

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
TECNOLOGIA PARA RECURSOS AMAZÔNICOS - PPGCTRA

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM USO DE Ti/Cu_2O
APLICADO NA REDUÇÃO DE NITRATO

ALEXANDRO DA SILVA ALVES

ITACOATIARA

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
TECNOLOGIA PARA RECURSOS AMAZÔNICOS - PPGCTRA

ALEXANDRO DA SILVA ALVES

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM USO DE Ti/Cu₂O
APLICADO NA REDUÇÃO DE NITRATO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Orientadora: Prof. Dra. Fabiana Maria Monteiro Paschoal

ITACOATIARA

2016

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Alves, Alexandre da Silva
A474f Fotocatálise heterogênea com uso de Ti/Cu₂O aplicado na
redução de nitrato / Alexandre da Silva Alves. 2016
73 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Fabiana Maria Monteiro Paschoal
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos
Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. tratamento de água. 2. titânio. 3. óxido de cobre. 4. compostos
inorgânicos. I. Paschoal, Fabiana Maria Monteiro II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título

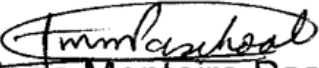
ALEXANDRO DA SILVA ALVES

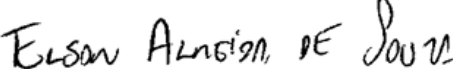
Fotocatálise Heterogênea com Uso de Ti/Cu₂O
Aplicado na Redução de Nitrato

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Aprovado em 28 de julho de 2016.

BANCA EXAMINADORA


Dra. Fabiana Maria Monteiro Paschoal, Presidente.
Universidade Federal do Amazonas


Dra. Elson Almeida de Souza
Universidade Federal do Amazonas


Dra. Márcia Cristina Bisinoti
Universidade Estadual Paulista

*Com carinho e amor, DEDICO ESTE TRABALHO
as minhas filhas Ágatha Fernanda e Ana Júlia
pela alegria de tê-las em minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me permitir recomeçar, me superar, ter coragem e forças para vencer todos os dias;

À minha família que sempre confiou na minha capacidade de enfrentar os desafios que a vida proporciona para alcançar os objetivos;

À minha esposa Joelma Santos que acompanhou meus momentos de angústia e vibra por cada uma de minhas conquistas;

Aos colegas de laboratório pelo companheirismo, em especial ao Fagnaldo Pontes e Orivaldo Júnior pela amizade e inquestionável disposição em ajudar com esse trabalho;

À Josenita Alves (*in memoriam*) pela sua eterna amizade e alegria nos momentos de descontração;

À professora Dra. Fabiana Paschoal pela orientação, confiança, apoio, amizade, conhecimento e experiência compartilhada durante os anos de trabalho juntos;

Aos demais professores pela amizade, em especial a profa. Edilanê Mendes e Lucilene de Lima pela motivação e contribuições diversas;

Ao professor Henane Barud do Centro Universitário de Araraquara (UNIARA) – Unidade II – por se dispor a nos ajudar com complementos para este estudo;

Aos membros da banca, o prof. Dr. Elson Souza e a profa. Dra. Márcia Bisinoti, por aceitarem contribuir com este trabalho;

Ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia (ICET) pela oportunidade de participar do programa de pós-graduação;

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida;

À todas as pessoas que, direta ou indiretamente, ainda que de forma singela, contribuíram com esse trabalho ao longo desses dois anos.

“Faça o que puder, com o que você tem, onde estiver.”

Theodore Roosevelt

*“O saber a gente aprende com os mestres e os livros.
A sabedoria se aprende com a vida e com os humildes.”*

Cora Coralina

RESUMO

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM USO DE Ti/Cu₂O APLICADO NA REDUÇÃO DE NITRATO

O aumento de contaminantes contendo íons nitrato (NO₃⁻) em água para abastecimento pelo uso de fertilizantes na agricultura (NH₄NO₃, Ca(NO₃)₂, KNO₃, etc.), tornam os métodos de tratamento convencionais menos viáveis por ser uma espécie quimicamente estável com baixo potencial de precipitação. Com isso, propõe-se o uso do titânio com filme de óxido cuproso (Ti/Cu₂O) como um novo semicondutor do tipo-*p* em tratamentos fotocatalíticos aplicado na redução de íons nitrato (NO₃⁻) sob luz ultravioleta (UV) com agitação de uma amostra contendo 15,0 mg.L⁻¹ de NO₃⁻. O filme de Cu₂O foi eletrodepositado em uma placa de titânio metálico (5cm x 5cm) sob potencial de -0,4 V (vs Ag/AgCl, KCl sat), por um período de 30 minutos, em solução de pH 9,0 contendo 0,4 mol.L⁻¹ de sulfato cúprico penta hidratado – CuSO₄.5H₂O – e 3,0 mol.L⁻¹ de ácido láctico – C₃H₆O₃ – mantido à 60°C. Durante os processos fotocatalíticos, alíquotas em triplicatas foram coletadas nos tempos de 0, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos (min) de tratamento e logo analisadas. Após 90 min de tratamento, observou-se na fotoeletrocatalise +0,1V uma redução de 93,8% de NO₃⁻ mantendo em solução 6,3% de NO₃⁻, 7,2% de NO₂⁻ e 86,5% de NH₄⁺ ou N₂. Para fotoeletrocatalise +0,2V observou-se uma redução de 77,1% de NO₃⁻ mantendo em solução 22,9% de NO₃⁻, 12,1% de NO₂⁻ e 65,0% de NH₄⁺ ou N₂. Esses resultados mostraram que eletrodo proposto (Ti/Cu₂O) apresenta potencial como redutor de íons nitrato, em solução aquosa, com possibilidade de ser usado em soluções com concentrações maiores que 15 mg.L⁻¹.

Palavras-chaves: tratamento de água, titânio, óxido de cobre, compostos inorgânicos.

ABSTRACT

HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS WITH USE OF Ti/Cu₂O APPLIED IN NITRATE REDUCTION

The increase of contaminants nitrate ions (NO₃⁻) in water supplies to the use of fertilizers in agriculture (NH₄NO₃, Ca(NO₃)₂, KNO₃, etc.), make them conventional methods of treatment less viable to be a chemically stable species with low potential for precipitation. Thus, the use of titanium with copper oxide film is proposed (Ti / Cu₂O) as a new semiconductor p-type in photocatalytic treatments applied to the reduction of nitrate ions (NO₃⁻) under ultraviolet light (UV) stirring a sample containing 15.0 mg.L⁻¹ NO₃⁻. The Cu₂O film was electrodeposited on a titanium metal plate (5cm x 5cm) in potential of -0.4 V (vs. Ag / AgCl, KCl sat), for a period of 30 minutes at pH 9 solution containing 0.4 mol.L⁻¹ cupric sulphate pentahydrate - CuSO₄.5H₂O - and 3.0 mol.L⁻¹ acetic acid - C₃H₆O₃ - maintained at 60°C. During the photocatalytic processes, aliquots in triplicates were collected at 0, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 and 90 minutes (min) treatment and then analyzed. After 90 minutes of treatment, observed in the photoelectrocatalysis +0.1V a reduction 93.8% of NO₃⁻ maintained in solution 6.3% of NO₃⁻, 7.2% of NO₂⁻ and 86.5% of NH₄⁺ or N₂. For photoelectrocatalysis +0,2V there was a reduction 77.1% of NO₃⁻ maintained in solution 22.9% of NO₃⁻, 12.1% of NO₂⁻ and 65.0% of NH₄⁺ or N₂. These results showed that proposed electrode (Ti/Cu₂O) has potential as a reducing nitrate ions in aqueous solution, with the possibility of being used in solutions with concentrations greater than 15 mg.L⁻¹.

Keywords: water treatment, titanium, copper oxide, inorganic compounds.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Ciclo do nitrogênio.....	17
Figura 2 - <i>N</i> -nitrosamina. R= Grupo alquila; R'= Grupo alquila ou H.....	21
Figura 3 - <i>N</i> -nitrosodimetilamina.....	22
Figura 4 - Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico em uma partícula de semicondutor na presença de um poluente em solução aquosa. BV : banda de valência; BC : banda de condução; e⁻ : elétron; h⁺ : lacuna; hν : radiação; P : poluente; P⁺ : poluente oxidado.	26
Figura 5 – Crescimento de um grão de Cu ₂ O na direção [100] em (a) pH < ou = 10 e (b) pH > 10.	29
Figura 6 – Arranjo experimental de um sistema de eletrodeposição.	30
Figura 7 – Esquema do mecanismo de eletrodeposição.	31
Figura 8 – Transiente de corrente típico de eletrodeposição potencioestática quando o substrato não tem semelhança com o material depositado.....	32
Figura 9 - Esquema de um reator fotoeletroquímico de um compartimento. Em (1) eletrodo de Ag/AgCl (eletrodo de referência) inserido em um capilar de Luggin; (2) eletrodo de Ti/Cu ₂ O (eletrodo de trabalho); (3) tubo de quartzo; (4) entrada para ar ou nitrogênio; (5) contra-eletrodo de platina; (6) saída e (7) entrada para água; (8) lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.	35
Figura 10 – Reator fotoquímico de um compartimento.....	36
Figura 11 – Reator fotoeletroquímico de dois compartimentos: (1) compartimento anódico contendo o eletrodo de fio de Pt e (2) compartimento catódico (fotocátodo) contendo o eletrodo de Ti/Cu ₂ O e o eletrodo de Ag/AgCl.	36
Figura 12 - Mecanismo de reação da sulfanilamida com nitrito na presença de NED.	38
Figura 13 - Mecanismo de reação da NH ₃ com ácido salicílico catalisada por nitropussiato de sódio.	39
Figura 14 – Comparação da coloração obtida no eletrodo de <i>p</i> -Ti/Cu ₂ O, após eletrodeposição do filme de Cu ₂ O, com os eletrodos de <i>p</i> -Cu/Cu ₂ O e <i>n</i> -Ti/TiO ₂ . Ti/TiO ₂	41
Figura 15 – Eletrodos de Ti/Cu ₂ O após tratamentos em análises voltamétricas, processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos.	41
Figura 16 – Eletrodo de Ti/Cu ₂ O após tratamento térmico à 450°C por 30 min.	42

Figura 17 – Placa de Ti/Cu ₂ O após eletrodeposição em pH 12,0 e -0,4V.....	43
Figura 18 – Transiente de corrente da eletrodeposição de Cu ₂ O sobre substrato de Ti com variação de pH (9,0; 12,0 e 12,5) à -0,4 V.....	44
Figura 19 – Transientes de correntes para três potenciais de deposição sob regime difusivo.	45
Figura 20 – Placa de Ti/Cu ₂ O com processo de eletrodeposição incompleto.	46
Figura 21 - Curva da fotocorrente gerada para o semicondutor Ti/Cu ₂ O na ausência e na presença de luz UV em solução de 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl e 0,1 mol. L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄ , 24°C.	49
Figura 22 - Curva da fotocorrente gerada para o semicondutor Ti/Cu ₂ O em diferentes concentração do íon NO ₃ ⁻ na presença de luz UV em solução de 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl, 24°C.....	50
Figura 23 - Curva da fotocorrente gerada para o semicondutor Ti/Cu ₂ O entre -0,3V e 0,0V em diferentes concentração do íon NO ₃ ⁻ na presença de luz UV em solução de 0,1 mol.L ⁻¹ NaCl, 24°C.....	51
Figura 24 - Curva analítica para íons nitrato na faixa de concentração de 1– 30 mg.L ⁻¹	52
Figura 25 - Curva analítica para íons nitrito na faixa de concentração de 0,1–1,0 mg.L ⁻¹	52
Figura 26 - Curva analítica para amônia na faixa de concentração de 3,0– 20,0 mg.L ⁻¹	53
Figura 27 – Comportamento de remoção de nitrato durante a fotoeletrocatalise sob potencial +0,2V, pH 5,8 à 24°C.	54
Figura 28 – Efeito do processo fotoeletrocatalítico na redução de nitrato a nitrito sob potencial + 0,2V, pH 5,8, a 24°C.	55
Figura 29 – Efeito do processo fotoeletrocatalítico na redução de nitrato a nitrito sob potencial + 0,1V, pH 5,8, a 24°C.	57
Figura 30 - Perfil de remoção do nitrato durante 80 min de tratamento (FT) fotolítico (agitação), (FC) fotocatalítico (agitação) e (FEC) fotoeletrocatalítico (sem agitação). A partir da solução inicial de nitrato contendo uma concentração de 5,0 mg.L ⁻¹	59

LISTA DE SIGLAS

CE	Contra-eletrodo
DNA	Deoxyribonucleic acid (Ácido deoxiribonucléio)
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
FC	Fotocatálise
FEC	Fotoeletrocatálise
FT	Fotólise
NDMA	<i>N</i> - nitrosodimetilamina
NED	<i>N</i> - (1-naftil) - etilenamida - dihidrocloreto
OMS	Organização Mundial de Saúde
UV	Radiação Ultravioleta
VIS	Visível
VL	Voltametria Linear

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
Capítulo 1	14
1.1 Caracterização geral da problemática	15
1.1.1 Objetivo Geral.....	16
1.1.2 Objetivos Específicos	16
1.2 Revisão bibliográfica	17
1.2.1 Nitrato (NO_3^-)	17
1.2.2 Nitrato e sua relação com a toxicidade	20
1.2.3 Remoção do Nitrato.....	22
1.2.4 Fotocatálise e Fotoeletrocatalise.....	25
1.2.4.1 Óxido Cuproso (Cu_2O).....	28
1.2.4.1.1 Eletrodeposição.....	29
EXPERIMENTAL	33
Capítulo 2	33
2.1 Instrumentação	34
2.2 Preparo do fotoeletrodo Ti/Cu_2O	34
2.3 Célula para caracterização do Ti/Cu_2O por voltametria linear	35
2.4 Processo de remoção do NO_3^-	36
2.4.1 Método para quantificação de nitrato	37
2.4.2 Método para quantificação de nitrito.....	37
2.4.3 Método para quantificação de amônia	38
RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
Capítulo 3	40
3.1 Caracterização do fotoeletrodo de Ti/Cu_2O	41
3.1.1 Estudo do pH e Transiente de corrente	43
3.1.1.1 Análise dos transientes de corrente	43
3.1.2 Análise da fotoatividade do Ti/ Cu_2O	48

3.2 Curvas analítica para NO₃⁻, NO₂⁻ e NH₃.....	51
3.3 Estudo fotoeletrocatalítico para a redução de íons nitrato em eletrodos de Ti/Cu₂O	53
3.3.1 Influência do potencial aplicado na remoção de íons nitrato em eletrodos de Ti/Cu ₂ O por redução fotoeletrocatalítica.....	56
3.4 Comparação da eficiência das técnicas de fotólise; fotocátalise e fotoeletrocatalise na redução de íons nitrato a nitrito em eletrodos de Ti/Cu₂O	59
CONCLUSÃO	62
Capítulo 4.....	62
REFERÊNCIAS.....	64



INTRODUÇÃO

Capítulo 1

1.1 Caracterização geral da problemática

A água tem importância vital para todas as formas de vidas (SCORSARFAVA *et al*, 2010; SILVA; MELO; ALVA, 2010) e desempenha um papel fundamental para manutenção da saúde humana (SUN *et al*, 2016). Além de disso, é indispensável para o desenvolvimento da sociedade devido a necessidade de sua utilização em diversos ramos, como na produção agrícola, processos industriais, geração de energia hidrelétrica (DENG; WANG; ZHANG, 2015) e principalmente no abastecimento para consumo humano. Por isso, manter sua qualidade e disponibilidade são fatores importantes para um bom ambiente ecológico garantindo a perpetuação das espécies (DENG; WANG; ZHANG, 2015).

Há tempo a contaminação da água é um dos principais problemas ambientais a ser enfrentado. A presença de poluentes biológicos, orgânicos e inorgânicos vêm aumentando, o que acaba limitando sua qualidade e seu potencial de uso (YAN; LI; BAI, 2016). Muitos desses contaminantes são compostos recalcitrantes, por possuírem elevada estabilidade química, resultando em uma cinética lenta de decomposição perante o uso da luz (fotólise) ou biodegradação e, como normalmente são solúveis em água, podem está presente nos efluentes de águas residuais, contribuindo com a contaminação das águas naturais (de ANDRADE *et al*, 2015; ARFANIS *et al*, 2016).

Os compostos nitrogenados são exemplos de poluentes que podem criar sérios problemas quando liberados no ambiente (BAIRD; CANN, 2011) por sua resistência a biodegradação. Dentre eles o íon nitrato (NO_3^-) tem sido alvo de diversas pesquisas visando sua remoção do ambiente (KRASAE; WANTALA, 2016). Os métodos convencionais têm sido pouco úteis por não conseguirem converter o nitrato em espécies químicas menos agressivas ao meio ambiente, como o caso do método de adsorção do nitrato (HU *et al*, 2015; KRASAE; WANTALA, 2016).

Somadas as questões econômicas, novos métodos são apresentados buscando reduzir efetivamente a concentração de nitrato, porém encontram barreiras em sua implementação devido ao custo elevado e a difícil operação como na maioria dos processos biológicos (IMCHUEN *et al*, 2016; PIRES *et al*, 2016).

Usando processos fotoeletroquímicos, Paschoal *et al* (2013) comprovou uma boa capacidade de remoção do NO_3^- por reações de oxirredução através da técnica

de fotoeletrocatalise, usando um eletrodo de cobre com filme de óxido cuproso (Cu/Cu₂O) como fotocátodo ou eletrodo de trabalho (ET).

Existe uma busca frequente por semicondutores cada vez mais eficiente na degradação de compostos inorgânicos por técnicas fotocatalíticas. Portanto, propõe-se o titânio com filme de óxido cuproso (Ti/Cu₂O) como uma alternativa para redução de NO₃⁻ presentes em água para consumo humano.

1.1.1 Objetivo Geral

Demonstrar a viabilidade do uso do Ti/Cu₂O na redução fotocatalítica de íons nitratos (NO₃⁻).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estimar as características morfológicas do Ti/Cu₂O em função do pH;
- Avaliar a fotoatividade do semicondutor por voltametria linear (VL);
- Aplicar o Ti/Cu₂O em uma amostra contendo NO₃⁻ nos processos de fotocatalise (semicondutor e luz) e fotoeletrocatalise (semicondutor, luz e potencial) sob agitação;
- Avaliar e comparar a cinética de redução do NO₃⁻ entre os processos por fotólise (FT), fotocatalise (FC) e fotoeletrocatalise (FEC);

1.2 Revisão bibliográfica

1.2.1 Nitrato (NO_3^-)

O nitrato (NO_3^-) é um dos oxidantes naturais mais comuns presente na água e em ecossistemas que abrangem desde florestas a águas litorâneas, envolvendo compostos do ciclo do nitrogênio, **Figura 1**, que é essencial à vida (BAIRD; CANN, 2011; GILCHRIST *et al*, 2010). Como podemos acompanhar na **Figura 1**, o nitrato é produzido indiretamente da fixação de nitrogênio (N_2) atmosférico por bactérias fixadoras de nitrogênio e, em menor proporção, da combinação do nitrogênio atmosférico e oxigênio (O_2) sob ação da luz (GILCHRIST *et al*, 2010).

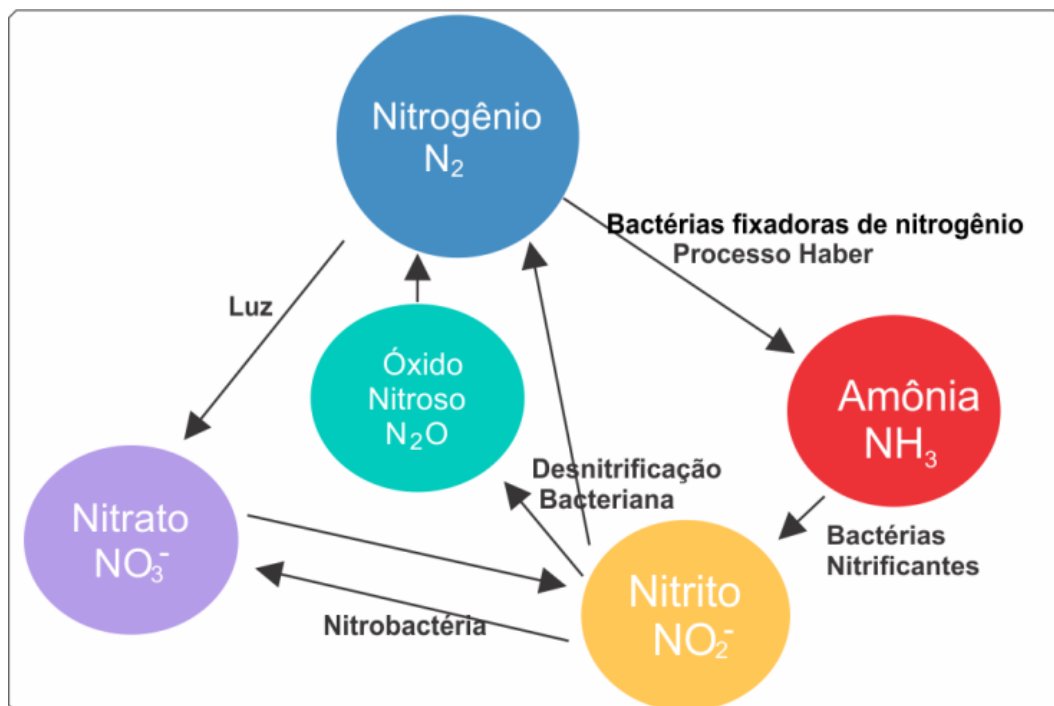
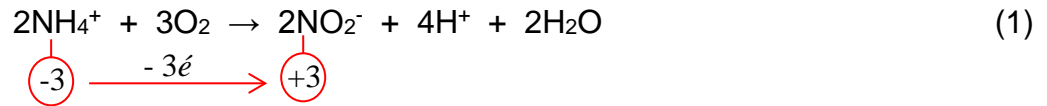


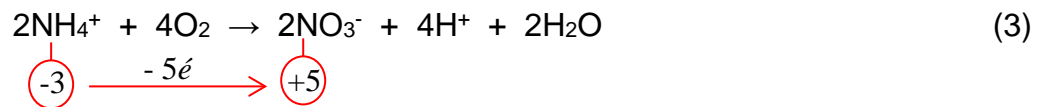
Figura 1 - Ciclo do nitrogênio.

FONTE: Adaptado de GILCHRIST *et al*, 2010.

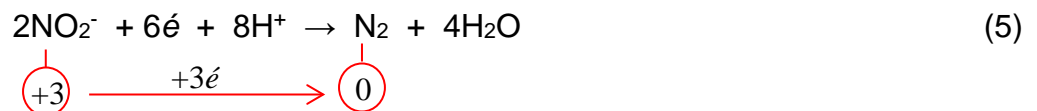
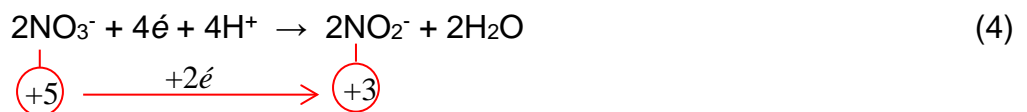
Nas **Equações 1-6** podemos ver por etapas a variação nos estados de oxidação do nitrogênio de -3 a +5. Durante o processo biológico de nitrificação por bactérias representado no ciclo do nitrogênio (**Figura 1**), o íon amônio (NH_4^+) é oxidado à nitrato (NO_3^-) atingindo o seu estado máximo de oxidação e tendo como intermediário de reação, o íon nitrito (NO_2^-) com estado +3 de oxidação, **Equações 1 e 2** (BAIRD; CANN, 2011; ZILZ; SILVA; PINHEIRO, 2014):



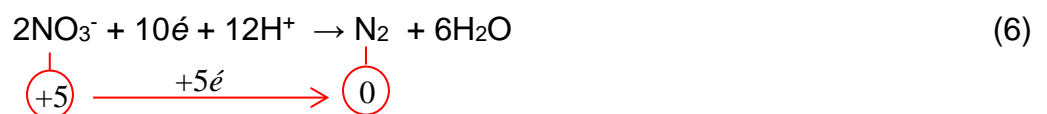
Na **Equação 3** temos a reação global do processo de nitrificação:



As **Equações 4 e 5** apresentam o processo de desnitrificação, sendo o NO_3^- reduzido a N_2 com zero (0) no estado de oxidação e tendo como intermediário de reação o íon NO_2^- :



Na **Equação 6** podemos ver a reação global do processo de desnitrificação:



De acordo com Baird; Cann (2011), os processos de nitrificação e desnitrificação são muito dependentes do pH. Isso está comprovado através das **Equações 1-6** apresentadas, no qual em $\text{pH} < 4,0$ (ácido) o íon NH_4^+ não sofre oxidação biológica, tornando o ambiente redutor para soluções contendo NO_3^- (BAIRD; CANN, 2011).

O óxido nitroso (N_2O) dentro do ciclo do nitrogênio é um intermediário encontrado em pequenas quantidades, principalmente, a partir de processo de nitrificação quando sob elevada concentração de NH_4^+ e quantidades relativamente

pequenas de O_2 . Provavelmente, o aumento no uso de fertilizantes seja a maior fonte de N_2O (BAIRD; CANN, 2011).

A utilização de compostos nitrogenados em fertilizantes empregados em grandes quantidades na agricultura (nitrato de amônio (NH_4NO_3), nitrato de cálcio $Ca(NO_3)_2$, sulfato de amônio $(NH_4)_2SO_4$, nitrato de potássio (KNO_3) e outros), quando não absorvido pelas plantas acabam contaminando a superfície do solo e, por lixiviação, as águas subterrâneas (KRASAE; WANTALA, 2016). Similarmente, o enorme número de fossas sépticas que existem, é coletivamente uma grande fonte de NO_3^- para águas subterrâneas dos locais onde estão presentes (BAIRD; CANN, 2011).

O aumento na concentração NO_3^- em águas de abastecimento tem sido questão recorrente nos fóruns de discussão relativos aos problemas de saúde pública e ambiental associados às atividades agrícolas de zonas rurais e suburbanas, visto também, que os dejetos de animais ricos em nitrogênio são convertidos naturalmente a nitrato, o qual é altamente solúvel em água sendo facilmente lixiviado para o subsolo (BAIRD; CANN, 2011; LOGANATHAN; VIGNESWARAN; KANDASAMY, 2013).

A água subterrânea é a principal fonte de água potável para cerca de 1,5 bilhões de pessoas ao redor do mundo. No Brasil, segundo a Portaria MS, nº 2914 de 12/12/2011, a quantidade de nitrato permitida em água potável para consumo humano é estabelecida em 10 mg de $NO_3^- \cdot L^{-1}$ (como N), na Europa em 50 mg de $NO_3^- \cdot L^{-1}$ e nos Estados Unidos em 10 mg de $NO_3^- \cdot L^{-1}$ (como N), equivalente à 44 mg de $NO_3^- \cdot L^{-1}$, devido a preocupações com aumento na incidência de câncer no estômago (BETTA *et al*, 2016). Segundo Baird e Cann (2011) recentes investigações epidemiológicas têm falhado em estabelecer estatisticamente uma relação significativa entre os níveis de água potável e a incidência de câncer de estômago.

De acordo com Gilchrist *et al* (2010), a concentração de íons nitrato ingerido diariamente pelo homem pode variar de acordo com o consumo de vegetais e de água potável contendo nitrato. Nos Estados Unidos e na Europa estima-se que um indivíduo adulto consuma, em média, de 60 à 120 mg de NO_3^- por dia, dos quais 80% é derivado dos vegetais.

De acordo Betta *et al* (2016), vegetais como alface, beterraba, espinafre e rúcula apresentam elevadas quantidades de nitrato, níveis tão altos como de 740 mg

de NO_3^- por 100 g de espinafre, o que indica que os vegetarianos são quem mais tendem a consumir elevados níveis de nitrato (BEDALE; SINDELAR; MILKOWSKI, 2016).

Grandes quantidades de NO_3^- também são utilizadas em carnes processadas, no qual, parte do íon é biologicamente reduzido a NO_2^- , utilizado ao longo da história para aumentar o tempo de vida do alimento nas prateleiras, atribuir características de sabor e cor, assim como segurança e qualidade (BAIRD; CANN, 2011).

1.2.2 Nitrato e sua relação com a toxicidade

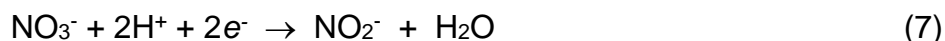
Concentrações excessivas de nitrato em água potável podem causar efeitos prejudiciais na saúde, especialmente para crianças e gestantes (LUIZ; PEZZA, L.; PEZZA, R., 2012). Sua ingestão está associada a dois efeitos adversos à saúde pública: a indução da metemoglobinemia (tanto em bebês recém-nascidos quanto em adultos com determinada deficiência enzimática) e a formação potencial de *N*-nitrosaminas (**Figura 2**) carcinogênicas (BAIRD; CANN, 2011).

A preocupação com nitrato surgiu pela primeira vez em 1940, quando Comly (1987) relatou casos de metemoglobinemia infantil (ou “síndrome do bebê azul”) associado com água de poço, que apresentava uma alta concentração de NO_3^- . A análise posterior de casos de metemoglobinemia infantil revelou que esses casos eram raros, quando o nitrato de água de poço estava abaixo dos 44 mg.L^{-1} (WALTON, 1951).

Está foi a origem da regulação nos Estados Unidos e na Europa, limitando a concentração de NO_3^- em água potável. Desde então, tem havido muita discussão sobre o papel dos nitratos provocando metemoglobinemia (BAIRD; CANN, 2011; BEDALE; SINDELAR; MILKOWSKI, 2016). A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda um limite máximo de ingestão de nitrato na dieta entre 3,7 mg.kg^{-1} a 5 mg.kg^{-1} de massa corporal (BEDALE; SINDELAR; MILKOWSKI, 2016).

A metemoglobinemia, doença popularmente denominada “*síndrome do bebê azul*”, é um dos exemplos mais conhecidos envolvendo o excesso de nitrato em água potável. Para que ela aconteça, as bactérias, por exemplo, presentes em frascos de alimentos que não são esterilizados ou no estômago do bebê, reduzem

parte do NO_3^- em NO_2^- como mostrado na **Equação 7** (ASAMI *et al*, 1999; KIRISITS *et al*, 2001):



Em seguida, o nitrito (NO_2^-) se combina com a hemoglobina presente no sangue e promove a oxidação dos íons ferrosos (Fe^{2+}) a íons férricos (Fe^{3+}), impedindo, como consequência, a absorção e o transporte adequado de O_2 para as células (BAIRD; CANN, 2011; BEDALE; SINDELAR; MILKOWSKI, 2016; IMCHUEN *et al*, 2016). O bebê torna-se azul e apresenta insuficiência respiratória (BAIRD; CANN, 2011). Para mulheres gestantes, o consumo levado de nitrato pode levar a indução de aborto espontâneo ou a má formação do feto (ASAMI *et al*, 1999; KIRISITS *et al*, 2001).

Além disso, existe a possibilidade da incidência de câncer de estômago em seres humanos, pois, parte do NO_3^- convertido em NO_2^- no estômago (**Equação 7**) pode reagir com aminas primárias ou secundárias (RNH_2 ou R_2NH) para produzir *N*-nitrosaminas (**Figura 2**), um composto conhecido por ser cancerígeno em animais (BAIRD; CANN, 2011; BETTA *et al*, 2016).

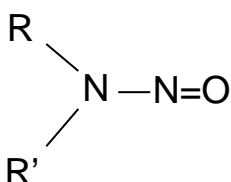


Figura 2 - *N*-nitrosamina. **R**= Grupo alquila; alquila; **R'**= Grupo alquila ou H.

FONTE: Baird; Cann, 2011.

Como podemos ver na **Figura 2**, a *N*-nitrosamina são aminas nas quais dois grupos alquilas (R e R') e um grupo nitroso (-N=O) estão ligados a um átomo de nitrogênio central. Como exemplo de reação, temos a formação da *N*-nitrosodimetilamina (NDMA), utilizada como conservante em alimentos processados através da reação com NO_2^- , produto da redução do NO_3^- (BAIRD, 2002), representada pelas **Equações 8-10**.

As **Equações 8 e 9** mostram a formação de anidrido nitroso (N_2O_3) em pH ácido, a partir de 2 mols de ácido nitroso (HNO_2), obtido pelo consumo de nitrito na **Equação 8** (SHAO-TING; YONG-SONG; XIAN-YOUG, 2007):



O N_2O obtido, nas etapas anteriores, reage com a dimetilamina ($NH(CH_3)_2$) obtendo a NDMA (**Figura 3**) como mostra a **Equação 10**:

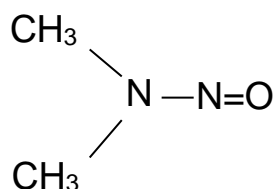
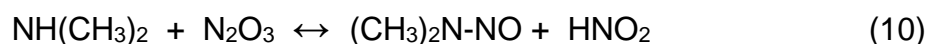


Figura 3 - *N*-nitrosodimetilamina.

FONTE: Baird; Cann, 2011.

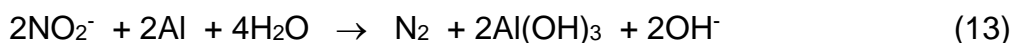
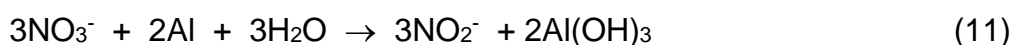
Segundo Baird (2002), esse composto (NDMA) pode transferir um grupo metila para um nitrogênio ou oxigênio de uma base de DNA, alterando, dessa maneira o código de instruções para a síntese de proteínas na célula. Portanto, o NDMA é um provável carcinogênico humano, e potente se a extrapolação de estudos em animais for um guia confiável.

1.2.3 Remoção do Nitrato

Os íons nitratos não são detectáveis na água pelo odor, sabor ou cheiro característico, ele é uma espécie química estável, persistente, móvel e que não degrada facilmente em meio aeróbico subterrâneo, podendo migrar por grandes distâncias a partir do local de origem (KIRISITS *et al*, 2001) além de ser um íon altamente solúvel com baixo potencial de co-precipitação ou adsorção. Essas propriedades fazem com que ele se torne difícil de ser removido da água pelos métodos de tratamento de água convencionais (BUTLER *et al*, 2006).

Algumas técnicas para a remoção de nitrato têm sido estudadas por diversos autores, algumas sendo satisfatórias e sustentáveis, dentre as quais podemos destacar: desnitrificação química, biológica, catalítica e eletrocatalítica; troca iônica; osmose reversa e eletrodialise (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997; ROBINSON-LORA; BRENNAN, 2009, IMCHUEN *et al*, 2016).

Murphy (1991) estudou a remoção de nitrato em água usando alumínio metálico como agente redutor. A redução de nitrato pelo alumínio ocorre, de acordo com as **Equações 11-13**:



Os resultados mostraram que amônia (NH_3) pode ser o principal produto formado (60-95%) devido a alcalinidade do meio reacional pela formação de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) em todas as etapas de reação, seguido por nitrito (NO_2^-) e gás nitrogênio (N_2). A desvantagem desse método, além da grande quantidade de amônia, é a presença do íon nitrito em solução.

Clifford e Liu (1997) estudaram a remoção de nitrato da água para consumo humano por troca iônica, osmose reversa e eletrodialise. A água bruta analisada continha 18-25 mg de $\text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, 43 mg. L^{-1} de sulfato e 530 mg. L^{-1} de sólidos totais. Todos esses processos foram capazes de reduzir NO_3^- a concentrações abaixo de 10 mg. L^{-1} de NO_3^- . O grande fator limitante desses métodos consiste nos custos associados ao processo (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997).

O processo de desnitrificação por bactérias (DHAMOLE *et al*, 2009; ROBINSON-LORA; BRENNAN, 2009) consiste na conversão do nitrato (NO_3^-) em nitrogênio gasoso (N_2), o qual representa a forma mais estável de nitrogênio. As bactérias responsáveis pela desnitrificação são normalmente aeróbias, mas em condições anaeróbias, podem usar o nitrato (NO_3^-) para substituir o oxigênio (O_2) como fonte receptora de elétrons (JORDÃO; PESSOA, 1995).

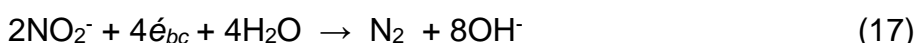
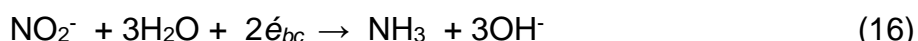
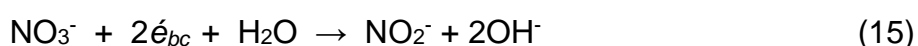
Dhamole *et al* (2009), estudou a remoção simultânea de carbono e nitrato em um biorreator inoculado com 15 g. L^{-1} de biomassa (lodo ativado de um efluente da indústria de fertilizantes) por um período de 45 dias, conseguindo a redução de

90% de nitrato por desnitrificação anaeróbica. Uma desvantagem dessa técnica consiste no tempo de preparo da amostra e do reator (ROBINSON-LORA; BRENNAN, 2009; MORAES *et al*, 2012; CHRISTIANSON *et al*, 2015).

Theologides; Savva; Costa (2011) estudou a redução catalítica de 75 mg de $\text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ à N_2 na água com uso gás H_2 e alimentação de O_2 em um processo de fluxo contínuo com o catalizador de Pd-Cu suportado em vários óxidos metálicos mixtos, % g do $\text{M}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{CeO}_2, \text{MgO}, \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{MoO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ e TiO_2), obtendo uma redução máxima foi de 85% em 2,5h de catálise com uso do Pd-Cu/ $\text{Y}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Paschoal *et al* (2013), realizou a remoção de 5,0 mg de $\text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ em água usando como fotocátodo o $p\text{-Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ por fotoeletrocatalise sob potencial +0,2 V, obtendo uma redução de 93% de NO_3^- , com 42% de NO_2^- em solução e 52 % de N_2 . Os íons nitrato foram realmente removidos da solução, uma vez que não foi observado reação a re-oxidação de nitrito a nitrato, após 75 min de tratamento. Nas **Equações 14-18** podemos acompanhar as possíveis reações que ocorrem nos compartimentos da célula eletroquímica:

Fotocátodo



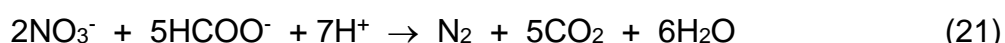
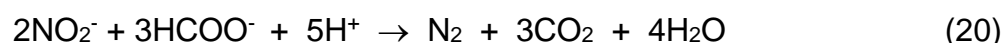
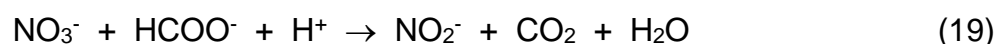
Ânodo



No compartimento fotocatódico, inicialmente ocorre a formação dos pares lacuna/elétron (h^+_{bv}/e^-_{bc}) promovido pela excitação dos elétrons no semiconductor ($\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$) pela luz ($h\nu$) como mostra a **Equação 14**. Nas **Equações 15-17** estão ocorrendo as reações de redução do NO_3^- e NO_2^- para formação de NH_3 e N_2 . A **Equação 16** indica um acúmulo de NH_3 , o que seria uma desvantagem no tratamento de água para consumo. No compartimento anódico, a **Equação 18** mostra a reação de eletrólise da água (H_2O).

Kobwittaya; Sirivithayapakorn (2014) investigaram a eficiência do TiO_2 e do filme de Ag-TiO_2 preparado pelo método de sol-gel revestido sobre a superfície de

chapas de aço inoxidável, utilizado na redução de 443 mg.L⁻¹ de NO₃⁻ com 2728 mg.L⁻¹ de ácido fórmico (HCOOH) em água através da fotocatalálise. Foi obtido 41,4% e 70,0% de redução de NO₃⁻, respectivamente, com uso do TiO₂ e Ag-TiO₂ após 360 min. As propostas de reação para redução de nitrato estão representadas nas **Equações 19-21**:

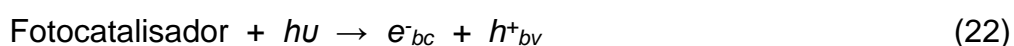


As **Equações 19-21** mostraram que a redução de NO₃⁻ à N₂ é favorecida pela acidificação do meio por ácido fórmico, sendo que a medida que o ácido fórmico é consumido ocorre um leve aumento no pH.

Dentre todos esses trabalhos podemos destacar as técnicas fotocatalíticas e fotoeletrocatalíticas como métodos atrativos para redução de nitrato, assim como para degradação ou redução de outros compostos persistentes (BRUNELLI *et al*, 2009; PASCHOAL *et al*, 2009b), por ser um método economicamente viável, rápido e eficiente.

1.2.4 Fotocatálise e Fotoeletrocatalise

Os processos fotocatalíticos baseiam-se, de modo geral, na irradiação de um material semicondutor por fótons, suficientemente energéticos, que permitam a passagem de elétrons da banda de valência (e^-_{bv}) para a banda de condução (e^-_{bc}), criando lacunas carregadas positivamente (h^+_{bv}) na banda de valência, **Figura 4** (AHMED *et al*, 2011; FRADE *et al*, 2012). Na **Equação 22** é dada a formação dos pares elétron/lacuna (e^- / h^+):



A região entre a banda de valência (BV) e banda de condução (BC) é denominada “*band gap*” ou hiato de energia (OWOLABI *et al*, 2016). A energia de *band gap* (E_g) é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de

uma banda de menor energia (BV) para outra de maior energia (BC) (OLA; MAROTO-VALER, 2015). Com o elétron (e^-) promovido para BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas simultâneas (BYSTROV *et al*, 2016).

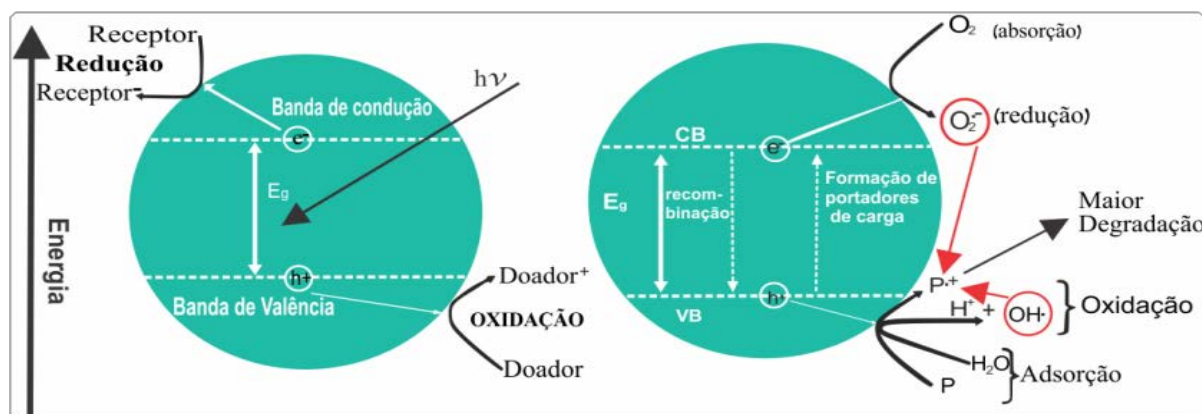


Figura 4 - Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico em uma partícula de semicondutor na presença de um poluente em solução aquosa. **BV**: banda de valência; **BC**: banda de condução; e^- : elétron; h^+ : lacuna; $h\nu$: radiação; **P**: poluente; **P⁺**: poluente oxidado.

FONTE: Adaptado de MALATO *et al*, 2009.

Segundo Júnior (2005), a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos pode se dar a partir da reação direta de oxidação entre o composto orgânico e a lacuna fotogerada (h^+_{bv}) ou da reação com radicais oxidantes, $\bullet\text{OH}$, formados a partir da reação entre a lacuna e as moléculas de água ou íons hidroxila (OH^-) na superfície do semicondutor.

As espécies portadoras de cargas (e^-_{bc} e h^+_{bv}) podem reagir com espécies doadoras ouceptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semicondutor ou presentes na interface sólido-líquido ou, como desvantagem do método, se recombinar dissipando a energia absorvida na forma de calor (**Equação 23**) perdendo a oportunidade de iniciar uma nova reação (OLA; MAROTO-VALER, 2015; LUÍS *et al*, 2011; LE YU *et al*, 2012).



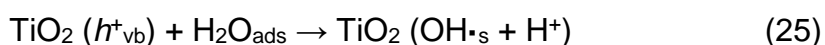
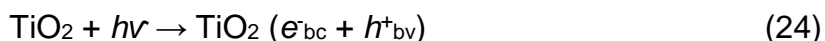
Como o desempenho do fotocatalisador depende, principalmente, da eficiência na separação entre os elétrons e lacunas fotogeradas (YU *et al*, 2014), a recombinação do par elétron/lacuna pode ser reduzida pela separação das cargas,

no qual é conseguido pela combinação da eletroquímica com a fotocatalise (BRUNELLI *et al*, 2009).

Essa combinação denominada de fotoeletrocatalise, tem produzido resultados satisfatórios (PASCHOAL *et al*, 2009b) na oxidação de diversos compostos orgânicos (SELÇUK *et al*, 2004; OSUGI *et al*, 2006; MACEDO *et al*, 2007; PASCHOAL *et al*, 2008; RODRIGUÊS *et al*, 2008) com a aplicação de uma densidade de corrente ou de um potencial anódico constante ao fotoânodo (PASCHOAL *et al*, 2009b; FRADE *et al*, 2012; LE YU *et al*, 2012), através de um circuito externo, permitindo a fotogeração de elétrons que serão continuamente impulsionados para o contra- eletrodo (FRAGA *et al*, 2009).

Esta configuração permite uma separação mais efetiva das cargas fotogeradas aumentando a vida destes pares de elétrons/lacunas (PASCHOAL *et al*, 2009c), ou seja, diminuindo a velocidade de recombinação, promovendo um aumento na eficiência fotoeletrocatalítica com a geração de radicais hidroxilas, conforme as **Equações 24-26** (FRAGA; ZANONI, 2009, FRADE *et al*, 2012) que tem como semicondutor o dióxido de titânio (TiO₂):

Fotoânodo



Cátodo



Além disso, o movimento dos elétrons ao longo do circuito externo aumenta a probabilidade de reações que acontecem ao funcionamento do contra-eletrôdo (PASCHOAL *et al*, 2009a). A velocidade típica das reações num semicondutor varia de fentossegundos para o aprisionamento de cargas, a milissegundos para transferência interfacial, sendo esta última a etapa determinante da velocidade (BRUNELLI *et al*, 2009).

Segundo Espino-Estévez *et al* (2015), nos últimos 20 anos a fotocatalise heterogênea tem apresentando grande potencial para degradação de poluentes recalcitrantes em água, tendo vantagens que são indiscutíveis nos seguintes aspectos: fácil operação, viabilidade econômica e alta capacidade de reciclagem (o fotocatalisador imobilizado pode ser utilizado repetidamente).

Feltrin *et al* (2013) diz que para obtenção de bons rendimentos a escolha do semicondutor é fundamental e depende de vários fatores, tais como: atividade; resistência ao envenenamento e estabilidade no uso prolongado para temperaturas elevadas; estabilidade mecânica e resistência ao atrito; não seletividade; estabilidade química e física em várias condições.

Como exemplo, o dióxido de titânio (TiO_2) com energia de *band gap* de 3,2 eV, frequentemente, é o semicondutor do tipo-*n* mais utilizado na degradação de compostos orgânicos (AHMED *et al*, 2011; BELLARDITA *et al*, 2011; STURINI *et al*, 2012; YE YAO *et al*, 2012; FELTRIN *et al*, 2013). No entanto, o TiO_2 também tem apresentado resultados satisfatórios na redução de poluentes inorgânicos (ZANONI *et al*, 2004; PASCHOAL *et al*, 2009; SAYÃO; NUÑEZ; ZANONI, 2014). Reações de redução são mais conhecidas em semicondutores do tipo-*p*, como exemplo, encontra-se o óxido cuproso (Cu_2O) com propriedades para promover redução (LEI *et al*, 2016).

1.2.4.1 Óxido Cuproso (Cu_2O)

O óxido cuproso (Cu_2O) é um óxido metálico com rede cúbica e potencial de *band gap* em torno de 2,0 - 2,2 eV, apresenta uma série de vantagens para sua utilização como fotocatalisador que incluem baixo custo, fácil preparação, atóxicos e seu alto coeficiente de absorção de espectro solar, possibilita a utilização da irradiação solar na fotorredução de compostos inorgânicos em água (BANERJE; MUKHERJEE, 2014). Por esta razão, o Cu_2O tem sido amplamente estudado em fotocatalise para uso ambiental (ZHAO *et al*, 2016)

O Cu_2O pode ser obtido através da técnica de eletrodeposição, a qual permite o crescimento controlado e homogêneo de cristais metálicos diretamente sobrepostos no substrato, geralmente entre 25 e 70°C, fornecendo excelente contato elétrico e filmes na escala micrométrica (BAO *et al*, 2012). O crescimento de filmes de Cu_2O nesse método, é fortemente influenciado pelo potencial aplicado, temperatura, concentração de sais Cu (II), pH e o substrato utilizado (BAO *et al*, 2012; BRANDT *et al*, 2014).

De acordo com Brandt (2010), Delatorre (2007), e Pelegrini (2010) o pH do eletrólito desempenha um papel importante no que diz respeito à textura das camadas Cu_2O , assim como nas orientação de crescimento dos cristais (**Figura 5**).

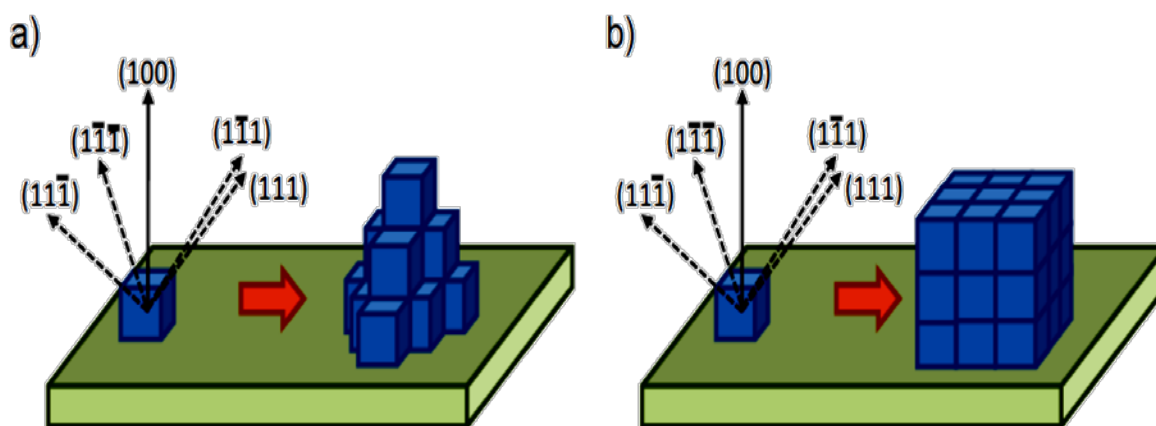


Figura 5 – Crescimento de um grão de Cu_2O na direção $[100]$ em (a) $\text{pH} < \text{ou} = 10$ e (b) $\text{pH} > 10$.

FONTE: Brandt, 2013.

1.2.4.1.1 Eletrodeposição

O método de eletrodeposição é bem conhecido pelo depósito de metais e ligas metálicas a nível industrial, com uma vasta gama de aplicações dos tratamentos em grandes superfícies (por exemplo, de zinco galvanoplastia) pelas mais avançadas indústrias eletrônicas (LINCOT, 2005).

Dentre as vantagens deste método pode-se destacar a baixa temperatura de deposição, custo reduzido, raríssimos tratamentos nos filmes formados, facilidade para produções industriais em larga escala, excelente contato elétrico, alto controle da deposição, possibilidade de controle da forma e da estrutura cristalográfica pelo ajuste do pH da solução ou pelo uso de aditivos (BAO *et al*, 2012; BRANDT, 2013; DELATORRE, 2007).

A principal desvantagem desse método está associada na necessidade dos substratos empregados terem um mínimo de condução elétrica, logo exclui algumas aplicações de filmes finos sobre materiais isolantes (DELATORRE, 2007).

Como podemos ver na **Figura 6**, os componentes básicos necessários para este método são, geralmente, um substrato sólido semiconductor como eletrodo de trabalho (ET), um eletrólito que irá fornecer os íons para as reações eletroquímicas

que ocorrerão na superfície do semiconductor, um contra-eletródo (CE) e um eletródo de referencia (ER) completam a célula eletroquímica (BRANDT, 2013).

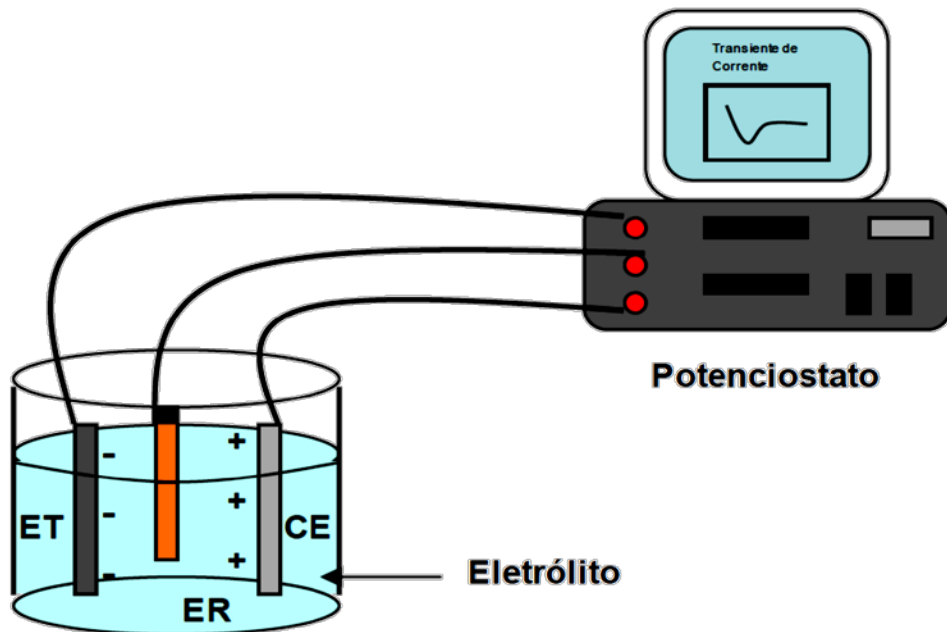


Figura 6 – Arranjo experimental de um sistema de eletrodeposição.

FONTE: Brandt, 2013.

O mecanismo de eletrodeposição inicia com o deslocamento de íons solvatados pelo eletrólito até a superfície do eletródo de trabalho, em seguida, os íons recebem elétrons do semiconductor ocasionando no fim da solvatação. Neste ponto temos a formação de adátomos, ou seja, átomos adsorvidos na superfície do substrato (BRANDT, 2013). A difusão dos adátomos pela superfície vai culminar num aglomerado ou núcleos de crescimento que servirão de sítios para a ancoragem dos próximos adátomos e a conseqüente formação da camada sólida (eletrodepósito) (PELEGRINI, 2010; BRANDT, 2013). Todos os passos descritos anteriormente podem ser observados na **Figura 7**.

Quando o crescimento eletroquímico do filme ocorre sob potencial constante, o processo é chamado de eletrodeposição potencioestática (PELEGRINI, 2010). Na eletrodeposição potencioestática, ocorre variação da corrente (I) entre o eletródo de trabalho e o contra-eletródo. A evolução da corrente com o tempo pode ser expressa num gráfico denominado de transiente de corrente (**Figura 8**) com o intuito de se obter informações, como a taxa em que ocorrem as reações envolvidas, carga depositada e mecanismos de nucleação e crescimento (BRANDT, 2013).

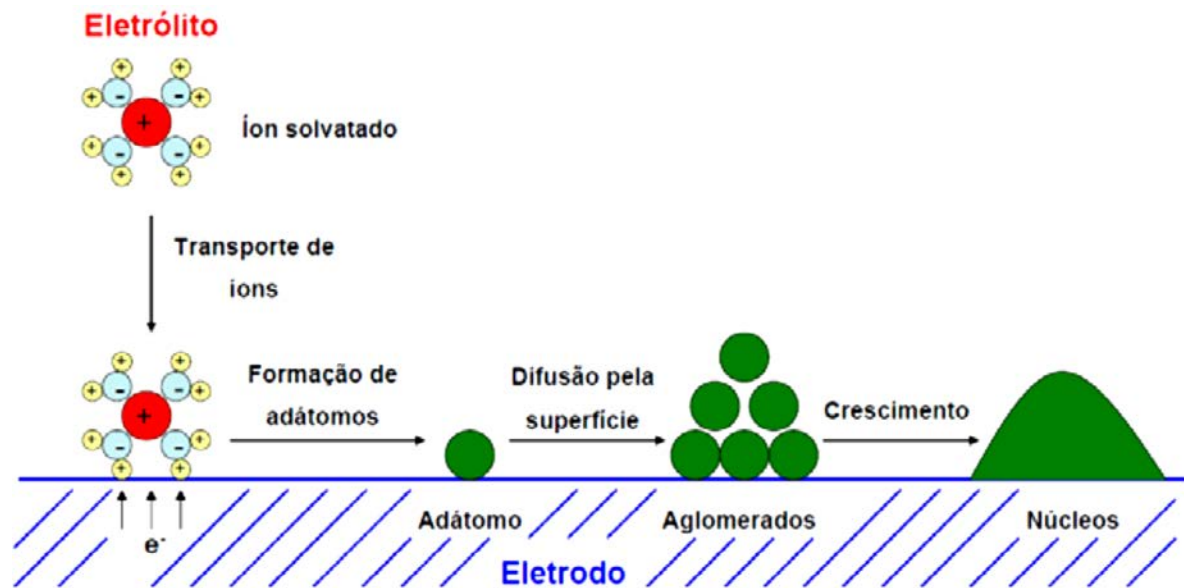


Figura 7 – Esquema do mecanismo de eletrodeposição.

FONTE: Brandt, 2013.

Como pode ser observado na **Figura 8**, o acréscimo inicial da corrente (em módulo) até atingir um valor máximo chamado de pico de nucleação, se deve a formação de núcleos de crescimento que provocam um aumento da área eletroativa (BRANDT, 2013).

Após o pico de nucleação, conforme vão sendo consumidos os íons próximos à superfície do eletrodo de trabalho, a taxa de reação e a densidade de corrente elétrica, começam a diminuir até atingir um valor (em módulo) da corrente, no qual em determinado momento a quantidade de íons disponíveis para reação irá se tornar constante no tempo e por consequência também a corrente (PELEGRINI, 2010; BRANDT, 2013).

Outra informação que podemos obter do gráfico de transiente é o valor da carga eletrodepositada (Q). Calculando a integral da curva $I \times t$ do transiente é obtido o valor da área sob o gráfico que será igual a carga reduzida durante a deposição. Com a carga determinada é possível estimar a espessura (h) do filme formado utilizado a **Equação 27** e chegar ao valor do volume (V_m) de material depositado (considerando 100% de eficiência no depósito) (PELEGRINI, 2010; BRANDT, 2013).

$$h = \frac{M \cdot Q}{n \cdot e \cdot \rho \cdot N_A \cdot A} \quad (27)$$

Fazendo uso dos conceitos de densidade, $\rho = m.V_m^{-1}$, de carga, $Q = Nne$, onde N é o número de átomos, n é o número de elétrons envolvidos na reação e e é a carga do elétron, $N = mN_A.M^{-1}$, onde N_A é número de avogrado e M é a massa atômica, sendo $V_m = Ah$, onde A é a área do eletrodo, temos a relação com a espessura do filme.

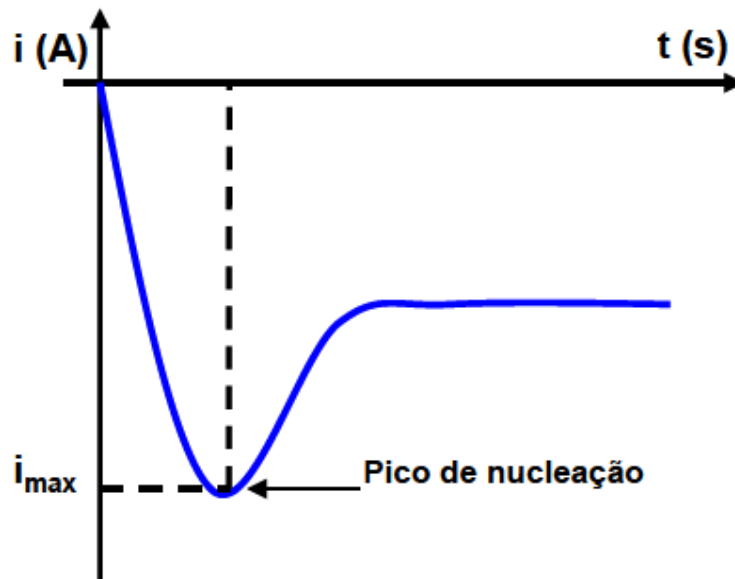


Figura 8 – Transiente de corrente típico de eletrodeposição potencioestática quando o substrato não tem semelhança com o material depositado.

FONTE: Brandt, 2013.

Feltrin *et al* (2013) conclui que para obtenção de bons rendimentos a escolha do semicondutor é fundamental e depende de vários fatores, tais como: atividade; resistência ao envenenamento e estabilidade no uso prolongado para temperaturas elevadas; estabilidade mecânica e resistência ao atrito; não seletividade; estabilidade química e física em várias condições.



EXPERIMENTAL

Capítulo 2

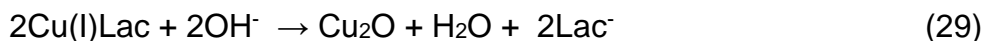
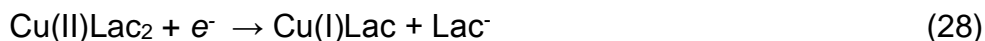
2.1 Instrumentação

Foi utilizado uma balança analítica, Shimadzu – AUY220, para pesagem de materiais sólidos; um banho de ultrassom, Quimis ® - Q3350, para limpeza de materiais; um pHmetro, Bante Instrument – PHS/3BW equipado com um eletrodo de vidro combinado, para medidas de pH de todas as soluções; um potenciostato/galvanostato, Autolab B. V. (Metrohm) – PGSTAT 302N, no processo de remoção de nitrato por fotoeletrocatalise; um espectrofotômetro UV-Vis, Bel Photonics – LGS53, para medida das concentrações de NO_3^- , um banho Maria, SPLABOR – Modelo SP-06/100, para aquecimento do sistema de eletrodeposição de Cu_2O e um banho termostatizado, SL 152/18 – SOLAB, para refrigeração dos sistemas fotoquímicos.

2.2 Preparo do fotoeletrodo Ti/ Cu_2O

O eletrodo Ti/ Cu_2O foi preparado segundo o método descrito na literatura (Paschoal *et al*, 2013). As placas de titânio (Ti) (99,45% de pureza, Alfa Aesar, 0,3 mm de espessura e área de 25 cm^2) tiveram suas superfícies tratadas com lixas de granulometrias de 100, 220, 360, 400, 600 e 1200; posteriormente lavadas, com detergente, acetona, álcool etílico e água milli-Q, respectivamente, em banho de ultrassom durante 20 minutos. Após lavagem das placas foi feito o tratamento químico da superfície com uma solução de peróxido de hidrogênio (1) : (1) hidróxido de amônio - (H_2O_2 : NH_4OH), a fim de melhorar a aderência do filme de Cu_2O na superfície da placa de cobre.

Para a eletrodeposição do óxido, foi usada uma célula eletroquímica de um compartimento, semelhante ao apresentado na **Figura 9**, com uma placa de Ti como substrato para o eletrodo de trabalho. O filme foi depositado catódicamente a $-0,4$ V (vs Ag/AgCl, KCl_{sat}) por um período de 30 minutos, sob solução de sulfato cúprico penta hidratado – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Cinética) $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ e de ácido láctico – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (Synth) $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$, que teve seu pH ajustado para 9,0 com hidróxido de sódio - NaOH (Cinética) de $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$. O sistema foi aquecido em um banho sob uma temperatura mantida de 60°C . O processo de formação do Cu_2O ocorre em duas etapas e são descritas pelas **Equações 28-29** (BAO *et al*, 2012):



2.3 Célula para caracterização do Ti/Cu₂O por voltametria linear

A avaliação da fotoatividade do eletrodo de Ti/Cu₂O, preparado conforme descrito na **seção 2.2**, foi realizada por voltametria linear (VL) na ausência e presença de luz ultravioleta (UV), no intervalo de potencial de -0,5 V à +1,2 V e velocidade de varredura de 10 mV.s⁻¹ em um reator com apenas um compartimento contendo solução de sulfato de sódio – Na₂SO₄ (Cinética) de 0,1 mol.L⁻¹ como eletrólito e capacidade para 300 mL.

O reator foi formado por um arranjo de 3 eletrodos em célula de um único compartimento, cujo eletrodo de trabalho consiste no eletrodo de Ti/Cu₂O, o qual foi posicionado a uma distância de aproximadamente 2 cm do bulbo de quartzo, contendo a lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, como mostra a **Figura 9**. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de Ag/AgCl (KCl_{sat}) de junção dupla imerso em um capilar de Luggin, como contra-eletrodo um eletrodo de platina e um borbulhador de gás nitrogênio completaram este reator. O sistema foi refrigerado por banho termostatizado pela circulação externa de água que manteve a temperatura interna do reator entre 24 e 25°C.

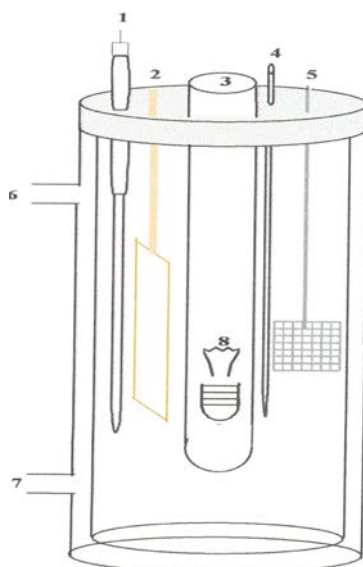


Figura 9 - Esquema de um reator fotoeletroquímico de um compartimento. Em (1) eletrodo de Ag/AgCl (eletrodo de referência) inserido em um capilar de Luggin; (2) eletrodo de Ti/Cu₂O (eletrodo de trabalho); (3) tubo de quartzo; (4) entrada para ar ou nitrogênio; (5) contra-eletrodo de platina; (6) saída e (7) entrada para água; (8) lâmpada de vapor de mercúrio de 125W.

FONTE: Paschoal, 2008.

2.4 Processo de remoção do NO_3^-

O reator apresentado na **Figura 10** foi utilizado nos experimentos para a redução de nitrato nos processos de fotólise (uso de luz UV) e fotocatálise (uso de luz UV e catalisador) sob agitação com gás nitrogênio (N_2).



Figura 10 – Reator fotoquímico de um compartimento.

Os processos de fotoeletrocatalise (uso de luz UV, catalisador e potencial) foram realizados em um reator de dois compartimentos como apresentado na **Figura 11** sob agitação com N_2 .

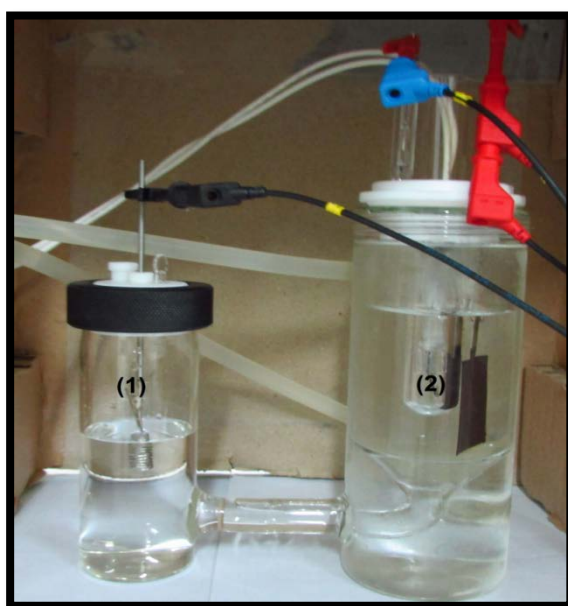


Figura 11 – Reator fotoeletroquímico de dois compartimentos: (1) compartimento anódico contendo o eletrodo de fio de Pt e (2) compartimento catódico (fotocátodo) contendo o eletrodo de $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$ e o eletrodo de Ag/AgCl .

Para isso, uma solução-estoque de nitrato de sódio – NaNO_3 (Cinética), na concentração de $15,0 \text{ mg de NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$, foi preparada pela dissolução direta do sal em água milli-Q, para ser utilizada como amostra simulada. Alíquotas em triplicatas foram coletadas da amostra simulada nos tempos de 0, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 e 90 min, em seguida foram analisadas. O pH inicial e a temperatura dos processos de tratamento foram monitorados.

2.4.1 Método para quantificação de nitrato

O método consiste na acidificação da amostra com ácido clorídrico. Este método é sensível à presença de matéria orgânica, por isso as amostras são lidas em dois comprimentos de onda, 220 e 275 nm, este último se refere à matéria orgânica presente (CLESCERI; GREENBERG, 1998).

Inicialmente foi preparada uma solução de ácido clorídrico – HCl (Nuclear) de $1,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e outra solução-estoque de NaNO_3 de $50,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Em seguida, foi preparado uma curva analítica com soluções padrões de 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e $30,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ com adição de 30; 150; 300; 600 e $900 \mu\text{L}$ da solução-estoque e $30 \mu\text{L}$ de HCl para um volume final de $1500 \mu\text{L}$. Para a amostra simulada ou água (branco) foram coletadas alíquotas de $1470 \mu\text{L}$, adicionado $30 \mu\text{L}$ de HCl e homogenizado.

A leitura de todos os padrões e amostras foi realizada em 220 e 275 nm. Depois de medidas a absorvância das soluções padrões e amostras, foram realizadas a subtração da absorvância em 220nm menos duas vezes a absorvância em 275 nm. A concentração das amostras foi obtida com referência à curva analítica.

2.4.2 Método para quantificação de nitrito

O método baseia-se na formação de um composto diazo, coloração avermelhado-violeta, pela diazotização da sulfanilamida por nitrito, em meio ácido e na presença do reagente N-(1-naftil)-etilenamida-dihidrocloreto (NED), conforme a reação de Griess (BHAKTA *et al*, 2014) apresentada na **Figura 12**.

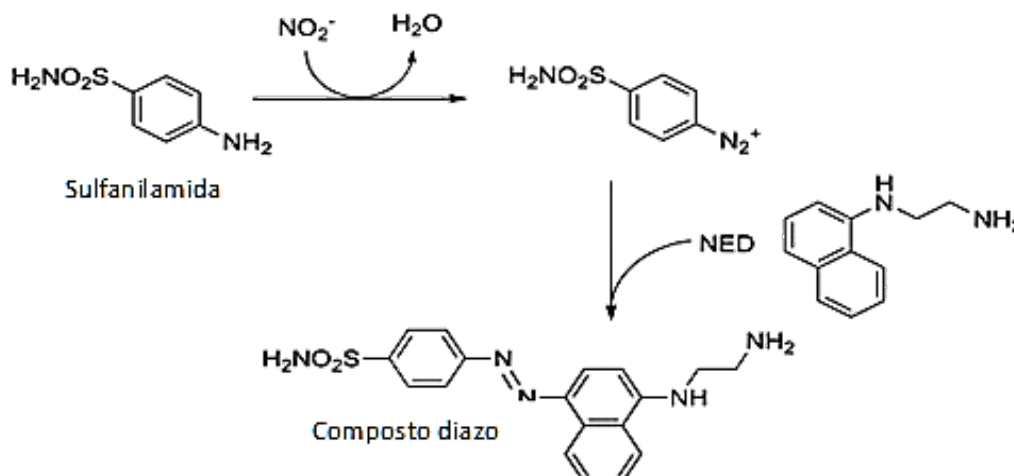


Figura 12 - Mecanismo de reação da sulfanilamida com nitrito na presença de NED.

FONTE: Bhakta *et al*, 2014

Foi preparada uma solução tampão colorido pela dissolução de 0,5 g de sulfanilamida (Synth) – C₆H₈N₂O₂S e 0,05 g de NED (Vetec) – C₁₂H₁₆Cl₂N₂ em 20,0 ml de água milli-Q, adicionando lentamente 0,5 ml de HCl (Nuclear) 36% (v/v), seguida de adição de 13,6 g de acetato de sódio (Cinética) – CH₃COONa.3H₂O para um volume final de 50,0 ml e outra solução-estoque de Nitrito de sódio (Cinética) – NaNO₂ de 100 mg.L⁻¹.

Em seguida, foi preparada uma curva analítica com soluções padrões de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 mg.L⁻¹ com adição de 60 µL de solução tampão colorido em cada padrão e 40, 100, 200, 300 e 500 µL de solução-estoque respectivamente, e completou o volume final de 40 mL com água milli-Q. Para a amostra simulada ou água (branco) foram coletadas alíquotas de 1440 µL, adicionado 60 µL de solução tampão colorido e agitado. As amostras foram diluídas e a concentração calculada foi multiplicada pelo fator de diluição. A leitura de todos os padrões e amostras foram realizadas em 540 nm. A concentração das amostras foi obtida com referência à curva analítica.

2.4.3 Método para quantificação de amônia

Esse método baseia-se na reação da amônia com ácido salicílico e hipoclorito de sódio, na presença do catalisador nitroprussiato de sódio, formando um composto colorido (CLESCER); GREENBERG, 1998), conforme a **Figura 13**.

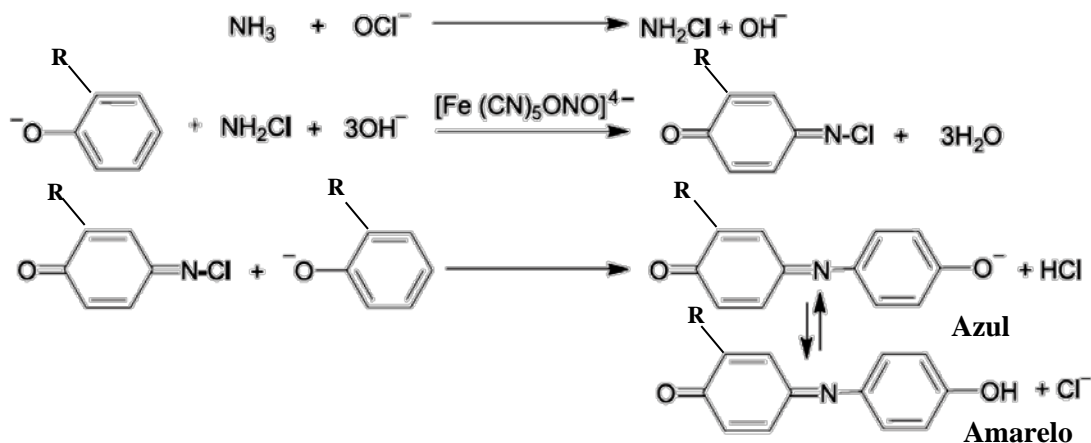


Figura 13 - Mecanismo de reação da NH_3 com ácido salicílico catalisada por nitropussiato de sódio. R = um carboxilato.

FONTE: Afkhami; Norooz-Asl, 2008.

Inicialmente foram preparadas as seguintes soluções: solução de salicilato, pela dissolução 1,25 g de ácido salicílico (Synth) com 0,525 de NaOH e 1,25 g de citrato dissódico 2- hidratado (Synth) completando com água Milli-Q para um volume final de 25 mL; solução de hipoclorito de sódio (Cinética) 3% (v/v); solução de nitropussiato de sódio (Vetec) 0,1% (m/v); solução-estoque de cloreto de amônio (Vetec) 0,1 mol.L⁻¹.

Em seguida, foi preparada uma curva analítica com soluções padrões de 0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0 e 20 mg.L⁻¹ com adição de 45, 60, 75, 150 e 300 μL da solução-estoque e, respectivamente, 188 μL de água milli-Q, 188 μL de salicilato de sódio, 188 μL de nitropussiato de sódio 0,1% (m/v), 188 μL de hipoclorito de sódio 3% (m/v) completando o volume final de 1,5mL com água milli-Q, agitado e deixado em repouso 70 minutos. Após o tempo de repouso, as absorbâncias dos padrões e amostras foram medidas em 660 nm. A concentração das amostras foi obtida com referência à curva analítica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 3

3.1 Caracterização do fotoeletrodo de Ti/Cu₂O

O filme de óxido cuproso (Cu₂O) eletrodepositado sobre a placa de titânio metálico (Ti), após 30 min de reação em pH 9,0 e potencial de -0,4 V à 60°C, apresentou uma coloração lilás claro, intermediária as cores dos eletrodos de cobre com filme de óxido cuproso (Cu/Cu₂O) e titânio com filme de dióxido de titânio (Ti/TiO₂), como podemos ver na **Figura 14**.

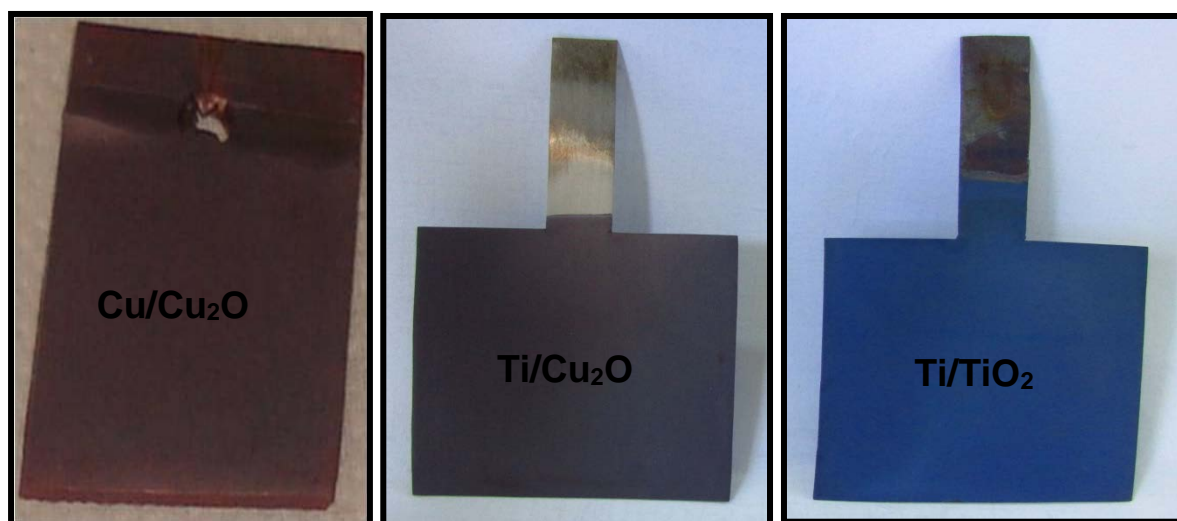


Figura 15 – Comparação da coloração obtida no eletrodo de *p*-Ti/Cu₂O, após eletrodeposição do filme de Cu₂O, com os eletrodos de *p*-Cu/Cu₂O e *n*-Ti/TiO₂.

Ao submeter os eletrodos às análises voltamétricas, processos de fotocatalise e fotoeletrocatalise, os semicondutores apresentaram mudança na coloração do filme, sendo esta mudança mais próxima à cor do eletrodo de Cu/Cu₂O, como pode ser observado comparando as **Figuras 14 e 15**.

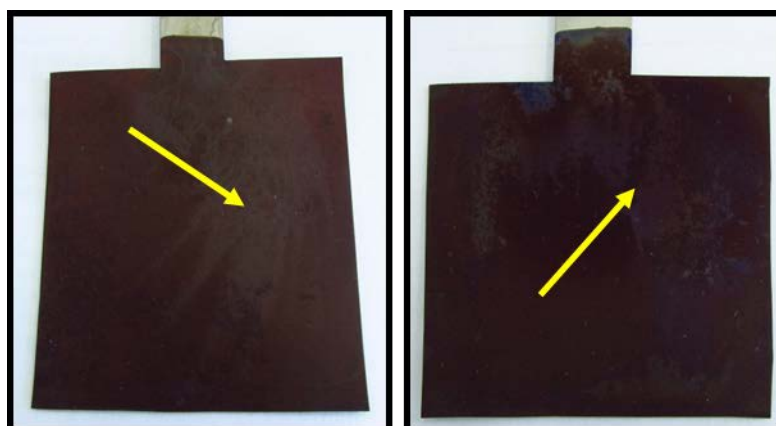


Figura 16 – Eletrodos de Ti/Cu₂O após tratamentos em análises voltamétricas, processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos.

Apesar desta mudança de coloração na superfície do semicondutor, não foi observado qualquer alteração de cor ou formação de precipitado na solução em estudo, mostrando uma boa aderência do filme de Cu_2O ao substrato de Ti. Isso sem submeter a nenhum tratamento térmico.

Ainda não há certeza quanto ao ocorrido na superfície desses eletrodos. Existem trabalhos na literatura que relataram a instabilidade do Cu_2O após repetidas análises eletroquímicas (TSUI; ZAGARI, 2014) ou quando utilizado como fotocátodo (PARACCHINO, 2011), podendo ser oxidado à CuO ou reduzido à Cu (TSUI; ZAGARI, 2014; PARACCHINO, 2011).

Portanto, serão necessárias análises de superfície e interface para que possamos saber se está ocorrendo mudanças na microestrutura, aumento na espessura (h) do filme, baseando-se na espessura do filme depositado nas mesmas condições em um novo substrato, o que caracterizaria a possível formação de mais óxido ou até mesmo cobre, e se os defeitos apresentados na superfície do semicondutor, como indicado pelas setas amarelas na **Figura 15**, são referentes a uma área que ainda não teve formação de óxido ou são indícios de fotocorrosão do filme com liberação de íons cobre dissolvidos em solução.

Outro experimento foi realizado com um eletrodo de $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$ após eletrodeposição, sendo colocado na mufla à 450°C , por 30 minutos, a fim de verificar se ocorreria alguma alteração física na superfície. Entretanto, após 30 minutos de aquecimento, observou-se, que o filme se desprende da superfície do substrato, assumindo uma nova coloração, como pode ser observado na **Figura 16**. Isso mostra que possivelmente tenha formado um novo óxido durante a calcinação.



Figura 17 – Eletrodo de $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$ após tratamento térmico à 450°C por 30 min.

3.1.1 Estudo do pH e Transiente de corrente

É comprovado na literatura uma grande dependência das propriedades morfológicas, estruturais e elétricas de filmes finos de Cu_2O com o pH do eletrólito (WANG *et al*, 2007; PELEGRINI, 2010; BRANDT *et al*, 2014). Na busca de explicar essa coloração e avaliar o comportamento do óxido cuproso em função da variação do pH, novas placas de Ti foram submetidas à eletrodeposição de Cu_2O em pH 12,0 e 12,5 sob potencial de $-0,4\text{ V}$ à 60°C . Na **Figura 17**, podemos observar que houve mudança na coloração do semicondutor após 30 min de reação.



Figura 20 – Placa de $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}$ após eletrodeposição em pH 12,0 e $-0,4\text{V}$.

O filme depositado em pH 12,5 apresentou uma coloração muito semelhante ao filme depositado em pH 12,0 (**Figura 17**), porém os gráficos de transientes de corrente obtidos durante a eletrodeposição do Cu_2O mostraram diferentes picos de nucleação que serão discutidos na próxima seção.

3.1.1.1 Análise dos transientes de corrente

Na **Figura 18** podemos acompanhar a evolução da corrente em função do tempo de deposição do óxido sob eletrólitos com pH 9,0; 12,0 e 12,5. Como vimos na seção 3.1.1, essa evolução de corrente, nos informa a taxa com que ocorrem as reações eletroquímicas, algumas informações a respeito do mecanismo de crescimento dos cristais e a carga depositada sobre o substrato que está diretamente relacionada com a espessura do filme (DELATORRE, 2007; PELEGRINI, 2010).

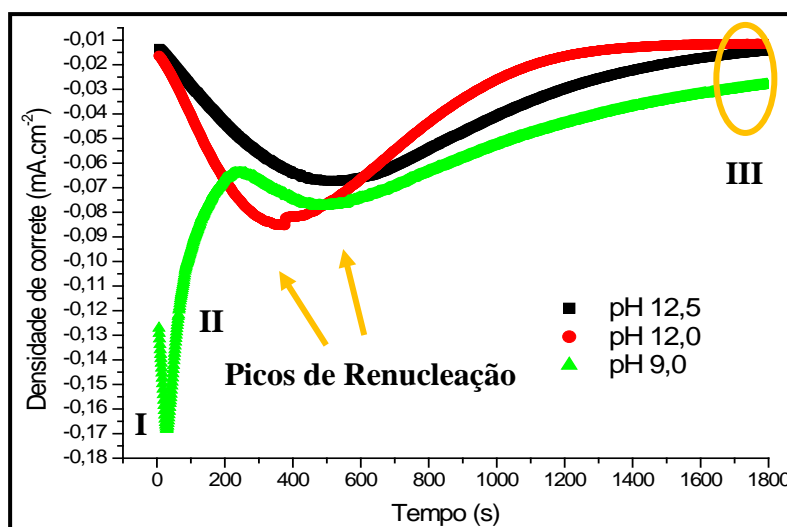


Figura 23 – Transiente de corrente da eletrodeposição de Cu_2O sobre substrato de Ti com variação de pH (9,0; 12,0 e 12,5) à -0,4 V.

Analisando o transiente de corrente para o pH 9,0 (**Figura 18**), que contém uma concentração de íons hidroxilas (HO^-) inferior as concentrações no pH 12,0 e pH 12,5, é provável que a quantidade de íons cobre II (Cu^{2+}) a ser consumido na interface substrato/eletrólito tenha mais sítios ativos disponíveis para redução, fazendo com que as reações de deposição, apresentadas nas **Equações 30 e 31**, inicie gerando uma densidade de corrente de -0,127 mA, superior (em módulo) as correntes iniciais para o pH 12,0 (-0,016 mA) e 12,5 (-0,013 mA). Essas duas equações (BRANDT, 2013) mostram quimicamente o mecanismo de adsorção do Cu_2O na superfície do substrato como já apresentado na **Figura 7** de eletrodeposição na **seção 1.2.4.1.1**.



No intervalo I (**Figura 18**), há um rápido aumento em módulo na corrente de deposição alcançando um pico de maior intensidade (pico de nucleação) em -0,168 mA. Esse acréscimo inicial da corrente se deve ao aumentando da área eletroativa conduzida pela formação dos núcleos de crescimento dos cristais (grãos) de Cu_2O na superfície do substrato (BRANDT, 2010; DELATORRE, 2007; PELEGRINI, 2010).

No intervalo II (**Figura 18**) podemos ver que após a formação dos cristais, as espécies iônicas em solução (Cu^{2+} e OH^-) continuaram a ser consumidas sob uma

elevada taxa de reação (t_n), muito comum para baixos valores de pH (BRANDT, 2013), formando uma camada de óxido e reduzindo em módulo a um pico de corrente de -0,064 mA.

Em seguida, um novo pico de nucleação é formado sob uma taxa de reação menor, no qual, as espécies em solução próximas a superfície do substrato são consumidas e, conseqüentemente, a densidade de corrente começa a diminuir lentamente. Nesta etapa ocorre um novo recobrimento da superfície pela união dos núcleos e posteriormente o crescimento tridimensional limitado pelo transporte de íons (difusão) na solução, o que explica a lenta redução em módulo da corrente (PELEGRINE, 2007).

No intervalo III (**Figura 18**), através dos mecanismos de transporte de massa sob regime difusivo, em um determinado momento a quantidade de íons disponíveis para reação irá se tornar constante no tempo e por conseqüência também a corrente (BRANDT, 2013; DELATORRE, 2007). Segundo Delatorre (2007) no regime difusivo o crescimento do filme do óxido é independente do potencial de deposição, como ilustram os transientes da **Figura 19**.

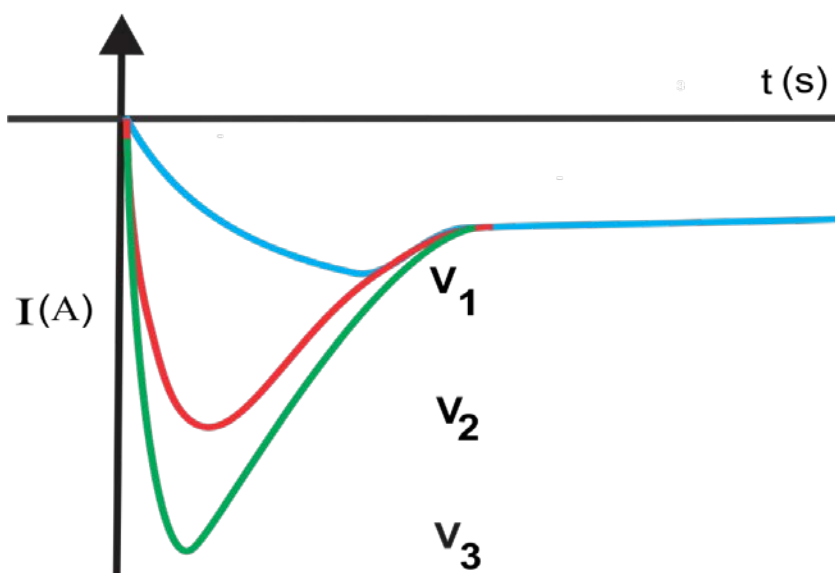


Figura 24 – Transientes de correntes para três potenciais de deposição sob regime difusivo.

FONTE: Adaptado de Delatorre, 2007.

Como já descrito anteriormente, o transiente de corrente para pH 9,0 apresentou dois picos de nucleação, o que poderia indicar a formação de uma segunda camada de óxido sobre a superfície do substrato. Portanto, comparando a

taxa de reação em que foi formado o primeiro pico de nucleação com a taxa para formação do segundo pico de nucleação, podemos dizer que se todas as camadas forem compostas unicamente por Cu_2O , a estrutura cristalina formada nessa segunda camada seria constituída por cristais com orientações diferentes aos da primeira camada.

Segundo Delatorre (2007) é possível uma auto-estruturação para formação de múltiplas camadas devido a alteração do pH próximo a superfície do semiconductor, favorecendo a formação de Cu^0 até o reestabelecimento do pH inicial para a formação de Cu_2O .

No estudo desenvolvido por Brandt (2010), o transiente de corrente de eletrodeposição do filme de Cu_2O sobre substrato de silício (Si), apresenta dois picos de nucleação. Em imagem de microscopia eletrônica de transmissão, observou-se uma fina camada de SiO_2 amorfo, entre o Si e o Cu_2O , formada no momento em que o Si foi mergulhado no eletrólito (DELATORRE, 2007).

Na **Figura 20** temos um dos substratos que teve o seu processo de eletrodeposição interrompido. Com isso, na **Figura 20a**, podemos ver que um lado do substrato foi completamente coberto pelo filme de Cu_2O e existe uma mancha escura sobre a superfície do eletrodo que pode está associado ao processo de difusão na solução. Na **Figura 20b** podemos notar uma região que não foi coberta pelo Cu_2O , que possivelmente tenha um crescimento lateral na superfície substrato devido apresentar um formato circular. Essa região sem o filme de Cu_2O , apresenta uma coloração azulada característico da placa de Ti/TiO_2 (**Figura 14**).

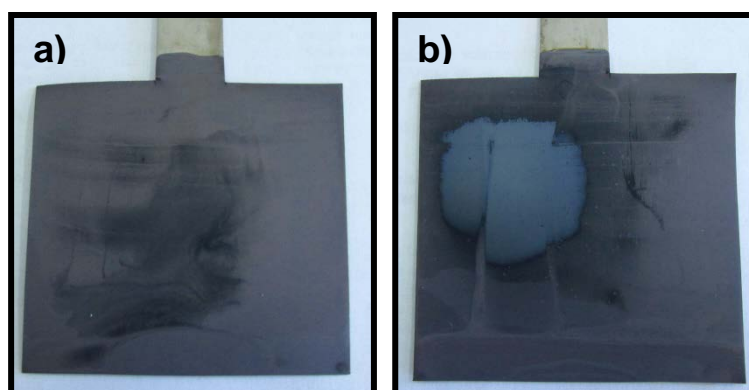


Figura 26 – Placa de $\text{Ti/Cu}_2\text{O}$ com processo de eletrodeposição incompleto.

Sendo assim, existe a possibilidade da formação de uma fina camada de TiO_2 entre o Ti e o Cu_2O , uma vez que o eletrólito com pH básico apresenta uma grande quantidade de OH^- no meio reacional. De acordo com Rodrigues (2012), uma fina camada de óxido sobre a superfície metálica do Ti é formada espontaneamente devido à sua elevada afinidade com o oxigênio, que pode ser decorrente da migração de íons superóxidos (O_2^-) na solução. O filme que se forma consiste principalmente em TiO_2 .

Seguindo com análise da **Figura 18**, os transientes de correntes para os eletrodos depositados sob pH 12,0 e 12,5 mostram-se bem distintos, quando comparados ao eletrodo obtido sobre pH 9,0. De acordo com alguns trabalhos na literatura (WANG *et al*, 2007; PELEGRINI, 2010; BRANDT *et al*, 2014) quanto mais básico o pH, menor é o tamanho dos grão formados na superfície do substrato e maior é a densidade de átomos de oxigênio (O) na estrutura cristalina. Porém, Brandt *et al* (2014) comprovou em seus estudo que o tipo de substrato também tem uma grande relevância na orientação e crescimento dos cristais.

É possível pensar na relação entre o comportamento dos transientes de correntes apresentados na **Figura 18** e o tamanho dos grãos formados, pois, a taxa de reação apresentada nos transientes sob pH 12,0 e 12,5 são muito menores que a taxa de reação apresentada no intervalo I para o pH 9,0 o que possibilitaria, no pH 12,0 e 12,5, uma melhor organização atômica durante o crescimento dos cristais do óxido, formando cristais menores com estruturas mais definida e provavelmente com menos defeitos.

As etapas de eletrodeposição representada pelos transientes de corrente para o pH 12,0 e 12,5 são semelhantes aos descrito para o transiente de pH 9,0, porém, com diferença na taxa de formação dos núcleos de crescimento e na carga total depositada (Q). Por vez, com a carga total depositada no substrato e utilizando a **Equação 27** apresentada na **seção 1.2.4.1.1**, foi estimado a espessura do filme eletrodepositado sob cada pH.

Na **Tabela 1** temos um resumo das informações obtidas dos transientes de corrente durante o processo de eletrodeposição, como a taxa de reação para formação dos núcleos de crescimento (t_n), a carga total depositada (Q) sobre o substrato e a espessura (h) estimada dos filmes formados no pH 9,0; 12,0 e 12,5.

pH	t_n (mA.cm ⁻² .s ⁻¹)		Q (C)	h (μm)
9,0	0,001850	0,000067	104,85413	5,1896
12,0	0,000204		68,65098	3,3978
12,5	0,000116		70,64158	3,5149

Tabela 1 – Dados obtidos dos transientes de corrente durante eletrodeposição de Cu₂O sob pH 9,0; 12,0 e 12,5 à -0,4V e 60°C.

Fonte: Autor, 2016.

Podemos relacionar as informações obtidas através dos transientes de corrente e estimar algumas características morfológicas esperadas durante a deposição do filme de Cu₂O no substrato de Ti. Como já discutido anteriormente, para o pH 9,0, espera-se a formação de duas camadas com estruturas cristalina diferentes em orientação e tamanho do grão, com filme de aproximadamente 5,2 μm de espessura.

Com o aumento do pH, espera-se uma redução na espessura do filme com formação de grãos menores que os cristais crescidos em pH 9,0. Ao final, a superfície contendo um filme de maior espessura apresentou uma coloração lilás claro e a redução na espessura do filme, com aumento do pH mudou a coloração para azul claro como apresentado na **Figura 17**.

3.1.2 Análise da fotoatividade do Ti/Cu₂O

Nos experimentos realizados por voltametria linear (VL) foram registradas curvas de corrente (I) vs potencial (E), a 10 mV.s⁻¹, no intervalo de potencial de - 0,5 a +1,2 V para caracterizar a fotosensibilidade do eletrodo de Ti/Cu₂O, sob ausência e presença de luz.

Na **Figura 21**, podemos observar que na ausência de luz (curva preta), a fotocorrente é negligenciável. No entanto, observa-se um aumento considerável da fotocorrente quando o eletrodo de Ti/Cu₂O é exposto à radiação UV formando os pares e^- / h^+ , em uma solução contendo 0,1 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio e outra com cloreto de sódio.

Sob irradiação UV o Cu₂O (semicondutor do tipo-*p*), opera como um fotocátodo, aumentando o fluxo de elétrons na superfície do semicondutor, o qual tem um alto poder de redução (LEI *et al*, 2016).

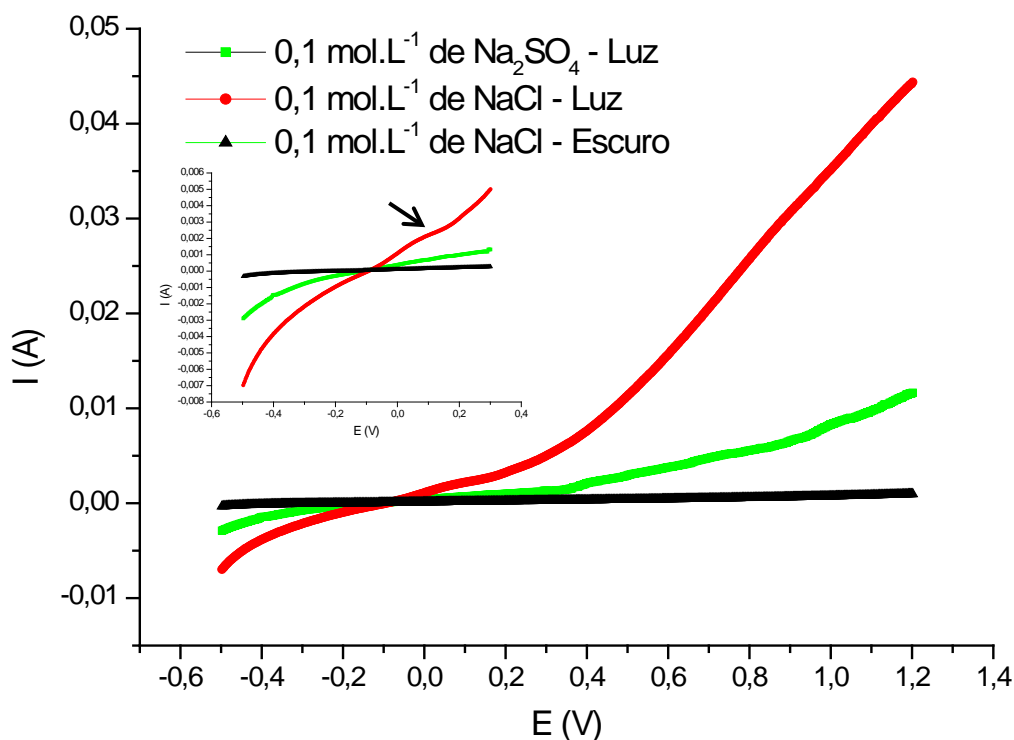


Figura 27 - Curva da fotocorrente gerada para o semicondutor Ti/Cu₂O na ausência e na presença de luz UV em solução de 0,1 mol.L⁻¹ NaCl e 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, 24°C.

A **Figura 21** mostra ainda que sob irradiação, o eletrodo de Ti/Cu₂O apresenta fotoatividade em potencial acima de +0,2V permitindo o uso de um potencial mais positivo para possíveis reações de oxidação, como um eletrodo do tipo *n*. Esse efeito poderia ser responsável pela maior eficiência na separação das cargas fotogeradas, que por sua vez pode aumentar a redução de nitrato na superfície do semicondutor.

Considerando-se que a atividade fotocatalítica do catalisador depende do processo de adsorção do analito na superfície do semicondutor, curvas de *I* vs *E* foram registradas sob diferentes concentrações de nitrato (0,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 e 15,0 mg.L⁻¹ de NO₃⁻ em 0,1 M de NaCl) nas mesmas condições de faixa de potencial e velocidade de varredura, **Figura 22**, sob presença de luz.

Observa-se na **Figura 22** que o aumento na concentração de íons nitrato diminuiu a fotocorrente na região anódica perdendo o caráter de eletrodo do tipo-*n*. Na região catódica ocorre uma redução na atividade do eletrodo até a concentração de 5,0 mg.L⁻¹ de NO₃⁻ em solução, em seguida, na **Figura 23** temos a região catódica aumentada, podemos observa que com 7,5 mg.L⁻¹ de NO₃⁻ em solução houve aumento na atividade do semicondutor, sendo novamente reduzida em

solução com 10 mg.L^{-1} de NO_3^- ao final, com um pequeno aumento em solução com 15 mg.L^{-1} de NO_3^- , o que mostra uma instabilidade do Cu_2O como relatado por Tsui; Zagari, 2014 e Paracchino, 2011.

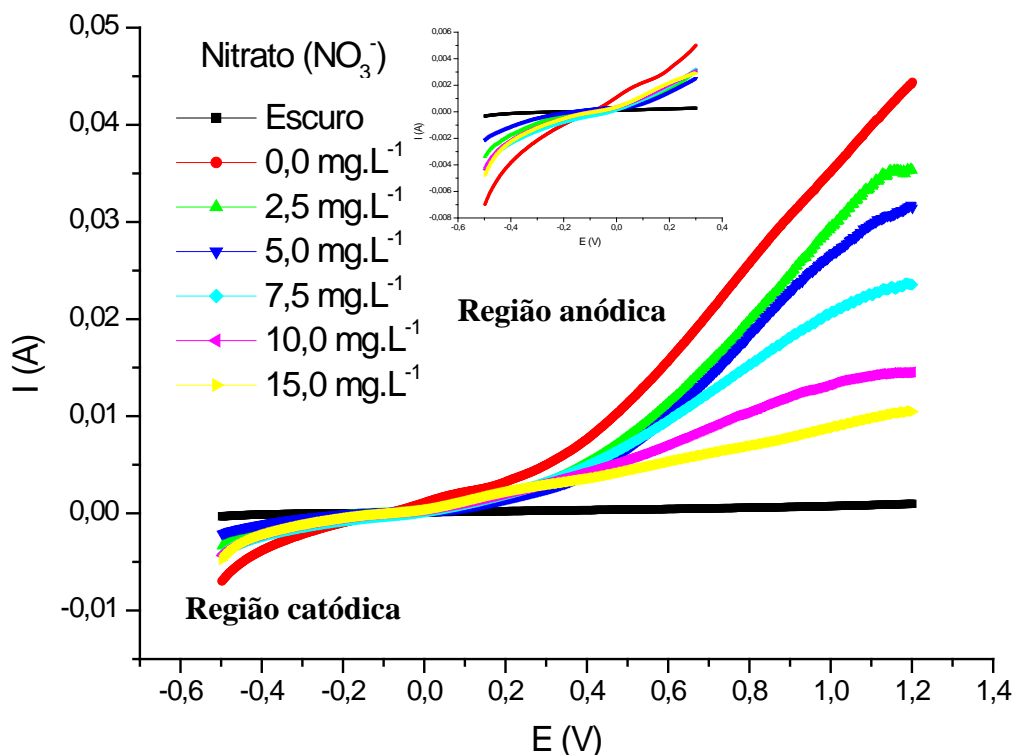


Figura 31 - Curva da fotocorrente gerada para o semicondutor Ti/Cu₂O em diferentes concentração do íon NO₃⁻ na presença de luz UV em solução de 0,1 mol.L⁻¹ NaCl, 24°C.

Como já discutido na **seção 3.1**, possivelmente a redução na região anódica seja devido à formação de cobre metálico no eletrodo, o que reduziria quantidade de lacunas na superfície do semicondutor inibindo o caráter do *n*-Cu₂O aumentando o caráter *p*-Cu₂O e a atividade do fotocátodo. O cobre reduzido na superfície, entorno dos cristais do óxido cuproso, aumentaria a atividade do eletrodo pela permanência de mais elétrons na superfície do semicondutor, o que define como eletrodo do tipo-*p*.

Esses resultados mostram que a instabilidade do Cu₂O pode está sendo influenciada pela concentração de íons nitrato. Porém, durante todos os experimentos fotocatalíticos realizados, não foi observado qualquer alteração na superfície do semicondutor.

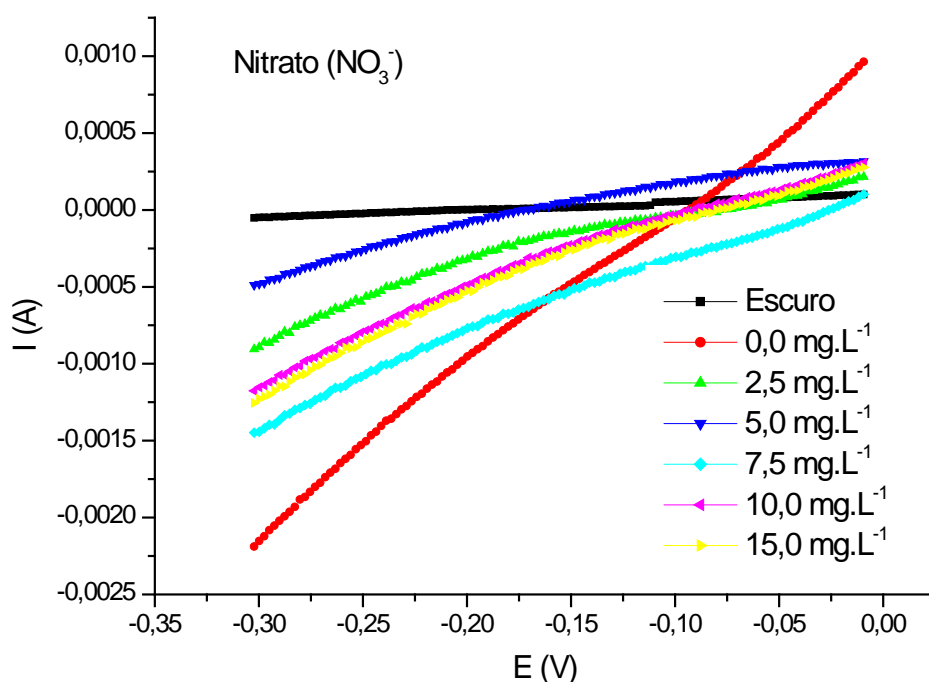


Figura 33 - Curva da fotocorrente gerada para o semicondutor Ti/Cu₂O entre -0,3V e 0,0V em diferentes concentração do íon NO_3^- na presença de luz UV em solução de 0,1 mol.L⁻¹ NaCl, 24°C.

3.2 Curvas analítica para NO_3^- , NO_2^- e NH_3

As curvas analíticas de íons nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e amônia (NH_3) foram obtidas em triplicata diretamente pelo espectrofotômetro UV-Vis, segundo o método descrito nas **seções 2.4.1; 2.4.2 e 2.4.3**, conforme pode ser observado nas **Figuras 24- 26**.

A curva de nitrato, **Figura 24**, apresentou-se linear em todos os intervalos de concentração e segue a equação: $Y = 0,05352 + 0,039X$ com $R^2 = 0,99859$. A curva de nitrito, **Figura 25**, apresentou-se linear em todos os intervalos de concentração e segue a equação: $Y = 0,02056 + 1,17569X$ e $R^2 = 0,99685$ e a curva de amônia, **Figura 26**, apresentou-se linear em todos os intervalos de concentração e segue a equação: $Y = 0,42273 + 0,16069X$ com $R^2 = 0,99841$. Sendo Y = Absorbância; X = $[\text{NO}_3^-]$; $[\text{NO}_2^-]$ ou $[\text{NH}_4^+]$ mg.L⁻¹, respectivamente, e R^2 = coeficiente de correlação linear.

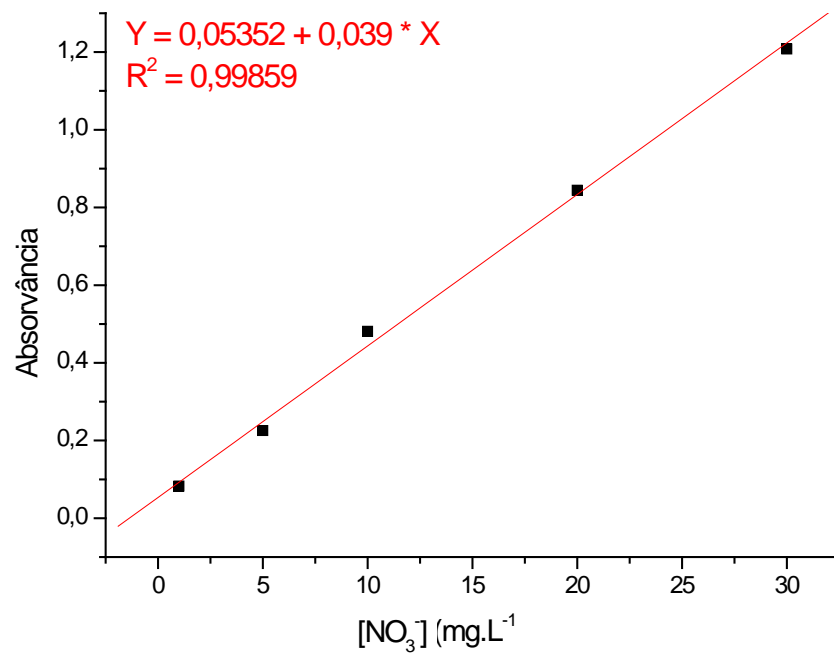


Figura 37 - Curva analítica para íons nitrato na faixa de concentração de 1–30 mg.L⁻¹.

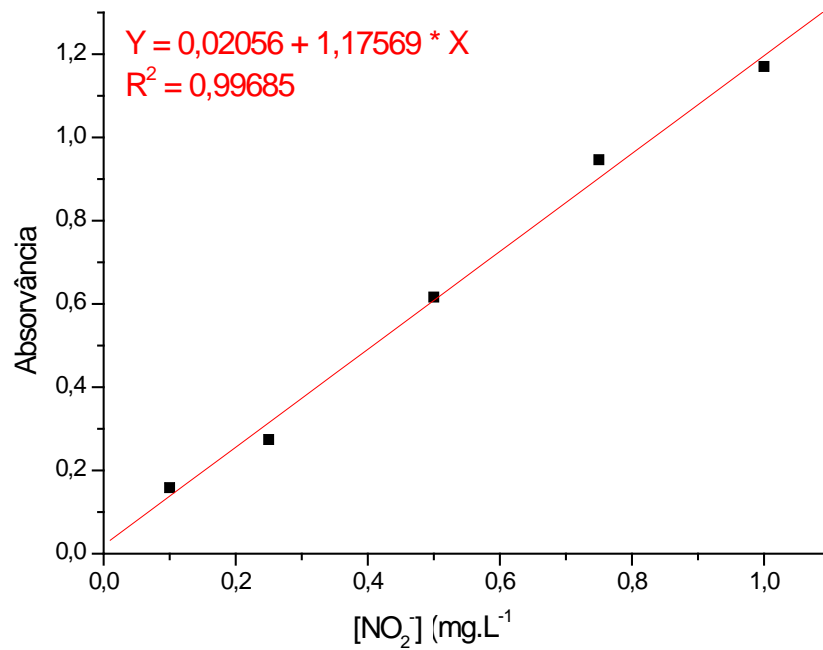


Figura 40 - Curva analítica para íons nitrito na faixa de concentração de 0,1–1,0 mg.L⁻¹.

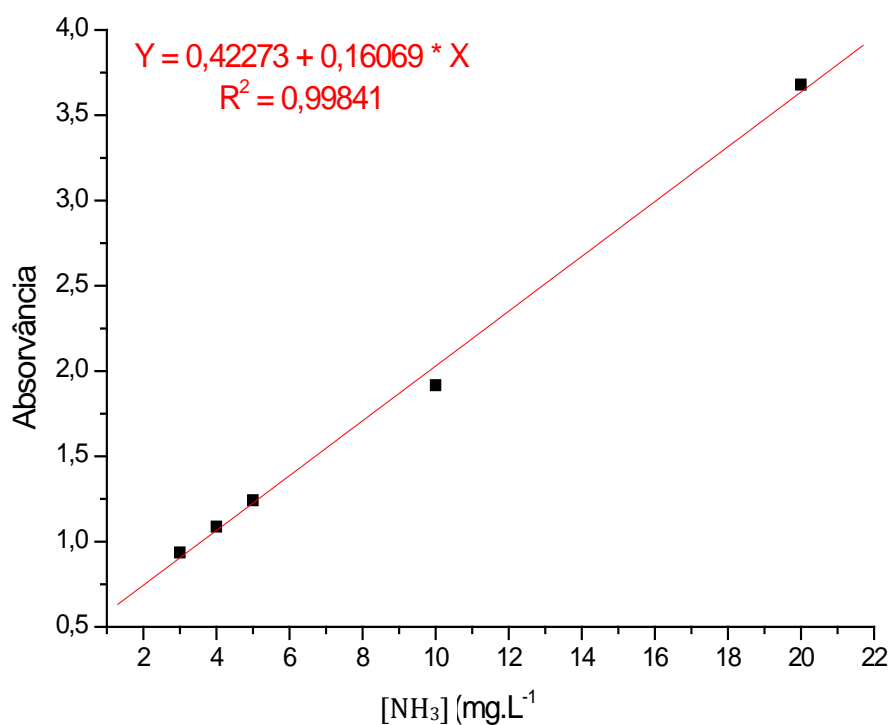


Figura 43 - Curva analítica para amônia na faixa de concentração de 3,0–20,0 mg.L⁻¹.

3.3 Estudo fotoeletrocatalítico para a redução de íons nitrato em eletrodos de Ti/Cu₂O

A fotorredução de íons nitrato foi monitorada entre 0 e 90 minutos de fotoeletrocatalise em células fotoeletrocatalíticas de dois compartimentos e as alíquotas foram submetidas à análise de nitrato e nitrito de acordo com o método descrito nas **seções 2.4.1; 2.4.2 e 2.4.3**.

A possível aplicação da técnica fotoeletrocatalítica no estudo da redução de nitrato foi inicialmente investigada submetendo-se eletrodos de Ti/Cu₂O a valor de potencial positivo de +0,20 V vs. Ag/AgCl_(KCl_{sat}) na presença de luz UV. Solução contendo 15,0 mg.L⁻¹ de nitrato em 0,1 mol L⁻¹ de NaCl e com borbulhamento de N₂ na solução foi usada para estes experimentos, no pH = 5,80. Para efeito de comparação foi monitorada a diminuição da concentração de nitrato e a produção concomitante de nitrito e amônia e/ou gás nitrogênio.

A redução fotoeletrocatalítica da amostra simulada contendo 15,0 mg.L⁻¹ de íons nitrato monitorada entre 0 e 90 minutos de fotoeletrocatalise na presença de luz

UV, após 10 min de tratamento, apresentou uma redução significativa em torno de 60,0% de íons nitrato e 77,1% ao final de 90 min de tratamento.

Podemos observar com mais clareza na **Figura 27** obtida pelo percentual de redução de nitrato (**Equação 32**) vs tempo. A concentração inicial e final (ou no tempo t) do íon nitrato é $[NO_3^-]_0$ e $[NO_3^-]_t$.

$$\text{Redução de } NO_3^- (\%) = \left(\frac{[NO_3^-]_0 - [NO_3^-]_t}{[NO_3^-]_0} \right) \times 100 \quad (32)$$

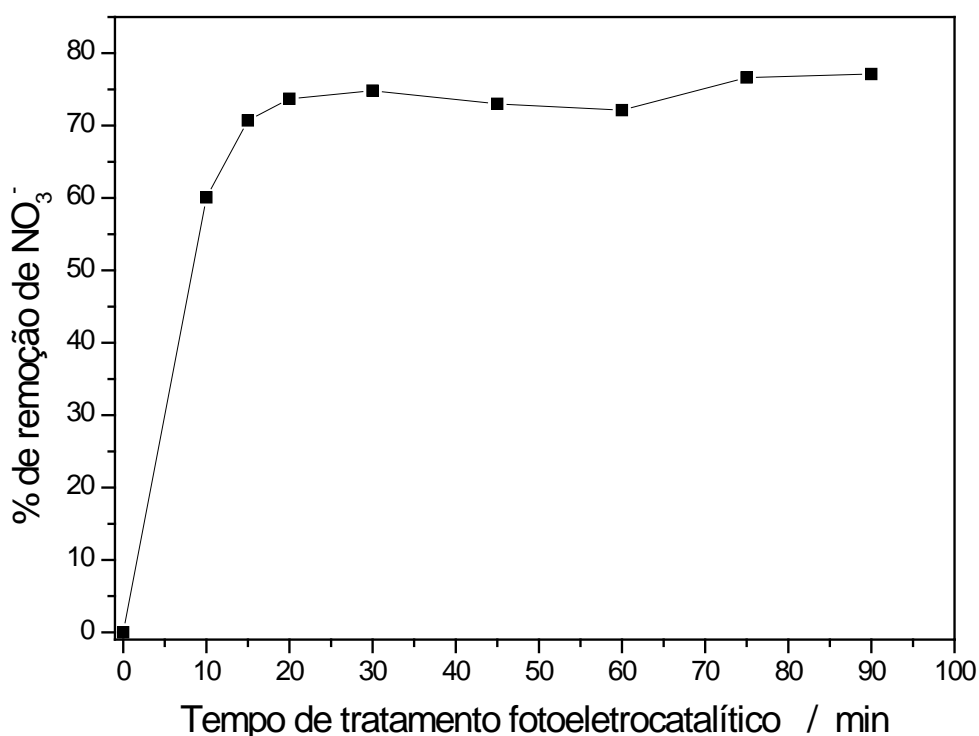
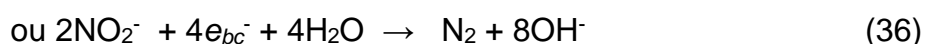
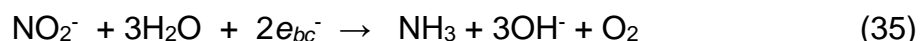
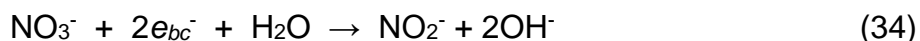
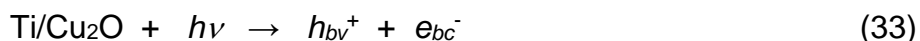


Figura 45 – Comportamento de remoção de nitrato durante a fotoeletrocatalise sob potencial +0,2V, pH 5,8 à 24°C.

A **Figura 27** sugere que, no compartimento catódico, na presença da irradiação, a redução de nitrato é significativa. Provavelmente, nessas condições, os elétrons fotoexcitados podem reduzir nitrato a nitrito e posteriormente nitrito a amônia e/ou gás nitrogênio no compartimento do eletrodo de trabalho, enquanto as lacunas são, então, removidas para o compartimento do contra-eletrodo.

Isso mostra que, provavelmente, dependendo da aplicação destinada ao uso do eletrodo de Ti/Cu₂O com a fotocatalise, o tempo mínimo de 10 minutos seria suficiente para reduzir mais da metade da concentração de íons nitrato presentes em uma amostra contaminada.

Segundo Paschoal *et al* (2013) as reações que provavelmente estão ocorrendo no compartimento do eletrodo de trabalho são mostradas nas **Equações 33-36**:



Este sistema produz uma redução de 77,1% de nitrato a nitrito, confirmada pela formação de 49,0% de nitrito após 10 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico, como pode ser observado na **Figura 28**.

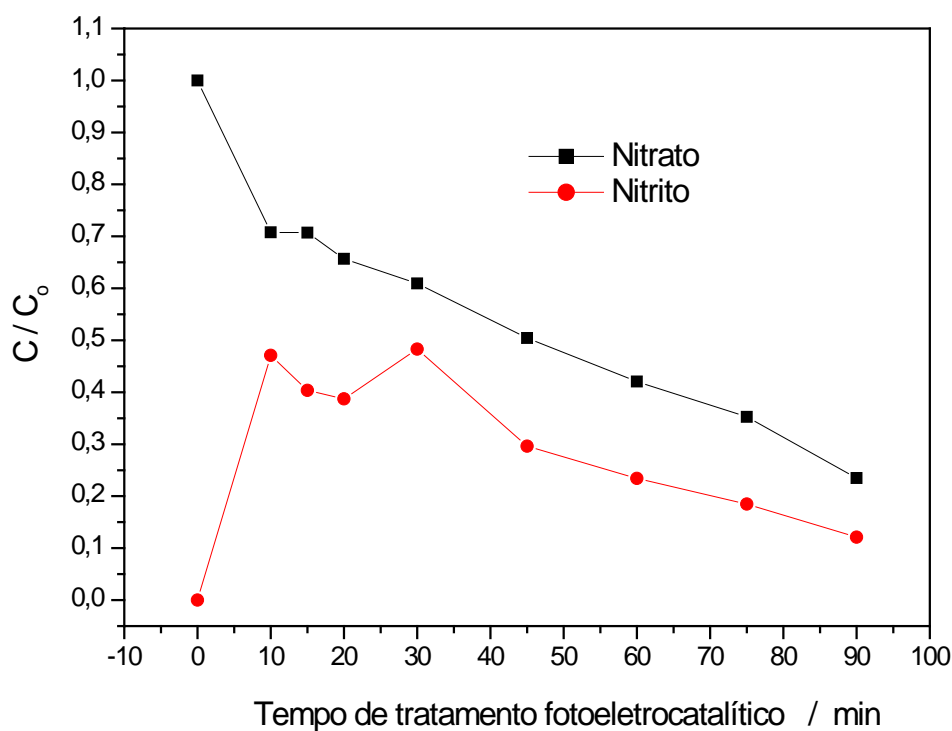


Figura 48 – Efeito do processo fotoeletrocatalítico na redução de nitrato a nitrito sob potencial + 0,2V, pH 5,8, a 24°C.

A **Figura 28** mostra também que nitrito não é re-oxidado a nitrato, uma vez que a curva de nitrato continua em declínio, sugerindo que os 12% restantes de nitrito estejam sendo reduzidos à amônia ou nitrogênio gasoso.

De acordo com Paschoal *et al* (2013), em seu estudo foi observado uma cinética de *pseudo-primeira ordem* para redução do íon nitrato. Assim, utilizando a **Equação 37** para cinética de 1º ordem, foi estimado para os primeiros 10 min o valor

da constante de velocidade (k) de $0,0309 \text{ min}^{-1}$ através da relação de $-\ln([\text{NO}_3^-]/[\text{NO}_3^-]_0)$ vs tempo (t) de fotoeletrocatalise.

$$-\ln\left(\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-]_0}\right) = kt \quad (37)$$

O estudo realizado por Paschoal *et al* (2013) na redução fotoeletrocatalítica de uma solução contendo $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de nitrato em $7,28 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl, aplicando um potencial de $+0,2 \text{ V}$ no eletrodo de Cu/Cu₂O sob iluminação de luz UV, mostrou uma redução dos íons nitrato de aproximadamente 30% em 5 min, 80% em 15 min e 93% em 75 min com $k = 0,0800 \text{ min}^{-1}$.

Comparando com os resultados obtidos nesse trabalho pelo eletrodo de Ti/Cu₂O utilizado na redução fotoeletrocatalítica de $15,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de NO₃⁻ sob iluminação de luz UV e agitação, no qual foi obtido uma redução de aproximadamente 60,0% em 10 min, 70,7% em 15 min e 77,1% em 90 min com $k_{\text{rec}} = 0,0309 \text{ min}^{-1}$, podemos perceber que o fotoeletrodo sugerido neste trabalho precisa um estudo de potencial mais adequado para aplicação na eliminação de íons nitrato presente em água como contaminante.

O baixo rendimento para esse processo com uso de $+0,2\text{V}$ pode ser justificado pela curva de fotoatividade do fotocátodo apresentada na **seção 3.1.2, Figura 21**, no qual, o potencial que possivelmente estaria mais ativo para redução seria o potencial $+0,1\text{V}$, sendo as reações de oxidação favorecidas pelo potencial $+0,2\text{V}$ por apresentar corrente em uma região inflexão.

3.3.1 Influência do potencial aplicado na remoção de íons nitrato em eletrodos de Ti/Cu₂O por redução fotoeletrocatalítica

A fim de avaliar o efeito do potencial aplicado na remoção de NO₃⁻ e formação de NO₂⁻ foi realizado experimento fotoeletrocatalítico da solução de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ de NO₃⁻ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, durante 90 minutos no potencial $+0,10 \text{ V}$ vs Ag/AgCl (KCl_{sat}) o qual foi aplicado ao eletrodo de Ti (eletrodo de trabalho) recoberto com um filme de Cu₂O eletrodepositado como descrito na **seção 2.2**.

A **Figura 29** mostra a diminuição da concentração do íon nitrato medido das alíquotas removidas do cátodo (compartimento do eletrodo de Ti/Cu₂O) e a formação

de nitrito na solução obtida para o compartimento do eletrodo de trabalho durante 90 min de tratamento fotoeletrocatalítico.

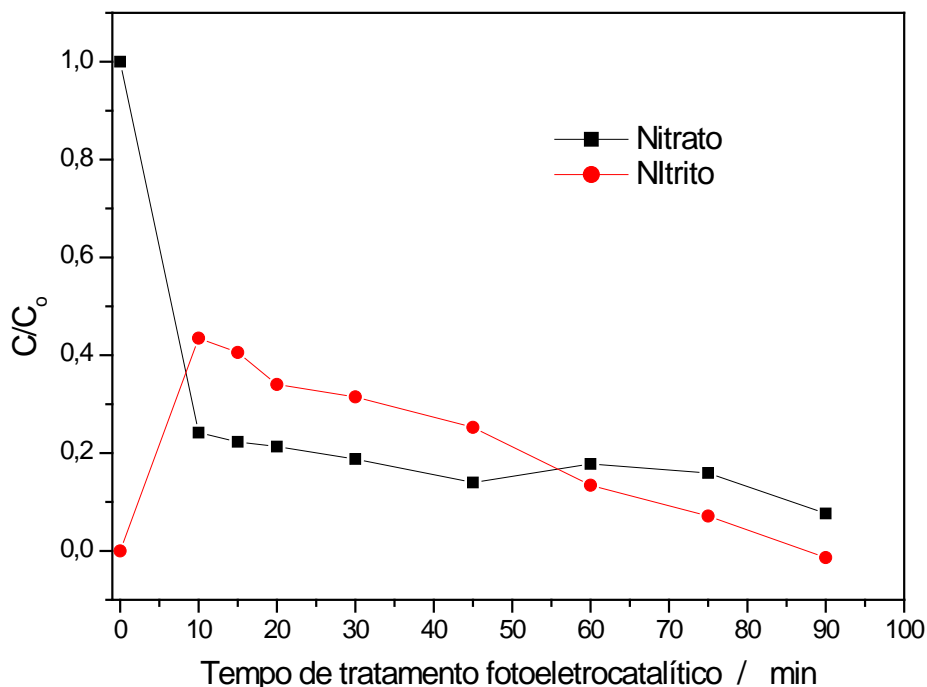


Figura 49 – Efeito do processo fotoeletrocatalítico na redução de nitrato a nitrito sob potencial + 0,1V, pH 5,8, a 24°C.

A redução de íon nitrato foi altamente sensível ao potencial de +0,1 V aplicado e houve uma rápida diminuição da concentração de íons nitrato, como pode ser observado na **Figura 29** chegando a 93,7% ao final de 90 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico.

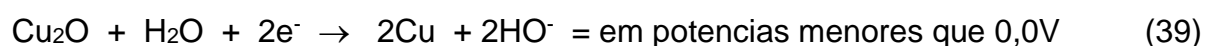
A **Figura 29** mostra também que nitrito não é re-oxidado a nitrato, uma vez que a curva de nitrato continua em declínio, sugerindo que os 7,2% restantes de nitrito estejam indo a amônio ou a nitrogênio gasoso. Estudos futuros serão realizados a fim de comprovar a formação de amônio ou gás nitrogênio na solução remanescente.

O eletrodo de Cu/Cu₂O é um eletrodo do tipo-*p*, cuja estabilidade tem sido estudada por diversos autores (JONGH *et al*, 2000; RAY, 2001; NAKAOKA *et al*, 2004; MIZUNO *et al*, 2005; SOMASUNDARAM *et al*, 2007; NIAN *et al*, 2009) que defende a ineficiência do eletrodo pela formação de Cu metálico na superfície do semicondutor.

Sowers; Fillinger (2009) estudaram a estabilidade do fotocátodo do eletrodo de Cu/Cu₂O em relação à face do cristal. Nesse estudo os autores atribuíram à

estabilidade do filme de Cu/Cu₂O eletrodo depositado a superfície (111) em que verificaram a maior quantidade de terminações de Cu²⁺, em contrapartida o filme de Cu/Cu₂O que apresentou fotodecomposição foi caracterizado pelo filme que continha maiores sítios de O²⁻ exposto, esses resultados foram obtidos através das análises da microscopia dos filmes de Cu/Cu₂O obtidos pela variação do pH da solução de ácido salicílico.

Sowers; Fillinger (2009) analisaram a estabilidade do filme de Cu/Cu₂O e concluíram que em potenciais menores que 0,0V ocorrem as seguintes reações na superfície do semiconductor representadas pelas **Equações 38 e 39**:



Tornando o eletrodo menos estável nesses valores de potenciais uma vez que, o eletrodo de Cu₂O sofre fotodecomposição indo a Cu metálico por causa da predominância de terminais O₂⁻ na estrutura cristalina dos eletrodos terminados em (211) e (311) e seria inevitável ocorrer a redução do Cu₂O assistida por H⁺. Já em potenciais maiores do que 0,0V ocorrem às reações demonstradas pelas **Equações 40 e 41**:



Esses resultados poderiam nos levar a pensar no porque o valor de +0,1V apresentou-se melhor para a redução de íons nitrato. Uma vez que cobre metálico são formados em potenciais menores que 0,0V o que inviabilizaria o processo fotoeletrocatalítico.

Os estudos preliminares para a redução fotoeletrocatalítica de nitrato quando um potencial de +0,1V é aplicado ao eletrodo de Ti/Cu₂O sob iluminação UV-Vis mostrou-se eficiente na redução de 93,7% de nitrato da solução inicial sugerindo que estes fotoeletrodos apresentam potencial para aplicação como fotocátodos que possam atuar na eliminação do íon nitrato presente em água como contaminante.

3.4 Comparação da eficiência das técnicas de fotólise; fotocatalise e fotoeletrocatalise na redução de íons nitrato a nitrito em eletrodos de Ti/Cu₂O

Soluções com 5,0 mg.L⁻¹ de NO₃⁻ foram submetidas aos processos de fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise por 80min para fins de comparação, sendo: a **fotólise** operando apenas com irradiação de luz UV; a **fotocatalise** usando luz UV e o fotoeletrodo de Ti/Cu₂O (sem a aplicação do potencial ou corrente) e a **fotoeletrocatalise** usando luz UV e potencial de +0,20 V vs Ag/AgCl (KCl_{sat}) para o eletrodo de Ti/Cu₂O.

Alíquotas das soluções fotolisadas, fotocatalisadas e fotoeletrocatalisadas foram retiradas em intervalos de tempo controlados e analisadas, antes e após 80 min de fotólise (FT) e fotocatalise (FC) e 60 min de fotoeletrocatalise (FEC), cuja redução dos íons nitrato podem ser comparadas na **Figura 30**.

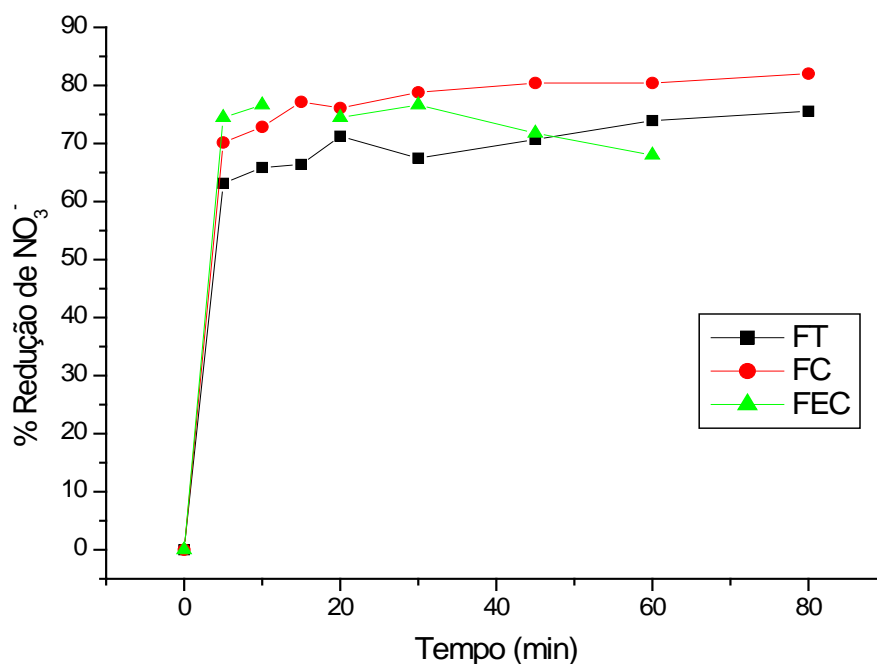
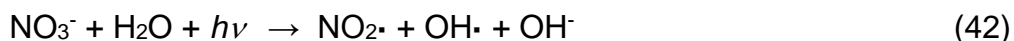


Figura 50 - Perfil de remoção do nitrato durante 80 min de tratamento (FT) fotolítico (agitação), (FC) fotocatalítico (agitação) e (FEC) fotoeletrocatalítico (sem agitação). A partir da solução inicial de nitrato contendo uma concentração de 5,0 mg.L⁻¹.

Na **Figura 30** - FT, é possível observar que no intervalo de tempo entre 0 - 80 min, a concentração inicial de íons nitrato reduziu 63,1% em 5 min e 66,4% em 15min de tratamento fotolítico, chegando a 75,6% de remoção ao final de 80 minutos. Paschoal *et al* (2013) obteve aproximadamente 17,0% em 5min, 60,0% em

15 min e 79,0% ao final de 75 min de tratamento. Na **Equação 42** podemos ver uma possível reação de redução do NO_3^- em um processo fotolítico (Paschoal *et al*, 2013).



Comparado com os outros processos de fotorredução na **Figura 30 - FC**, a concentração inicial de íons nitrato reduziu 70,2% em 5 min e 77,2% em 15 min de tratamento fotocatalítico, chegando a 82,0% ao final de 80 minutos. Paschoal *et al* (2013) obteve aproximadamente 29,0% em 5min, 90,0% em 15 min e 92,0% ao final de 75 min de tratamento.

Para o tratamento fotoeletrocatalítico, **Figura 30 - FEC**, no intervalo de tempo entre 0 - 60 min, a concentração inicial de íons nitrato reduziu em 74,5%, em 5 minutos de tratamento, chegando a 68,0% de remoção após 60 minutos. Porém o maior rendimento do processo foi obtido em 10 e 30 min de tratamento com redução de nitrato em torno de 76,6%. Após 30 min de redução o processo fotoeletrocatalítico mostrou-se pouco eficiente, resultando no aumento da concentração de nitrato até o final do tratamento. Paschoal *et al* (2013) obteve aproximadamente 30,0% em 5min, 88,0% em 15 min e 93,0% ao final de 75 min de tratamento.

Tratando-se de um fotocátodo (Ti/Cu₂O) com um perfil de redução diferente, mas com resultados finais aproximados do fotoeletrodo de Cu/Cu₂O estudado por Paschoal *et al* (2013) sob potencial de +0,2 V, será necessário realizar estudos sobre a estabilidade do filme de Cu₂O sobre a placa de Ti sob aplicação de diferentes potenciais, no intuito de avaliar se o potencial de +0,2 V aplicado sobre o Ti/Cu₂O é o mais adequado para esse novo fotocátodo, no qual, poderá surgir uma explicação para o baixo rendimento do eletrodo no intervalo de 30 – 60 min de fotoeletrocatalise apresentado anteriormente.

A cinética de redução do nitrato por fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise foi determinada nos primeiros 5 minutos de reação, com uso da **Equação 37**, através da relação de $-\ln([\text{NO}_3^-]/[\text{NO}_3^-]_0)$ vs tempo (*t*) de tratamento, **Tabela 2**.

Na **Tabela 2** podemos observar que a fotoeletrocatalise apresenta maior velocidade de redução do nitrato nos primeiros 5 min. Isso devido à eficiência na

separação dos pares elétrons/lacunas foto geradas na superfície do fotoeletrodo com aplicação de um potencial (Paschoal *et al*, 2009c).

Com uso da **Equação 37** para cinética de 1^o ordem, foi estimado o valor da constante de velocidade (k) para todos os processos fotoquímicos apresentadas na **Figura 30**. Podemos verificar os valores obtidos na **Tabela 2**.

PROCESSO DE REDUÇÃO	k (min ⁻¹)
Fotólise	0,19963
Fotocatálise	0,24187
Fotoeletrocatalise	0,27312

Tabela 2 – Constantes de velocidade (k).

Analisando a **Tabela 2** observa-se que a menor constante de velocidade para a redução de nitrato é obtida pelo processo de fotólise que ocorre sem o uso de um fotoeletrodo. O resultado obtido na fotocatalise apresentou um valor intermediário aos dois métodos de tratamento nos primeiros 5 min, porém, ao final do processo de 80min obteve maior capacidade de redução de íons nitrato em solução aquosa, com uso do eletrodo de Ti/Cu₂O sob irradiação de luz UV.



CONCLUSÃO

Capítulo 4

Foram estudadas as reduções fotoeletrocatalíticas da solução de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrato em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl, $\text{pH} = 5,8$ a fim de investigar a viabilidade do Ti/Cu₂O como redutor de nitrato para amônia e/ou gás nitrogênio.

O estudo de fotoatividade indicou a possibilidade do uso do fotocátodo em soluções mais concentradas de íons nitrato. Observou-se que o eletrodo de *p*-Ti/Cu₂O, é o um bom agente redutor de íon nitrato e nitrito quando irradiado com luz UV- Vis sob um potencial de + 0,1 V.

A transição de nitrato para nitrito é uma redução eletroquímica, e esta redução é induzida fotoeletrocataliticamente, obtendo uma redução de nitrato a nitrito de 93,7%, com 7,2% de nitrito remanescente em solução, os íons nitrato iniciais foram realmente removidos da solução, uma vez que não observou-se a re-oxidação de nitrito a nitrato, após 90 min de tratamento.

Esses resultados mostraram que o eletrodo de Ti/Cu₂O é excelente redutor de íons nitrato, em solução aquosa, e poderiam ser usados com mérito no sistema fotoeletrocatalítico em teste para redução de outros íons inorgânicos.

REFERÊNCIAS

AFKHAMI, A.; NOROOZ-ASL, R. Micelle-mediated extraction and spectrophotometric determination of ammonia in water samples utilizing indophenol dye formation. **Journal of Brazilian Chemical Societys**, v. 19, n. 8, p. 1546-1552, 2008.

AHMED, S. et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 311-330, 2011.

de ANDRADE, F. V. et al. A novel TiO₂/autoclaved cellular concrete composite: From a precast building material to a new floating photocatalyst for degradation of organic water contaminants. **Water Process Engineering**, v. 7, p. 27-35, 2015.

ARFANIS, M. K. et al. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotube. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

ASAMI, M. et al. Bromate removal during transition from new Granular activated carbon (GAC) to Biological activated carbon (BAC). **Water Research**, v. 33, p. 2797-2804, 1999.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 884 p.

BAO, M. *et al.* Electrodeposition and electrocatalytic activity of Cu₂O film on stainless steel substrate. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 8008, 2012.

BHAKTA, S. A. *et al.* Determination of nitrite in saliva microfluidic paper-based analytical devices. **Analytica Chimica Acta**, v. 809, p. 117-122, 2014.

BEDALE, W.; SINDELAR, J. J.; MILKOWSKI, A. L. Dietary nitrate and nitrite: Benefits, risks, and evolving perceptions. **Meat Science**, 2016.

BELLARDITA, M. *et al.* Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, p. 291-299, 2011.

BETTA, F. D. *et al.* A sub-minute CZE method to determine nitrate and nitrite in meat products: An alternative for routine analysis. **Meat Science**, v. 119, p. 62-68, 2016.

BRANDT, I. S. **Eletr deposição de filmes de Cu₂O dopados com Co**. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

_____. **Propriedades relacionadas às vacâncias de Cu em filmes eletrodepositados de Cu₂O e emissão de pares pósitron-elétron correlacionados de superfícies**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

BRANDT, I. S. *et al.* Structural and optical properties of Cu₂O crystalline electrodeposited films. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 144-151, 2014.

BRUNELLI, T. *et al.* Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO₂. **Química Nova**, v. 32, p. 67-71, 2009.

BYSTROV, V. S. *et al.* Oxygen vacancies, the optical band gap (E_g) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 100-107, 2016.

BUTLER, R. *et al.* Remediation of bromate-contaminated groundwater in an ex situ fixed-film bioreactor. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 12-20, 2006.

CHRISTIANSON, L. *et al.* Nitrate removal effectiveness of fluidized sulfur-based autotrophic de nitrification biofilters for recirculating aquaculture systems. **Aquacultural Engineering**, v. 68, p. 10-18, 2015.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. **Standard Methods of examination of Water and Wastewater**. 20 ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.

CLIFFORD, D., LIU, X. Ion exchange for nitrate removal. **Journal American Water Works Association**, v. 85, p. 135-143, 1993.

COMLY, H. Cyanosis in Infants caused by nitrates in well water. **Journal of the American Medical Association**, v. 257, p. 2788-2792, 1987.

DELATORRE, R. G. **Transistor de Base Metálica tipo “p” Eletrodepositado**. 167 f., Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DENG, W.; WANG, G.; ZHANG, X. A novel hybrid water quality time series prediction method based on cloud model and fuzzy forecasting. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.149A, p. 39-49, 2015.

DHAMOLE, P. *et al.* Simultaneous removal of carbon and nitrate in an airlift bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1082-1086, 2009.

ESPINO- ESTÉVEZ, M. R. *et al.* Enhancement of stability and photoactivity of TiO₂ coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 488-497, 2015.

FELTRIN, J. *et al.* Superfícies fotocatalíticas de titânio em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FRADE, T. *et al.* Fotoeletrodegradação do corante AO7 utilizando filmes de nanocompósitos de ZnO-TiO₂. **Química Nova**, v. 35, p. 30-34, 2012.

FRAGA, L. *et al.* Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface Waters. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2069-2076, 2009.

FRAGA, L; ZANONE, M. Photoelectrocatalytical degradation of basic blue 41 dye using nanoporous semiconductor of Ti/TiO₂. **Eclética Química**, v. 34, p. 27-36, 2009.

GILCHRIST, M.; WINYARD, P.; BENJAMIN, N. Dietary nitrate – good or bad? **Nitric Oxide**, v. 22, p. 104-109, 2010.

HU, Q. *et al.* Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe³⁺ complex. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 1-9, 2015.

IMCHUEN, N. *et al.* Using cation exchange resin for ammonium removal as part of sequential process for nitrate reduction by nanoiron. **Sustainable Environment Research**, p. 1-5, 2016.

JORDÃO, E.; PESSOA, C. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES. 3. ed. Rio de Janeiro, 1995.

JONGH, P. E.; VANMEKELBERGH, D.; KELLY, J. J. Photoelectrochemistry of Electrodeposited Cu₂O. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 1467, p. 486-489, 2000

JÚNIOR, N. **Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado**. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2005.

KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T. Nitrate removal from drinking water review. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, p. 371-380, 1997.

KIRISITS, M. *et al.* Water quality factors affecting bromate removal in biologically active carbon filters. **Water Research**, v. 35, p. 891-900, 2001.

KOBWITTAYA, K.; SIRIVITHAYAPAKORN, S. Photocatalytic reduction of nitrate over TiO₂ and Ag-modified TiO₂. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, 291-298, 2014.

KRASAE, N.; WANTALA, K. Enhanced nitrogen selectivity for nitrate reduction on Cu–nZVI by TiO₂ photocatalysts under UV irradiation. **Applied Surface Science**, p. 309-317, 2016.

LE YU, Z. *et al.* Photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanoparticles incorporated TiO₂ nanotube arrays. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113-114, p. 318-325, 2012.

LEI, M. *et al.* Photocatalytic reductive degradation of polybrominated diphenylethers on CuO/TiO₂ nanocomposites: A mechanism based on the switching of photocatalytic reduction potential being controlled by the valence state of copper. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 414-423, 2016.

LINCOT, D. Electrodeposition of semiconductors. **Thin Solid Films**, v. 487, p. 40– 48, 2005.

LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents- A review. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 363-374, 2013.

LUÍS, A. *et al.* Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 20-25, 2011.

LUIZ, V. H. M.; PEZZA, L.; PEZZA, R. H. Determination of nitrite in meat products and water using dapsone with combined spot test/diffuse reflectance on filter paper. **Food Chemistry**, v. 134, p. 2546-2551, 2012.

MACEDO, L. *et al.* Degradation of leather dye on TiO₂: A study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, p. 86-93, 2007.

MALATO, S. *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MORAES, B. S. *et al.* Effect of sulfide concentration on autotrophic denitrification from nitrate and nitrite in vertical fixed-bed reactors. **Process Biochemistry**, v.47, p. 1395-1401, 2012.

MURPHY, A. Chemical removal of nitrate from water. **Nature**, v. 350, p. 223-225, 1991.

NIAN, J. N. *et al.* Elucidating the Conductivity-Type Transition Mechanism of p-Type Cu₂O Films from Electrodeposition. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, H567-H573, 2009.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16-42, 2015.

OWOLABI, T. O. *et al.* Computational intelligence method of determining the energy band gap of doped ZnO semiconductor. **Materials and Design**, v. 101, p. 277-284, 2016.

OSUGI, M. *et al.* Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 137, p. 871-877, 2006.

PARACCHINO, A. *et al.* V. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. **Nature Materials**, v. 10, p. 456–461, 2011.

PASCHOAL, F. **Aplicações da técnica de fotoeletrocatalise na oxidação de corantes ácidos, corantes dispersos, surfatantes e na redução de Cr(VI) e bromato em efluentes usando eletrodos nanoporosos de Ti/TiO₂**. 159 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), São Paulo, 2008.

PASCHOAL, F.; ANDERSON, M.; ZANONI, M. The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes. **Desalination**, v. 249, p. 1350-1355, 2009c.

_____. Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 531-537, 2009b.

_____. Photoelectrocatalytic oxidation of anionic surfactant used in leather industry on nanoporous Ti/TiO₂ electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 803-810, 2008.

PASCHOAL, F. *et al.* Photoelectrocatalytic Removal of Bromate Using Ti/TiO₂ Coated as a Photocathode. **Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 7496-7502, 2009a.

_____. Nitrate removal on a Cu/Cu₂O photocathode under UV irradiation and bias potential. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v.16, p. 63-70, 2013.

PELEGRINI, S. **Produção de semicondutores de óxido de cobre tipo-n eletrodepositados**. 87 f., Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

PIRES, R.H. *et al.* Effectiveness of photoelectrocatalysis treatment for the inactivation of *Candida parapsilosis sensu stricto* in planktonic cultures and biofilms. **Applied Catalysis A: General**, v. 511, p. 149-155, 2016.

ROBINSON-LORA, M.; BRENNAN, R. The use of crab-shell chitin for biological denitrification: Batch and column tests. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 534-541, 2009.

RODRIGUES, V. A. **Resistência à corrosão das ligas de Ti-Mo em meios contendo íons cloreto e fluoreto, visando à aplicação biomédica.** Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

SAYÃO, F. A.; NUÑEZ, F.; ZANONI, M.V.B. Efficient Photoelectrochemical Reduction of Nitrite to Ammonium and Nitrogen Containing Gaseous Species Using Ti/TiO₂ Nanotube Electrodes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 25, n. 7, p. 1153-1160, 2014.

SCORSFAVA, M. *et al.* Avaliação físico-química da qualidade de água de poços e minas destinada ao consumo humano. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 69, p. 229-32, 2010.

SELÇUK, H. *et al.* An innovative photocatalytic technology in the treatment of river water containing humic substances. **Water Science and Technology**, v. 49, p. 153-158, 2004.

SILVA, A.; MELO, A.; ALVA, R. Análise microbiológica da água de abastecimento de um hospital do interior do estado de Mato Grosso do Sul. **Interbio**, v. 4, p. 1981-3775, 2010.

SHAO-TING, D.; YOUNG-SONG, Z.; XIAN-YOUNG, L. Accumulation of nitrate vegetables and its possible implications to human health. **Agricultural Sciences in China**, v. 6, n. 10, p. 1246-1255, 2007.

SOMASUNDARAM, S. *et al.* Photocatalytic production of hydrogen from electrodeposited *p*-Cu₂O film and sacrificial electron donors. **International Journal of hydrogen Energy**, v. 32, p. 466-4669, 2007.

SOWERS, K. L.; FILLINGER, A. J. Crystal Face Dependence of *p*-Cu₂O Stability as Photocathode. **Journal of Electrochemical Society**, v. 156, F80-85, 2009.

SUN, Y. *et al.* Characteristics of water quality of municipal wastewater treatment plants in China: implications for resources utilization and management. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 1-9, 2016.

STURINI, M. *et al.* Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119-120, p. 32-39, 2012.

THEOLOGIDES, C. R.; SAVVA, P. G.; COSTA, N. C. Catalytic removal of nitrates from waters in a continuous flow process: The remarkable effect of liquid flow rate and gas feed composition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 54-61, 2011.

TSUI, L.; ZANGARI, G. Modification of TiO₂ nanotubes by Cu₂O for photoelectrochemical, photocatalytic, and photovoltaic devices. **Electrochimica Acta**, v. 128, p. 341-348, 2014

WALTON, G. Survey of literature relating to infant methemoglobinemia due to nitrate-contaminated water. **American Journal of Public Health Nations Health**, v. 41, p. 986-996, 1951.

WANG, L; *et al.* Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 3090-3095, 2007.

YAN, W.; LI, J.; BAI, X. Comprehensive assessment and visualized monitoring of urban drinking water quality. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.155, p. 26-35, 2016.

YE YAO, K. *et al.* Decolorization of Rhodamine B in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO₂ nanotubes electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 29-35, 2012.

YU, C. *et al.* Design and fabrication of heterojunction photocatalysts for energy conversion and pollutant degradation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, 1609-1618, 2014.

ZANONI, M. *et al.* Photoelectrocatalytic production of active chlorine of nanocrystalline titanium dioxide thin film electrodes. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 3203-3208, 2004.

ZHAO, Q. *et al.* Preparation of Cu₂O/exfoliated graphite composites with high visible light photocatalytic performance and stability. **Ceramics International**, v. 42, p. 13273–13277, 2016.

ZILZ, L.; SILVA, J. D.; PINHEIRO, A. Eficiência do melão como fonte de carbono na remoção de nitrito em lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v. 19, n.1, p. 97-104, 2014.