatment plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105367, ago. 2021.
- ROCHA, C. H. B.; COSTA, H. F.; AZEVEDO, L. P. Heavy metals in the São Mateus Stream Basin, Peixe River Basin, Paraiba do Sul River Basin, Brazil. **Ambiente e Agua An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 14, n. 3, p. 1, 21 maio 2019.
- SUHADOLNIK, L. et al. Continuous photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of a reactive textile dye for wastewater-treatment processes: Batch, microreactor and scaled-up operation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 72, p. 178–188, abr. 2019.
- TRIBUNAPR. Espuma no rio Iguaçu foi causada por detergente de esgoto doméstico Curitiba, 2013. Disponível em:
- <a href="https://tribunapr.uol.com.br/noticias/espuma-no-rio-iguacu-foi-causada-por-detergente-de-esgoto-domestico/">https://tribunapr.uol.com.br/noticias/espuma-no-rio-iguacu-foi-causada-por-detergente-de-esgoto-domestico/</a>
- TUROLLA, A.; BESTETTI, M.; ANTONELLI, M. Optimization of heterogeneous photoelectrocatalysis on nanotubular TiO<sub>2</sub> electrodes: Reactor configuration and kinetic modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 182, p. 171–179, jun. 2018.
- VARMA, K. S. et al. Photocatalytic degradation of pharmaceutical and pesticide compounds (PPCs) using doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials: A review. **Water-Energy Nexus**, v. 3, p. 46–61, 2020.
- YE, S. et al. Simultaneous removal of organic pollutants and heavy metals in wastewater by photoelectrocatalysis: A review. **Chemosphere**, v. 273, p. 128503, jun. 2021.
- ZAMPETA, C. et al. Treatment of real industrial-grade dye solutions and printing ink wastewater using a novel pilot-scale hydrodynamic cavitation reactor.

  Journal of Environmental Management, v. 297, p. 113301, nov. 2021.