



Oxidação Fotoeletrocatalítica de Sucralose em Solução Aquosa Utilizando Eletrodos Semicondutores Sob Irradiação Com Simulador Solar

Ícaro Levi Tomaz Nascimento

Aluno do Instituto de Química

Orientadora: Prof.^a Dra. Cláudia Longo

Departamento de Físico-Química Instituto de Química (IQ)

1.Introdução

Em função do crescimento populacional e do desenvolvimento econômico dos centros urbanos, o consumo de água doce vem aumentando continuamente. Tal recurso natural desempenha um papel extremamente importante no suprimento das demandas de vários setores da sociedade como o uso pessoal (consumo, higiene pessoal, saneamento básico), produção industrial, produção agrícola e comércio.

A demanda por água cresce continuamente ao passo que a oferta desse recurso diminui em função de fatores como as mudanças climáticas que contribuem para as secas, ampliando a aridez e reduzindo as reservas de águas em muitas regiões. E a poluição, que resulta em alterações na qualidade da água e que a torna imprópria para o consumo e prejudicial aos organismos vivos que nela habitam.

Recentemente, alguns poluentes, denominados contaminantes de preocupação emergente, tem chamado a atenção da comunidade científica, bem como da sociedade em geral, e incluem fármacos, produtos de limpeza e de higiene pessoal que têm sido detectados nos diferentes compartimentos ambientais, principalmente nos cursos d'água. Esses poluentes podem conter compostos tóxicos, persistentes e não biodegradáveis podendo, portanto, apresentar risco ao ecossistema. Apesar de tais efeitos nocivos, ainda não há uma legislação específica para o seu monitoramento.

Os processos convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes para a remoção de muitos destes contaminantes emergentes. Diante de tal circunstância, as tecnologias para tratamento de água baseadas em "Processos Oxidativos Avançados" (POA), em especial a fotocatalise heterogênea (FH) utilizando dióxido de titânio (TiO_2) e outros semicondutores sob irradiação solar estão sendo investigadas de modo a promover o tratamento específico de efluentes. Além da sustentabilidade, os processos que envolvem o aproveitamento e conversão de energia solar apresentam também alta eficiência para oxidação de poluentes orgânicos e para inativação de microrganismos

2. Objetivos

Este projeto visa investigar a remoção de sucralose, um dos principais adoçantes artificiais comercializados atualmente, de soluções aquosas utilizando eletrodos semicondutores sob irradiação com simulador solar em diferentes configurações experimentais. A proposta consiste em utilizar como foto-anodo, um eletrodo de TiO_2 (semicondutor tipo-n) e, como fotocátodo, um eletrodo de difusão gasosa modificado com um semicondutor tipo-p, sob fluxo de ar comprimido, para geração in-situ de H_2O_2 . Assim, a oxidação da sucralose ocorrerá diretamente no foto-anodo e ainda com a contribuição do H_2O_2 gerado no fotocátodo.

3. Método

3.1 Preparação e caracterização dos eletrodos de TiO_2

Com intuito de dar continuidade aos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa, foram utilizados eletrodos preparados anteriormente segundo descrito na literatura. Os filmes de TiO_2 foram depositados sobre eletrodos transparentes de vidro revestido com um filme condutor de óxido de estanho dopado com fluoreto, vidro-FTO (TCO22-15, $15 \Omega\text{cm}^{-1}$ Solaronix S.A, Switzerland). Uma alíquota da suspensão de TiO_2 previamente preparada foi depositada sobre a face condutora do vidro-FTO, com auxílio de bastão de vidro. A seguir, os eletrodos foram submetidos a tratamento térmico, mantidos a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min e a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos foram avaliadas em solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (eletrólito suporte) em iluminação ambiente e sob irradiação policromática. Foi utilizado, para realizar essa avaliação, um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N e um simulador solar HAL-320 equipado com uma lâmpada de xenônio compact de 300W. As análises foram realizadas em uma célula com vidro óptico, com capacidade para 10 mL de solução, fotoeletrodos com área ativa de $1,0 \text{ cm}^2$, contra-eletródo de platina (Pt) e eletrodo de referência de Ag/AgCl posicionado em um capilar de Luggin. E, nas condições citadas anteriormente, realizou-se as medidas de voltametria cíclica (20 mV.s^{-1}), voltametria linear e cronoamperometria.

3.2 Avaliações sobre a degradação de sucralose

Preparou-se uma solução estoque com concentração de 40 mg.L^{-1} ($0,1 \text{ mmol}$) com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (eletrólito suporte). Essa solução foi submetida a três diferentes configurações sob irradiação de um simulador solar: Fotólise (FO) em que não foi utilizado eletrodos de TiO_2 ; Fotocatálise Heterogênea (FH) em que foram utilizados eletrodos de TiO_2 (25 cm^2 de área) e Fotocatálise eletroquimicamente assistida (FHE) em que foi aplicado, ao

eletrodo de TiO_2 , um potencial de 0,7 V. As três configurações foram mantidas em reatores contendo 25 mL da solução de sucralose sob irradiação por 4 horas. Foram retiradas alíquotas de 1 mL antes do início do processo, durante (após 2 horas de irradiação) e após as 4 h de irradiação. Essas alíquotas foram analisadas por UPLC-MS a fim de analisar a eficiência do processo de degradação.

As análises de UPLC foram realizadas em um equipamento Waters Acquity UPLC (Waters Corporation) com coluna de fase reversa C18 com 1,7 μm de espessura de filme e 2,1 \times 50 mm^2 de tamanho. A fase móvel utilizada foi acetonitrila (A) e água (B) com 0,1% de ácido fórmico em modo gradiente com 95% de B e 5 % de A, seguido por um gradiente linear de 50% de A e 50% de B, com fluxo de 0.3 mL/min. O UPLC foi conectado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo modelo Quattro Micro Waters (Waters Corporation) equipado com eletrospray operando em modo negativo seguindo os seguintes parâmetros de operação: 8 voltagem do capilar de 2800 V; temperatura da fonte de 350 $^\circ\text{C}$; temperatura do gás de dessolvatação 400 $^\circ\text{C}$; fluxo de gás de dessolvatação 600 L/h; fluxo de gás do cone de 30 L/h.

4. Resultados e Discussão

A Figura 1a apresenta o voltamograma cíclico obtido com velocidade de varredura de 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e com intervalo de potencial compreendido entre 0,02 V (potencial de circuito aberto) e 1,2 V (vs Ag/AgCl) em que é realizada a comparação entre o sistema na ausência de radiação e na presença de radiação policromática. Na ausência de radiação (iluminação ambiente), o eletrodo apresentou apenas uma corrente capacitiva, ao passo que sob a presença da radiação policromática observa-se que há presença de uma corrente de aproximadamente 10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

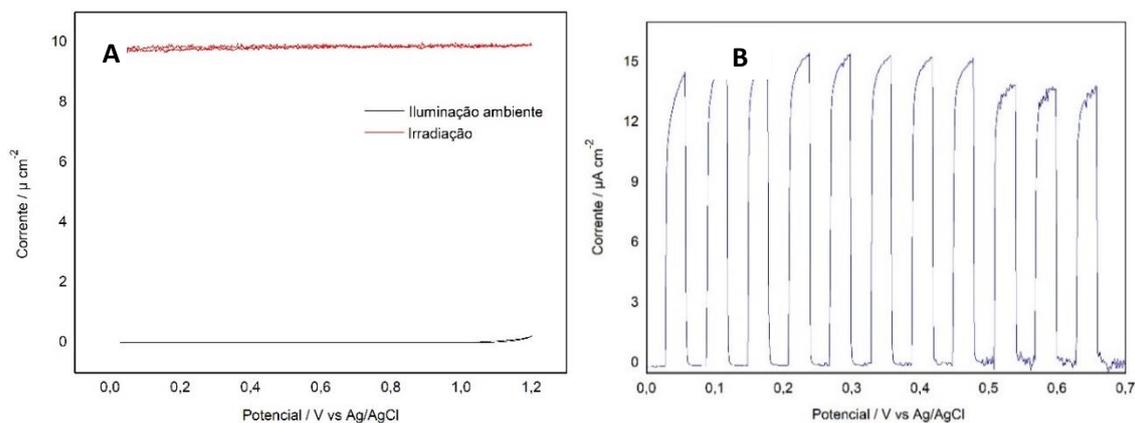


Figura 1. Eletrodos de vidro-FTO/ TiO_2 em solução aquosa 0,1 M de Na_2SO_4 na ausência de radiação e sob 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$: (a) Voltamogramas cíclicos (20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) e (b) Voltamograma linear em iluminação intermitente.

A Figura 1b apresenta o perfil corrente-potencial obtido por voltametria linear sob irradiação intermitente controlada por um *chopper* manual (intervalos de 60 s *on/off* de irradiação). Ao irradiar o eletrodo de TiO₂ é obtido uma corrente de cerca de 15 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, enquanto na configuração sem irradiação não é observada uma corrente significativa.

A Figura 2 apresenta os cromatogramas das soluções de sucralose 40 mg L⁻¹ antes (solução estoque) e após o período de 4 horas de irradiação (configurações Fotólise, FH e FHE). A intensidade do pico relacionado ao tempo de retenção da sucralose (em cerca de 1,5 min) diminui nas soluções após o período de 4 horas de irradiação, indicando a remoção do adoçante com o tratamento.

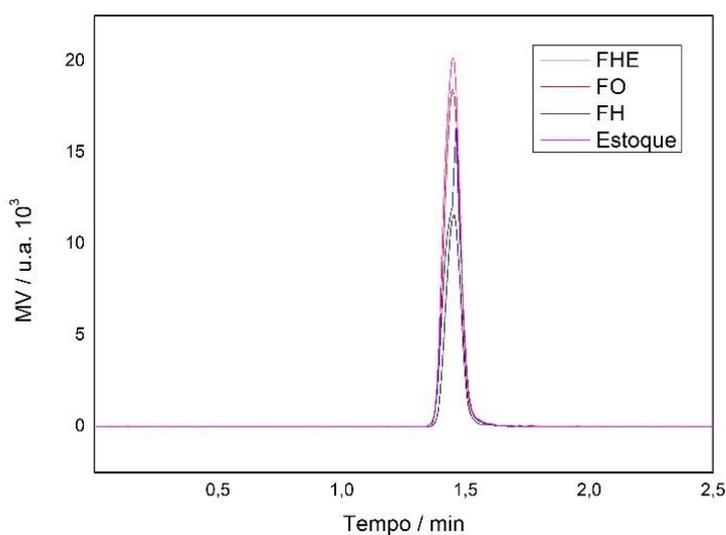


Figura 2. Cromatogramas obtidos das soluções de sucralose (40 mg.L⁻¹) para as 3 configurações (FO, FH, FHE) após 4 horas de irradiação.

Foram estimados, com auxílio de uma curva analítica preparada com soluções padrão de sucralose, os valores de número de moles remanescente de sucralose e a porcentagem de degradação após os experimentos realizados, conforme apresentado na tabela 1.

Tabela 1. Valores de concentração remanescentes de sucralose e a porcentagem de degradação para as 3 configurações após o tratamento por 4 horas sob irradiação.

Configuração	Nº de moles remanescente (μmol)	Degradação %
Solução Estoque	100	-
FO	93,5	4,70%
FH	83,5	15,53%
FHE	49,0	50,14%

É possível observar que a configuração FHE apresentou a maior eficiência no processo de degradação, tal fato ocorreu em função do potencial aplicado (0,7 V). A configuração FH apresentou uma taxa de degradação menor que a FHE, e a configuração FO obteve a menor taxa de degradação. Logo, é possível avaliar que os eletrodos de TiO_2 , sob irradiação, apresentam boa eficiência na remoção de sucralose de soluções aquosas.

5. Conclusão

Os resultados obtidos se mostraram satisfatórios em relação ao objetivo inicialmente traçado na submissão do projeto, pois foi possível comprovar a fotoatividade do TiO_2 , sendo observado que os eletrodos, sob irradiação, apresentaram uma fotocorrente significativamente maior quando comparada aos sistemas sem a presença de irradiação.

As análises de UPLC-MS mostram que a irradiação sob eletrodos de TiO_2 é um método eficiente para a remoção de sucralose de soluções aquosas. A configuração FHE apresentou maior eficiência (cerca de 50,1% de degradação), seguida da FH (15,5%) e da FO (4,7%). Logo, esse processo oxidativo avançado se mostrou hábil para ser uma possível alternativa para o tratamento de efluentes contendo sucralose e outros contaminantes emergentes que atualmente os processos regulares de tratamento de efluentes não são capazes de remover.

As próximas atividades previstas consistiam em substituir a Pt no sistema FHE por um foto-eletródo de difusão gasosa (EDG) com um fotocatalisador; assim, sob fluxo de ar comprimido, a redução do oxigênio do ar iria produzir peróxido de hidrogênio, contribuindo para oxidar a sucralose. Como as atividades experimentais foram interrompidas em 13 de março devido a pandemia, não foi possível realizar estas atividades que estavam previstas no cronograma inicial e que acrescentariam dados importantes para a conclusão do projeto. Porém, mesmo com a não realização de parte dos testes, é possível concluir que a fotocatalise utilizando eletrodos de TiO_2 pode ser uma alternativa essencial no futuro para o tratamento de água.

7. Referências Bibliográficas

[1] Oliveira, H. G; “Tratamento de Efluentes por Energia Solar: Fotocatálise Heterogênea Eletro-assistida Utilizando Eletrodos de TiO_2 Nanocristalino e Células Solares”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP, 2008.

[2] Ferrer, I; Zweigenbaum, J. A; Thurman, E. M; “Analytical Methodologies for the Detection of Sucralose in Water”. *Analytical Chemistry* 85 (2013), 9581-9587 DOI: 10.1021/ac4016984