

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

CARLOS EDUARDO BONANCÊA

**Estudo espectroscópico de processos de
degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de
corantes**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
21/05/2010

CARLOS EDUARDO BONANCÊA

**Estudo espectroscópico de processos de
degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de
corantes**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

São Paulo

2010

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

B697e Bonancêa, Carlos Eduardo
Estudo espectroscópico de processos de degradação
fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes / Carlos Eduardo
Bonancêa. -- São Paulo, 2010.
152p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Corio, Paola

1. Físico-química 2. Catálise : Físico-química 3. Eletroquímica
4. Fotoquímica 5. Espectroscopia molecular I. T. II. Corio, Paola,
orientador.

541.3 CDD

Carlos Eduardo Bonancêa

Estudo espectroscópico de processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Físico-Química).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

**Dedico esta tese a meus pais
João e Fatima,
pelo apoio, encorajamento, amor e
principalmente pelos ensinamentos que
formaram os alicerces de minha história.**

AGRADECIMENTOS

À Paolinha, não apenas pela orientação, dedicação e exemplo, mas pelo companheirismo e confiança depositada em meu trabalho. MUITO OBRIGADO!

À toda minha família. Em especial ao meu pai João pelo exemplo de ser humano a ser seguido. À minha mãe Fatima pela dedicação em todos os dias da minha vida. Aos meus irmãos Juliana e Henrique pela amizade e carinho. Aos meus cunhados, Adnã e Renata, meu muito obrigado.

Aos meus queridos sobrinhos, Kauã e Mariana, dois presentes que eu recebi durante esse período da minha vida.

À Prof. Márcia pelo exemplo de pessoa e pesquisadora.

Aos demais professores, Dalva, Mauro, Paulo Sérgio e Yoshio, pelas constantes discussões e principalmente por fazerem do LEM uma verdadeira família. Em especial ao Prof. Sala, a quem aprendi admirar e respeitar.

Não poderia esquecer o prof. Rômulo. Quem diria, chegamos juntos ao laboratório e hoje, professor. Parabéns mais que especial e muito obrigado pela companhia e amizade durante todo esse tempo.

Aos grandes amigos que aceitaram o desafio de virmos juntos para São Paulo. Carlinhos e Vá, sua valiosa amizade fizeram do meu dia a dia em São Paulo muito especial.

Um grande amigo. Eduardo, sua amizade tem um significado que vai além do fato de dividirmos o mesmo teto por mais de 3 anos.

Um companheiro para todas as horas. William, obrigado pelo carinho e apoio.

À toda a família LEM de hoje: Rômulo (coloquei você aqui também, pois foi aqui que te conheci), Celly, Gustavo, Dani, Fabi, Claudio, Fábio, Jean, Michele, Denise, Daniel, Deborah, Diego, Nathália, Thiago, Celso, Luiz, Daniela, Pedro, Bruno, Daniel

Davi, Bento e Cintia. Aos que passaram pelo laboratório, mas não menos importante: Marcelo Morlotti, Antônio Carlos, Gustavo Morari, Guilherme, Leonardo, Ricardo Millen, Ricardo Henrique, Luciano, Marcelo. A amizade de vocês todos foi uma das grandes conquistas desse período. Deixo aqui um agradecimento especial a Fabi pela ajuda imensa enquanto escrevia essa tese.

Não poderia esquecer os amigos que fiz em minhas aventuras como jogador de vôlei: Nara, Marcelo, James e Katia. Adoro vocês todos.

Como deixar de agradecer a pessoas tão especiais. Renata, Tiago, Day, Nina, Tati, quantos momentos inesquecíveis.

Em especial aos funcionários, Paulinho, Dona Elzita e Nivaldo, sem vocês esse laboratório simplesmente não funcionaria.

Aos amigos da secretaria de pós-graduação, Cibele, Milton, Emiliano e Marcelo pelo apoio e amizade.

Ao time de vôlei do IQ-USP, do qual me orgulho de fazer parte. Zozó, Murilo, PT, Luiz, Banzai, João, Simões, Guga, Black, Felipe, Gui, Lele, Marani, Marino, Camila, Tamara, Victor.

À FAPESP pela bolsa e apoio financeiro concedido. Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Química por ter me acolhido de braços abertos.

“Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos.

Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade e perseverança”.

Albert Einstein

RESUMO

Bonancêa, C. E. **Estudo espectroscópico de processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes**. 2010. 152p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho visa o estudo de processos de degradação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de corantes sobre dióxido de titânio. O enfoque está voltado ao uso de técnicas espectroscópicas, com especial destaque para o desenvolvimento de metodologias de espectroscopia vibracional Raman intensificada. Nesse sentido, tem-se em vista a investigação dos mecanismos envolvidos nos processos de fotodegradação e fotoeletrodegradação de corantes, através da identificação de intermediários e produtos de processos de degradação por técnicas de espectroscopia eletrônica e Raman. Os estudos de fotocatalise são também expandidos para ambientes eletroquímicos. Nos chamados processos fotoeletrocatalíticos, a combinação de processos eletroquímicos e fotoquímicos mostra-se bastante promissora para a degradação de poluentes orgânicos. O primeiro desafio no desenvolvimento desse trabalho foi construir o fotorreator adequado que permitisse a obtenção de amostras para serem analisadas por espectroscopia Raman, e apresentasse boa eficiência nos processos de fotocatalise e também fotoeletrocatalise. Encontrado o fotorreator adequado, investigamos o comportamento cinético dos processos foto(eleto)degradação de corantes, buscando verificar a dependência com o potencial eletroquímico aplicado, o efeito do eletrólito suporte, e a identificação de intermediários formados durante o processo de degradação. Analisamos também aspectos relacionados aos mecanismos de adsorção de corantes sobre a superfície do dióxido de titânio. Tais aspectos podem ser de significativa relevância no desenvolvimento de técnicas eficazes para o tratamento de poluentes orgânicos. Nossos estudos estiveram principalmente centrados em dois corantes: o azocorante verde de Janus e o corante antraquinônico alizarina vermelha S. Os resultados obtidos nos estudos da cinética dos processos fotoeletrocatalíticos sugerem que o efeito do potencial aplicado depende de maneira significativa da natureza química do corante. Observou-se uma tendência dos processos fotoeletrocatalíticos serem mais eficientes na remoção da coloração da solução corante do verde de Janus quando comparados aos fotocatalíticos. Tal tendência não foi observada para o corante alizarina vermelha S. Essa diferença de comportamento pôde ser relacionada à natureza das interações específicas de entre cada corante e a superfície do catalisador. Nossos estudos a respeito dos mecanismos envolvidos nos processos de degradação do verde de Janus revelaram que as primeiras etapas dos processos de fotodegradação e fotoeletrodegradação seguem mecanismos diferentes. Os resultados obtidos mostram que a degradação do verde de Janus em suspensão de TiO_2 envolve entre suas etapas modificações na ligação azo desse corante ($\text{N}=\text{N}$), resultando na formação de um composto intermediário derivado da fenossafranina. No processo fotoeletrocatalítico, por outro lado, observa-se um mecanismo diferenciado o qual não envolve em suas etapas iniciais a quebra da ligação azo do corante.

Palavras-chave: corantes, fotocatalise, fotoeletrocatalise, espectroscopia Raman.

ABSTRACT

Bonancêa, C. E. **Spectroscopic study of photochemical and photoelectrochemical degradation processes of dyes**. 2010. 152p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry (Physical Chemistry). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work focuses on the study of photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation processes of dyes over titanium dioxide. The main approach is based on the use of spectroscopic techniques, with special emphasis to methodologies based on surface-enhanced Raman spectroscopy. Within this context, the mechanisms involved in the photodegradation and photoelectrodegradation of dyes are investigated by the identification of degradation intermediates through vibrational and electronic spectroscopies. In the so-called photoelectrocatalytic processes, the combination of electrochemical and photochemical processes is an interesting and promising approach for the degradation of a wide variety of organic pollutants. The first step in the development of the present work was to build a photo reactor that allowed the analysis of samples through Raman spectroscopy and presented a good efficiency for both photocatalytic and photoelectrocatalytic processes. We then investigated the kinetic behavior of the photo(electro)degradation of dyes in order to verify the dependence upon the electrochemical applied potential, the effect of the supporting electrolyte, and the identification of intermediate products formed during the degradation process. We also analyzed aspects related to the adsorption mechanisms of the dyes on the titanium dioxide surface. Such aspects can be relevant to the understanding and to the development of efficient techniques for the remediation of organic pollutants. Our studies focused mainly on two dyes: the azo dye Janus green and the anthraquinonic dye alizarin red S. The results obtained in the kinetic study of the photoelectrocatalytic processes suggest that the effect of the applied electrochemical potential strongly depends on the chemical nature of the investigated dye. We have observed that the decolorization of Janus green is favored for photoelectrocatalytic process as compared to the photocatalytic degradation. Such behavior was not observed for the anthraquinonic dye alizarin red S. This difference was related to the nature of the specific interactions between each dye and the catalyst surface. Our studies regarding the mechanisms of degradation revealed that the first steps of the photocatalytic and photoelectrocatalytic processes of Janus green followed different routes. The obtained results indicate that the degradation of Janus green in aqueous TiO_2 suspension involves changes in the azo bond ($\text{N}=\text{N}$), resulting in the formation of an intermediate compound derived from the phenosafranine structure, whereas for the photoelectrocatalytic process there are evidences of a different mechanism that does not involve the cleavage of the azo bond.

Keywords: dyes, photocatalysis, photoelectrocatalysis, Raman spectroscopy.

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

