

FOTOCATÁLISE MEDIADA POR TiO₂ NO ESTADO NANOPARTICULADO: REVISÃO DA REATIVIDADE PELO CONCEITO DE TRAPS E ALGUMAS APLICAÇÕES EM QUÍMICA ANALÍTICAAlexandre L. B. Baccaro^a, Lucas D. Cordon^a, Felipe G. Nishimura^a e Ivano G. R. Gutz^{a,*}^aDepartamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 05508-000 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 12/07/2018; aceito em 19/12/2018; publicado na web em 06/02/2019

TiO₂-MEDIATED PHOTOCATALYSIS AT THE NANOPARTICULATE STATE: REVIEW OF THE REACTIVITY BY THE TRAPPING CONCEPT AND SOME APPLICATIONS IN ANALYTICAL CHEMISTRY. TiO₂ has been used as a white pigment and studied since the first decades of the XX century for the undesirable chalking of outdoor paintings exposed to sunlight. Since the first report of Honda and Fujishima (1972) of the water splitting by the harvesting of sunlight on a *n*-type single crystal TiO₂ electrode, the engagement of researchers with the field has grown steadily. TiO₂-photocatalysis has joined the group of advanced oxidation processes for potential new water and wastewater treatments but, despite of its high chemical and photochemical stability and the great oxidizing power of its photogenerated holes, photons in UVA spectral region are needed to accomplish the high band gap, limiting the yield of sun-driven environmental applications. Nevertheless, this shortcoming has not restricted benchtop research and small and medium scale applications also relying on artificial UV sources, especially nowadays that highly-efficient UVA-LEDs are available. Herein, we review the fundamental aspects and the practical attributions of the trapping model in the charge transfer kinetics of photogenerated holes in nanoparticulate TiO₂. Regarding to new practical uses, we focus our attention on some ingenious applications of this photocatalyst in the field of analytical chemistry, covering also subjects never reviewed before.

Keywords: TiO₂-photocatalysis; charge-carriers trapping; HPLC-photoelectrochemical detector; peCOD chemical oxygen demand; photocatalytic sample-pretreatment;

INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea por semicondutores é um fenômeno que ocorre pela absorção de radiação incidente que possua fótons com energia superior ao *band gap* do material, induzindo a excitação de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), e gerando o chamado *exciton*, formado pelas quasipartículas elétrons (e⁻) e lacunas (h⁺), com capacidade de transporte e transferência de carga.¹⁻⁴ Para a análise termodinâmica prévia da reatividade desses transportadores com espécies químicas na interface com a solução (ou gás), utiliza-se como parâmetro de comparação o potencial da borda das respectivas bandas em relação ao potencial-padrão das espécies de interesse.⁵ Por exemplo, para a anatase (ou anatásio), uma das formas alotrópicas do dióxido de titânio, TiO₂, as lacunas na borda da BV apresentam potencial de E⁰ = + 2,7 V vs. ENH em água pura (pH = 7)⁶, enquanto que os elétrons apresentam um potencial aproximado relativo à borda da BC de E⁰ = - 0,5 V vs. ENH em água pura (pH = 7).⁶ Espécies com potencial-padrão inferior ao potencial da BV, se presentes na forma reduzida, apresentam tendência termodinâmica a serem oxidadas por lacunas, e espécies com potencial-padrão menos negativo do que o potencial da BC tendem a ser reduzidas pelos elétrons excitados.

Dado o elevado poder oxidante das lacunas em relação ao potencial-padrão de uma vasta gama de solutos orgânicos ou inorgânicos (inclusive a própria água E⁰ = +1,23 V vs. ENH), o TiO₂ é amplamente aplicado para o abatimento de poluentes, especialmente os de natureza orgânica. Isso se dá através de sua degradação via a oxidação,⁷ preferencialmente até a mineralização (CO₂) ou, pelo menos, até a formação de produtos de menor toxicidade em relação ao poluente precursor, ou ainda, que possam ser abatidos por processos de tratamento de água convencionais. Já os elétrons excitados na BC têm como receptor usual o oxigênio dissolvido em solução,⁸

que é reduzido inicialmente a superóxido (E⁰(O₂/O₂⁻) = -0,33 V vs. EPH).⁹ Além do O₂, esses elétrons podem também ser transferidos para íons de alguns metais em solução, como retratado em trabalho pioneiro de Bard e colaboradores.¹⁰ Para aplicações modernas, como a produção de combustíveis a partir da redução de CO₂, p. ex. CO₂/C₂H₅OH,¹¹ o potencial da borda da BC do TiO₂ não apresenta valor suficientemente baixo em comparação ao potencial-padrão dessas reações, não sendo viáveis tais conversões. Assim, afora esforços para modulação do *Band Gap* do TiO₂ através de sua dopagem, por exemplo com C, N e S,¹² boa parte das aplicações focam no processo de oxidação, sendo o mesmo inclusive considerado integrante dos processos oxidativos avançados (POA),¹³ dada a viabilidade de formação, como intermediário, do reativo radical hidroxila ·OH (k_{cin} ~ 10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹),¹⁴ detectado indiretamente pelo emprego de sondas como a cumarina e o ácido tereftálico.¹⁵

Portanto, as lacunas apresentam poder oxidante suficientemente alto para reagir indiscriminadamente com diversos solutos orgânicos e, em muitos casos, com o próprio solvente, formando espécies reativas, como ·OH, H₂O₂ e O₂ em meio aquoso.^{16,17} A reação de iniciação pode ocorrer por duas vias distintas: por captura direta, na qual a espécie orgânica captura as lacunas diretamente da BV através de mecanismos de trapeamento envolvendo inicialmente a adsorção interfacial; ou indiretamente, pela reação do orgânico com a lacuna localizada em grupamentos hidroxila ancorados à superfície.¹⁸ Esses processos químicos são a etapa resultante final de uma série de eventos intrapartícula de natureza puramente quântica até chegar à transferência de carga. Esses eventos precedentes apresentam período de duração geralmente da ordem de poucos nanossegundos ou menos e são, efetivamente, os fenômenos concorrentes com a recombinação e responsáveis pelo aumento de vida dos transportadores. A recombinação é o fenômeno no qual os transportadores fotogerados se aniquilam com a liberação consequente de calor.^{1,2}

Em fotoeletrocatalise, a incidência de radiação com comprimentos de onda curtos o suficiente para a formação dos transportadores

*e-mail: gutz@iq.usp.br

se dá simultaneamente à aplicação de um potencial de polarização de um eletrodo semicondutor,¹¹ com a premissa de aumentar a eficiência quântica do processo por reduzir a recombinação. Originalmente, o termo provém de que a iluminação do eletrodo semicondutor é capaz de diminuir consideravelmente o potencial para a efetivação da reação, *e.g.*,¹⁹ o potencial para a eletrólise da água é diminuído de 1,23 V (+ sobretensão) para cerca de 0,2 V (contra-eletrodo de Pt). Assim, a luz se comporta como um agente físico de efeito catalítico, reduzindo a energia de natureza elétrica necessária para a consumação da reação química. Daí o enorme interesse em semicondutores que absorvam na região do visível para utilização direta da radiação solar, reduzindo a energia despendida absolutamente sem custo.

O potencial aplicado também é capaz de diminuir a recombinação por modular a concentração dos transportadores de carga da região interfacial com o eletrólito, a chamada *space-charge layer*.^{5,20} Em revisão feita por dois dos autores do presente trabalho,²⁰ discute-se, de um ponto de vista fundamental, a inconsistência do modelo de formação de *space-charge layer* em filmes de semicondutores no estado nanoparticulado e também são refutados os possíveis efeitos de campo criados por arqueamentos de banda. No entanto, não foi possível abranger e explicar, num único trabalho de revisão, os fenômenos que controlam a cinética de transferência de carga em filmes nanoparticulados que, até certo ponto, coincidem com os aventados para nanopartículas em suspensão em fase líquida (ou gasosa). Como muitos dos fenômenos são intrínsecos às propriedades físicas do material enfocado, optou-se por limitar essa revisão ao TiO₂ nanoparticulado. À guisa de exemplos práticos, selecionaram-se algumas aplicações do TiO₂ nanoparticulado em metodologias modernas de química analítica.

TiO₂ E SEUS DIFERENTES POLIMORFOS COMO FOTOCATALISADORES

O TiO₂ é um material que cristaliza naturalmente em três estruturas diferentes: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal, termodinamicamente mais estável) e brookita (romboédrica, menos estável). Originalmente, os polimorfos rutilo e, especialmente, anatase foram os mais estudados e utilizados como fotocatalisadores. Suas células unitárias consistem em átomos de Ti rodeados por seis átomos de O em uma configuração aproximadamente octaédrica com pequenas distorções. Em ambas as células as duas ligações nos ápices do octaedro são levemente mais longas, havendo um pequeno desvio do ângulo de ligação de 90° para cerca de 92° no caso da anatase.²¹ Essa característica juntamente às diferenças na orientação dos planos de empilhamento dos octaedros explicam diferenças físicas macroscópicas, como na densidade (3,830 g cm⁻³ da anatase vs. 4,240 g cm⁻³ do rutilo),²¹ e microscópicas, como na estruturação de bandas. *Band Gaps* diretos de 3,2 eV (388 nm) e 3,1 eV (400 nm) são observados para a anatase e o rutilo, respectivamente.^{22,23} As estruturas dos cristalitos de anatase e rutilo são frequentemente descritas em função de cadeias de TiO₆ octaédrico compartilhando algumas bordas, a saber, quatro no rutilo e duas na anatase.²⁴

A brookita apresenta uma estrutura cristalina relativamente mais complexa do que os demais polimorfos, com oito fórmulas unitárias por célula ortorrômbica. Suas distâncias interatômicas e os ângulos de ligação aos grupamentos O–Ti–O são similares à rutilo e anatase. As diferenças residem nas distâncias de ligação entre os átomos de Ti e O, com seis tipos de ligação Ti–O e doze ângulos distintos de ligação O–Ti–O, enquanto que, na anatase e no rutilo, há apenas dois tipos de ligação Ti–O e ângulos O–Ti–O. Os octaedros distorcidos de TiO₆ da brookita costumam dividir três bordas entre si.²⁴ Surpreendentemente, somente na última década, os polimorfos de brookita tem recebido especial atenção para aplicações em fotocatalise, constatando-se papel distintivo dessa fase em diversos trabalhos.²⁵⁻³⁵

Stengl e Králová²⁵ obtiveram a fase brookita pura pela síntese hidrotérmica do peroxo-complexo de titânio na presença de ácido glicólico a 220 °C. O material foi caracterizado por difração de raio X (XRD), difração de área selecionada (SAED) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Isotermas de adsorção/dessorção foram usadas para determinar a área superficial (BET) e a sua porosidade. O valor de *band gap* foi estimado por espectroscopia de refletância difusa na região do UV-vis. Como teste da atividade fotocatalítica, o corante Orange II foi degradado em suspensão de TiO₂ (brookita) sob irradiação de comprimento de onda de 365 nm, observando-se melhora após o material ter sido aquecido a 800 °C ao ar. Segundo esses autores, a transição da brookita ocorre diretamente à forma rutilo na faixa entre 825 e 1125 °C. Com o aumento da temperatura de anelamento, observaram uma redução da área específica do material com elevação do caráter mesoporoso, de modo que, o aumento da proporção de rutilo refreia a decomposição fotocatalítica do corante estudado. Portanto, a brookita pura mostrou-se favorável frente à sua mistura bifásica com a rutilo.

Kandiel *et al.*²⁶ trabalharam na obtenção de nanopartículas de TiO₂ compostas por anatase pura, brookita pura e as misturas bifásicas com prevalência da anatase e brookita. Os pós foram caracterizados por difração de raio X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de adsorção de nitrogênio. As transformações entre as diferentes fases, incluindo a rutilo, foram investigadas para tratamentos térmicos na faixa de temperatura entre 400 e 800 °C. Foi observada a transformação direta das formas anatase pura e brookita pura para rutilo, enquanto que para a mistura anatase-brookita, a anatase se transforma primeiro na brookita e, por fim, na rutilo. A atividade fotocatalítica de cada material foi testada pela reação de foto-oxidação do metanol. As nanopartículas de brookita pura apresentaram melhor desempenho frente às nanopartículas de anatase pura. Os autores explicaram essa constatação considerando a cristalinidade e a posição da banda de condução de ambas as fases. A atividade fotocatalítica da anatase pura se mostrou inferior à mistura com presença minoritária de brookita, o que foi explicado pelo efeito sinérgico entre as duas fases. Por fim, a brookita pura apresentou melhor desempenho enquanto fotocatalisador do que a brookita na presença de anatase em porção minoritária, e índices comparáveis à atividade fotocatalítica do material com predominância da anatase. Em suma, os autores destacam a atividade fotocatalítica diferenciada da forma brookita pura frente à anatase, e mostram que seus índices podem ser atingidos pela mesma quando ela é sintetizada na presença de pequena quantidade de brookita. Mas, o recíproco não é verdadeiro, de modo que a pequena presença de anatase piora os índices da brookita. Certamente resultados intrigantes, mas pouco esclarecedores, tornando o sinergismo entre fases discriminativo em termos das fases majoritária e minoritária e abrindo precedentes para maiores estudos.

Tendo em mente que a mistura de diferentes polimorfos de TiO₂ ocorre habitualmente pela síntese hidrotérmica em altas temperaturas, que demanda metodologias complicadas e equipamentos caros, Mutuma *et al.*²⁷ propuseram um método de síntese sol-gel-modificado a baixas temperaturas. Para formar as nanopartículas com os diferentes polimorfos, as amostras foram obtidas controlando-se o pH em ampla região, *i.e.* 2, 4, 7 e 9, e calcinadas em temperaturas entre 200 e 800 °C. As amostras foram caracterizadas por difração de raio X (XRD), revelando que a mistura anatase-brookita pode ser obtida diretamente da síntese ou pela calcinação a até 800 °C, dependendo do pH do meio. A mistura das três fases anatase-brookita-rutilo pode ser obtida pela calcinação prolongada das amostras a temperaturas de até 600 °C pela interconversão de fases. O desempenho fotocatalítico foi testado para as misturas trifásica (anatase-brookita-rutilo) e bifásica (anatase-brookita e anatase-rutilo – TiO₂-P25), para a degradação

do corante azul de metileno. O melhor desempenho encontrado foi para amostras obtidas em pH 2 calcinadas a 200 °C, com formação de misturas bifásica anatase-brookita e trifásica anatase-brookita-rutilo que apresentam atividade fotocatalítica superior do que a da tradicional mistura anatase-rutilo.

Cao *et al.*²⁸ desenvolveram um método para preparar nanocristalitos de brookita-TiO₂ com diferentes composições de fase e estrutura, simplesmente pelo ajuste das quantidades de TiCl₄ e t-BuOH no meio reacional. A mistura brookita-rutilo apresentou um excesso de brookita com cerca de 72% (m/m). A atividade fotocatalítica das diferentes misturas de fases sob irradiação UV foi conduzida para a degradação de fenol para determinar possíveis efeitos sinérgicos. As melhores velocidades de degradação foram obtidas para a mistura brookita-rutilo, com constante três vezes maior do que o produto P25 (anatase-rutilo). Os autores atribuíram essa melhor atividade não apenas à proporção otimizada das fases, mas também à estrutura bicristalina semi-embutida obtida pelo método de síntese.

Kaplan *et al.*²⁹ reportaram um procedimento de síntese simplificado para a obtenção da mistura trifásica anatase-rutilo-brookita, voltada para a mineralização de poluentes emergentes em águas como o bisfenol A (BPA). O processo sol-gel-modificado com um tratamento hidrotérmico subsequente a 175 °C por 24 h na presença de HCl 3,0 mol L⁻¹ levou à formação de TiO₂-nanométrico, consistindo na mistura dos polimorfos anatase (43%), brookita (24%) e rutilo (33%) em um mesmo material. Para a avaliação da sua atividade fotocatalítica frente aos demais polimorfos e suas misturas, os materiais foram preparados utilizando o mesmo precursor de síntese, sendo que as partículas de brookita foram as menores (~ 20 nm). As eficiências de conversão foram de 85, 23, 100 e 100% para a anatase, rutilo, brookita e P25 (anatase-rutilo), respectivamente; enquanto que para a mistura trifásica anatase-rutilo-brookita foi de 94%. Mesmo com essas elevadas eficiências de conversão, o grau de mineralização para os fotocatalisadores em fase única e pura pôde ser classificado como baixo ou moderado. Independentemente da elevada atividade fotocatalítica das fases anatase e rutilo em separado à degradação do BPA, ambos os compostos, seja o comercial ou o sintetizado, ultrapassam a atividade das formas puras de fotocatalisadores, o que confirma o caráter promissor do uso de nanocompósitos como fotocatalisadores que, segundo os autores, induzem à supressão da recombinação de cargas observada nas taxas de mineralização maiores, de 51% para o TiO₂ P25 e 59% para o compósito trifásico novo. Quando a reação em presença do compósito trifásico é prolongada para 180 min, a mineralização excede 92% da concentração inicial do BPA, eficiência essa atribuída pelos autores ao sinergismo das três fases presentes no compósito. A menor extensão de mineralização apresentada pelo produto P25 (anatase-rutilo) foi atribuída ao acúmulo de produtos carbonáceos na superfície desse fotocatalisador.

Bellardita *et al.*³⁰ reportaram um método para a determinação da cristalinidade absoluta de fotocatalisadores de brookita parcialmente cristalinos. Amostras de pó a partir de material mineral natural, comercial e preparados em laboratório foram caracterizados por difração de raio X (XRD), espectroscopia RAMAN, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de refletância difusa UV-vis e medidas de adsorção/dessorção de nitrogênio. A cristalinidade absoluta foi calculada a partir da razão entre a largura máxima a meia-altura do pico (121) de difração de raio X da amostra de brookita e o pico (111) do padrão interno CaF₂. A atividade fotocatalítica dos pós foi testada para a fotodegradação do composto 4-nitrofenol, bem como para a oxidação seletiva do álcool 4-metoxibenzílico para o 4-metoxibenzaldeído (p-anisalaldeído) sob irradiação UV. Os resultados indicaram que a cristalinidade influencia positivamente na foto-oxidação do 4-nitrofenol e álcool 4-metoxibenzílico, mas reduz a seletividade para a síntese do p-anisalaldeído. Aos autores, o estudo demonstra a importância da execução de medidas quantitativas do

grau de cristalinidade das amostras de fotocatalisadores.

Choi *et al.*³¹ investigaram as propriedades fotocatalíticas de filmes de brookita em sua forma pura. Amostras de elevada cristalinidade foram sintetizadas em folhas de titânio usando reação hidrotérmica desenvolvida sem o uso de precursores de elevada toxicidade e seletividade para a estruturação de anatase, visando atingir a brookita em sua forma pura. A degradação fotocatalítica dos compostos rodamina B, cloreto de tetrametilamônio e 4-clorofenol foram conduzidas sob irradiação UV sobre amostras puras de brookita, anatase e rutilo. O trabalho desses autores se baseia na hipótese de geração de radicais hidroxila como os principais agentes oxidantes na brookita. A espécie tetrametilamônio atua como uma sonda indicadora da presença de radicais hidroxila livres e com mobilidade, sendo possível detectar sua presença sobre a anatase e brookita puras, mas não para a forma rutilo. Ademais, a fase brookita mostrou atividade fotocatalítica muito mais elevada dentre os demais polimorfos, apesar de sua menor área superficial quando comparada à anatase. Os autores apontaram as seguintes propriedades da brookita como as principais responsáveis por esse desempenho distintivo: força-motriz maior pelo menor valor de potencial de banda plana, cinética de transferência de carga eficiente com baixa resistência e a geração de maior quantidade de radicais hidroxila, incluindo tais espécies em estado móvel. Por conclusão, os autores apontam que o uso dos eletrodos dispensa a etapa de coleta do material e reciclagem pós-tratamento, demonstrando estabilidade excelente e bom controle da velocidade de degradação fotocatalítica através da aplicação de potencial de polarização sobre o substrato condutor.

El-Sheikh *et al.*³² estudaram heterojunções de anatase-brookita sintetizadas pela introdução e controle da concentração de glicina no meio reacional de tratamento hidrotérmico de Ti₂(SO₄)₃ a 200 °C por 20 h. Na ausência de glicina, as fases puras de anatase e brookita foram preparadas seletivamente pelo ajuste do pH inicial com NH₄OH ou NaOH. Os fotocatalisadores sintetizados foram caracterizados por difração de raio X (XRD), espectroscopia RAMAN, espectroscopia de refletância difusa UV-vis, fotoluminescência, medidas de área superficial, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os estudos de difração de raio X revelaram que a quantidade brookita no compósito decai com o aumento da concentração de glicina. As nanopartículas de TiO₂ preparadas apresentam mesoestruturas com área superficial extensa entre 27.9 e 62.3 m² g⁻¹. Os autores afirmam que a recombinação no material de heterojunção anatase-brookita apresenta taxas muito menores em relação às formas isoladas. Igualmente, seu espectro de absorção sofreu um deslocamento para comprimentos de onda mais próximos ao visível. A atividade fotocatalítica do compósito foi avaliada para a degradação da cianotoxina cylindrospermopsin sob radiação policromática na região UV-vis. Degradação completa da toxina na solução aquosa foi atingida em 15 min com velocidade inicial de 175 × 10⁻³ μmol L⁻¹ min⁻¹, parâmetros considerados pelos autores como distintivos e atingidos devido à sua composição cristalina única (61,8% de anatase e 38,2% de brookita), estrutura mesoporosa, elevada área superficial e efeito sinérgico entre as formas anatase e brookita.

Tran *et al.*³³ estudaram a atividade fotocatalítica da brookita em relação à anatase, rutilo e o produto comercial TiO₂ P25 (anatase-rutilo). A brookita apresentou atividade relativamente alta para a degradação de diferentes compostos de elevada toxicidade sob condições de equivalência à luz solar. A brookita e os demais polimorfos de titânia foram sintetizados sob condições de síntese similares, iniciadas sob o mesmo precursor. Os polimorfos de titânia altamente cristalina foram caracterizados por difração de raio X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria de calorimetria de varredura diferencial (TG-DSC), espectroscopia RAMAN e espectroscopia de refletância difusa UV-vis. Os valores de *band gap* dos polimorfos

foram determinados com valores entre 3,25 e 3,34 eV. A abertura dos anéis dos diferentes compostos poluentes de elevada toxicidade foi monitorada por espectrofotometria de absorção molecular na faixa do UV-vis e a mineralização desses compostos foi determinada pelas medidas de carbono orgânico total (TOC). Finalmente, os intermediários de reação foram estudados por espectrometria de massas com ionização por *electrospray* e detector de tempo de voo (ESI-TOF-MS). O caráter recalcitrante dos compostos orgânicos em relação ao tratamento fotocatalítico seguiu a seguinte ordem crescente: ácido cinâmico, ibuprofeno e fenol. A ordem geral da atividade fotocatalítica para os diferentes polimorfos seguiu a seguinte tendência: brookita com similaridade à anatase e, ambas, superiores à forma rutilo. De modo notável, as atividades das formas puras sintetizadas por rota hidrotérmica brookita e anatase mostraram-se comparáveis ao produto TiO₂ P25, mesmo quando sintetizados sob condições muito mais amenas do que as condições habituais de síntese hidrotérmica. Essa tendência se torna ainda mais notável quando o comportamento frente à mineralização dos compostos é comparado. Segundo os autores, o processo nesse caso se torna mais lento devido à etapa de descarboxilação dos intermediários carboxílicos ácidos com um único átomo de carbono.

Allen *et al.*³⁴ comunicaram o efeito do tratamento térmico na morfologia e na atividade fotocatalítica de pós de TiO₂ recém-preparados. Todos foram sintetizados a partir da hidrólise do precursor tetraisopropóxido de titânio, secos a cerca de 110 °C e subsequentemente calcinados por 1 h a temperaturas de até cerca de 900 °C. Calcinções a até aproximadamente 500 °C produziram uma mistura das fases brookita e anatase, enquanto que a mistura das três fases foi observada para calcinações a até 600 °C. Acima de 823 °C observou-se a formação de rutilo em sua forma pura. As formas foram determinadas por espectroscopia RAMAN. A atividade fotocatalítica de todas as amostras foi testada ao corante alaranjado de metila (MeO) na presença de UV. Todas as diferentes composições da mistura bifásica anatase-brookita resultaram em elevada atividade fotocatalítica com velocidades de degradação que decaem com a elevação da temperatura de calcinação, coincidindo com um pequeno aumento na fase anatase na mistura, pequena redução na fase rutilo e um aumento gradual dos tamanhos dos cristallitos de ambas as fases. A melhor atividade fotocatalítica foi observada para amostras calcinadas em cerca de 110 °C, contendo a maior quantidade possível observada de brookita em presença da anatase como fase predominante. A menor atividade foi observada para a fase pura de rutilo, com as menores velocidades de degradação do MeO.

A compilação de estudos recentes apresentada acima mostra que a tradicional tendência do uso da anatase pura ou das formas misturadas em diferentes proporções de anatase-rutilo para a finalidade de degradação fotocatalítica tem mudado consideravelmente. Hoje, a fase brookita é apontada como aquela com melhores índices de atividade fotocatalítica para uma vasta gama de poluentes orgânicos, tanto em estudos fundamentais como em estudos de aplicação, seja na forma pura ou em compósitos com as demais fases. Não se conhece ao certo o porquê desse fato, sendo apresentado um estudo pioneiro nesse sentido na próxima seção envolvendo a profundidade dos *traps* dos elétrons em cada material.³⁵ Em antemão, pode-se prever um crescimento considerável no número de aplicações envolvendo a fase brookita em estudos fundamentais e de degradação de poluentes de importância ambiental em um futuro próximo.

TRAPS E OS FENÔMENOS QUÂNTICOS INTRAPARTÍCULA ENVOLVENDO OS TRANSPORTADORES DE CARGA FOTOGERADOS

Originalmente, a atribuição de classificação aos semicondutores como *n* ou *p* se deve ao tipo de dopagem empregada, ou seja, se

aplica apenas a semicondutores extrínsecos. Nesse caso, ao dopar um semicondutor intrínseco, a sua condutividade no escuro a 298,15 K deixa de ser regulada pela geração de transportadores por excitação térmica de elétrons da BV para a BC para o processo de ionização do átomo dopante parental. Isso é revelado pelo deslocamento do nível de Fermi, que inicialmente se localiza aproximadamente no centro do *Band Gap*, para a adjacência da banda corresponde (BC para *n* e BV para *p*). A barreira energética envolvida na geração de transportadores, por exemplo, para a anatase (TiO₂), passa de 3,2 eV para cerca de 0,1 eV, inundando o semicondutor de férmions (elétrons ao tipo *n* ou lacunas ao tipo *p*), como anteriormente discutido.²⁰

Todavia, não é incomum observar o emprego da classificação também para semicondutores intrínsecos. O TiO₂ no estado intrínseco é considerado um semicondutor do tipo *n*, enquanto o Cu₂O é considerado um semicondutor do tipo *p*. Essa classificação remonta aos estudos iniciais sobre semicondutores intrínsecos mostrando que, para o TiO₂, o aumento da pressão parcial de O₂ da atmosfera vizinha ao semicondutor diminui a condutividade do material; enquanto que para o Cu₂O, causa aumento da condutividade. Essas observações conduziram aos primeiros exemplos para representação da transição do modelo de condução.³⁶

Hoje se sabe que a classificação atribuída apresenta maior relação com a diferença na velocidade de reação entre lacunas e doadores frente à velocidade de transferência dos elétrons para os aceptores do eletrólito.³⁷ O TiO₂ é comumente classificado como um semicondutor do tipo *n* porque as suas lacunas apresentam, via de regra, uma velocidade de reação com os seus doadores muito mais rápida do que os elétrons com seus aceptores, fazendo com que os elétrons sejam os transportadores acumulados. Sob irradiação ($E_{hv} > E_g$), as nanopartículas desenvolvem uma carga líquida negativa limitada pela reação dos elétrons em excesso com aceptores e pela recombinação com novas lacunas fotogeradas. Para semicondutores *p* o inverso se observa, havendo o acúmulo de lacunas e o desenvolvimento de carga líquida positiva nas partículas.

Em termos de escala temporal, a fotogeração de e^-_{BC} e h^+_{BV} ocorre na ordem de fs, como uma excitação molecular comum.⁸ Em seguida, observa-se a relaxação dos transportadores aos chamados estados de *trapping*, fenômeno conhecido por ser o verdadeiro supressor da recombinação em nanopartículas por descascar as funções de onda dos níveis ocupados pelo elétron e a lacuna. Por definição, um *trap* (do inglês, “armadilha”) é uma região espacial do cristal para a qual os transportadores se movem para promover redução da energia livre total do sistema. *Traps* profundos comprometem o potencial de oxidação e redução de lacunas e elétrons, respectivamente, podendo também limitar o transporte e a velocidade de transferência de carga. Todavia, os efeitos de supressão de recombinação são bastante reduzidos em *traps* rasos.^{20,38}

O tempo de relaxação para *traps* rasos depende da amplitude do estado ao qual o elétron foi promovido na banda de condução, e é da ordem de 200 fs para *excitons* quentes (níveis distantes da borda) e inferior a 100 fs para *excitons* frios (níveis próximos à borda). Para o caso das lacunas, tanto aquelas ocupando níveis próximos à borda da BV como as situadas em níveis mais elevados, levam menos de 100 fs para decair para um *trap* raso.³⁹ Isso mostra de modo simplificado que, ao irradiar o TiO₂ com comprimentos de onda bem menores do que o equivalente ao *Band Gap*, o tempo de relaxação da lacuna do nível vibracional excitado original para um *trap* superficial raso, leva menos da metade do tempo despendido pelo elétron. Segundo uma abordagem menos recente,⁴⁰ a diferença nas massas efetivas dos transportadores poderia justificar um tempo até 40 vezes menor para o trânsito da lacuna do interior à superfície da partícula ($m_h^{ef} = 0,8$ e $m_e^{ef} > 10$). A diferença de mobilidade dos transportadores fica evidenciada também pelos tempos de transição de um *trap* raso para um

trap profundo (*inter-trap hopping*), que são de 500 ps para o elétron e apenas 100 ps para a lacuna (Figura 1).³⁹

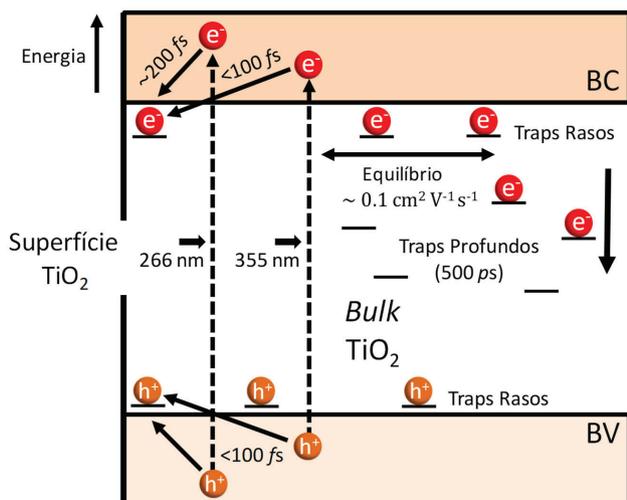


Figura 1. Representação esquemática do processo de fotoexcitação dos elétrons da Banda de Valência (BV) à Banda de Condução (BC) por meio de radiação com 266 e 355 nm para a formação de éxcitons quentes e frios, respectivamente, seguido da relaxação para estados de trap rasos e profundos, com indicação dos respectivos tempos de transição. Adaptado do trabalho de Tamaki e colaboradores³⁹

Ao comparar as escalas de tempo desses fenômenos com as do processo de recombinação, que demanda cerca de 1 μs em meio aquoso⁴¹ ou mesmo 25 μs na atmosfera,⁴² não é difícil concluir que a recombinação é um processo relativamente lento em TiO₂ nanoparticulado, explicável pelo *trapping* eficiente, e que, muito provavelmente, espécies interfaciais reagem com os transportadores em estados de *trap*.⁸

Retomando a discussão dos diferentes nanocristalitos naturalmente formados de TiO₂, *i.e.* as formas alotrópicas anatase, rutilo e brookita, porém agora sob uma perspectiva do processo de trapeamento, Vequizo *et al.*³⁵ buscaram estudar fundamentalmente os aspectos que levam a fase brookita a ser um material atualmente reconhecido como promissor à fotocatalise frente aos demais. Usando a técnica de espectroscopia de absorção na região do visível ao infravermelho médio com resolução de femto a milissegundos, os autores estudaram o comportamento dos elétrons e lacunas fotogerados em cada material puro. Eles observaram que os elétrons são trapeados em defeitos da brookita em poucos ps, o que diminui o número de elétrons livres na banda de condução, mas estende o tempo de vida de ambos os transportadores pela redução da probabilidade de recombinação. Assim, o número de lacunas interfaciais se eleva e beneficia a extensão dos processos de oxidação, enquanto que a reatividade dos elétrons é reduzida, ainda que existente. O mesmo processo pode ser observado nas formas anatase e rutilo, mas em comparação à brookita, os *traps* da anatase são muito rasos para se observar um efeito sobre o tempo de vida dos transportadores e, os *traps* da rutilo são muito profundos até mesmo em comparação à energia térmica em temperatura ambiente (kT) para sofrer transferências interfaciais a aceptores. Como os *traps* na brookita apresentam profundidade intermediária, ambos –elétrons e lacunas– são transportadores reativos. Esses resultados se alinham com o mencionado em revisão recente,²⁰ que os *traps* devem apresentar profundidade apropriada, que não deve ser extremada. Há necessidade de mais estudos para melhor elucidar essas observações recentes do desempenho fotocatalítico distintivo da brookita frente ao rutilo, anatase e misturas dessas formas.

A MODULAÇÃO DA PROFUNDIDADE DOS TRAPS E SUA INFLUÊNCIA NA DINÂMICA DOS TRANSPORTADORES

Uma representação esquemática útil, tanto do elétron como da lacuna em *traps* rasos superficiais, para uma discussão geral sobre a transferência de carga é apresentada na Figura 2.

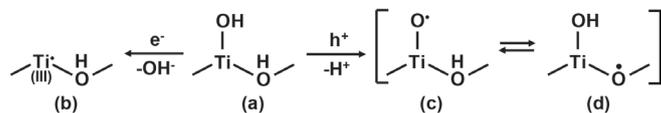


Figura 2. Visão pictorial de um elétron (a) → (b) e uma lacuna (a) → (c) ⇌ (d) em traps superficiais rasos na superfície de TiO₂ puro após hidratação. Adaptado da obra de Minero³⁸

Como três tipos de grupamentos hidroxila lineares e três tipos de grupamentos hidroxila de ponte são descritos na literatura,⁴³ a notação simples Ti(OH)(OH) se refere a todas elas e serve para abreviar a representação da estrutura (a) da Figura 2. A superfície foi considerada hidratada para evitar a necessidade de descrição de cargas que dependam da face do cristal, do tipo de ponte de oxigênio, da possível protonação e densidade eletrônica.⁴⁴ O *trap* raso superficial da lacuna, representada na Figura 2 (flecha à direita), mostra uma ressonância de deslocalização do transportador, regida por uma constante $K = [\text{Ti}(\text{OH})(\text{O}^+)]/[\text{Ti}(\text{O}^+)(\text{OH})]$. A estabilização da h⁺ na superfície ocorre tanto pela energia desenvolvida na reação de hidratação da região como pela energia de hidratação dos prótons (H⁺) liberados de acordo com o pH do meio.³⁸ O fato é que a forma Ti(O⁺)(OH) (c) apenas passa a coexistir com a outra em valores de pH⁴⁵ acima de 13 e a dissociação do hidrogênio ligado ao oxigênio em ponte ocorre em pH acima de 8,0, aumentando a carga líquida do sítio e a probabilidade de localização da lacuna nele [Ti(OH)(O⁺)] (d).⁴⁵ Essa colocação reafirma a influência do pH na profundidade do *trap*, influenciando diretamente a reatividade e poder oxidante do transportador que o ocupa.

É importante ressaltar que o modelo apresentado pelo diagrama simplificado Ti(OH)(OH) é útil para discussões de transferência de carga, já que possibilita representar abreviadamente muitas das formas que um transportador em estado de *trap* pode assumir. Entretanto, outras formas importantes também foram propostas, sendo de particular relevância a forma [Ti–O–Ti], apresentada no contexto de foto-oxidação da água.⁴⁵ Nela, uma lacuna trapeada assume a forma [Ti–O⁺–HO–Ti], desenvolvida pelo mecanismo concertado de localização da lacuna e ataque nucleofílico da água. Essa abordagem permite a inclusão de oxigênios superficiais nos produtos de oxidação e é consistente com os eventos de reconstrução da superfície catalítica.

Dado o caráter anfótero das hidroxilas de hidratação, a representação Ti(OH)(OH) pode assumir as formas Ti(OH₂⁺)(OH) em pH < 2,4 ou Ti(O⁻)(O) em pH⁴⁶ > 8, de modo a permitir a formação dos *traps* de lacunas Ti(OH₂⁺)(O⁻) e Ti(O⁻)(O⁻) pertinente a cada meio. Devido ao baixo poder de estabilização que a superfície carregada positivamente apresenta sobre a lacuna, é possível concluir que o primeiro *trap* apresentado é mais raso para a mesma, com poder oxidante mais alto e maior reatividade frente a adsorbatos doadores de elétrons. Entretanto, para os elétrons, o primeiro estado de *trap* é mais profundo e estável, com diminuição do seu poder redutor e reatividade frente a espéciesceptoras de elétrons fisissorvidas.³⁸ É possível concluir que o ajuste do pH do meio possibilita deslocar a posição das bandas e as condições eletrostáticas superficiais a ponto de influenciar a dinâmica dos transportadores de carga, sendo usado para controlar o processo de transferência de carga e possivelmente modificar o caráter do meio interfacial das partículas de oxidante para redutor e vice-versa.⁴⁷

Os processos de transferência do elétron e da lacuna ocorrem em *traps* espacialmente separados, havendo inclusive faces cristalográficas específicas na anatase e rutilo com maior reatividade oxidante ou redutora.⁴⁸ Assim, é plausível assumir que esses processos não competem entre si pelo mesmo sítio superficial. Na via de redução, a transferência de elétrons para o O₂ se dá num estado molecular adsorvido, passando pela espécie superóxido (O₂⁻) como um intermediário para a formação de espécies reativas como O₂²⁻, H₂O₂/HO₂⁻ e HO₂[•]. A reação de redução do oxigênio a superóxido pode levar de 10 a 100 μs dependendo do estado ocupado pelo elétron.⁴⁹ A etapa primária do processo catódico envolve a interação do O₂ com as hidroxilas dos sítios de *trap* da superfície, que podem ou não sofrer modificações. Por exemplo, a interação do O₂ com hidroxilas de ponte resulta na liberação de um próton e até um elétron para conservação de carga.⁵⁰ Então há a formação das peroxo-espécies (TiOO[•]), precursoras em meio ácido e neutro, que são transformadas em hidroperóxidos (TiOOH) por abstrações de H no escuro.⁵¹ É de senso prognóstico comum na literatura que a química de redução do O₂ nos sítios de *traps* redutores leva à formação de radicais hidroxila.³⁸

Na via de oxidação, as reações de transferência de elétrons ocorrem muito rapidamente. A reação de oxidação do I⁻ leva menos de 10 ns, havendo a formação de I₂ com concentração estacionária em cerca de 4 μs.⁵² Simultaneamente, o decaimento da concentração de elétrons por recombinação não é muito diferente do que em meio de eletrólito sem iodeto, provando o acúmulo dos e⁻ e a velocidade de reação consideravelmente menor deste transportador na interface.⁵² A reação de transferência de carga de alcoóis de pequena cadeia costuma ser ainda mais rápida, bastando, para o metanol (CH₃OH/CH₃O[•] ou CH₂OH[•]), cerca de 300 ps e com 2-propanol, cerca de 3 ns.⁵³ A oxidação da água ocorre em menos de 2 μs,⁴⁹ ou seja, em escala de tempo condizente com a da recombinação e⁻/h⁺ em meio aquoso, que ocorre em cerca de 1 μs.⁴¹

O CARÁTER CONTRADITÓRIO/CONTROVERSO DA OXIDAÇÃO-REMOTA POR RADICAIS HIDROXILA EM MEIO AQUOSO

Como mencionado anteriormente, assume-se que a reação das lacunas com moléculas orgânicas pode ocorrer de forma direta ou mediada por radicais hidroxila ancorados na superfície do TiO₂ ou até livres. Casos de oxidação-remota já foram reportados na literatura para aerossóis,^{54,55} nos quais a oxidação se deu em regiões não irradiadas (no escuro). Entretanto, a presença do radical hidroxila livre em solução é algo ainda controverso.

A detecção de HO[•] por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR ou ESR) foi possível em TiO₂ irradiado,⁵⁶ muito embora ele seja um radical altamente reativo (k_{cin} ~ 10¹⁰ L mol⁻¹ s⁻¹)²⁴ e tenha que ser detectado indiretamente por meio de sondas, como o DMPO.⁵⁷ Por meio de estudos em que se combinou informações obtidas por Espectroscopia Fotoeletrônica no Ultravioleta e Microscopia de Tunelamento com varredura,⁵⁸ determinou-se que os níveis O_{2p} para os grupamentos hidroxila em ponte e terminais apresentam potencial muito abaixo daquele visto para as bordas da banda de valência do TiO₂ na fase rutilo e abaixo do potencial termodinâmico para oxidação de água. Esse estudo ainda foi corroborado por cálculos teóricos⁵⁹ e, em termos eletroquímicos práticos, mostrou que o rutilo apresenta potencial de banda de condução inferior ao de redução do par H[•]/H₂, não sendo possível a oxidação da água sem auxílio de aplicação de potencial de polarização externo.¹² Outros autores afirmam que a foto-oxidação da água em TiO₂ não produz como intermediário o radical hidroxila, de modo que os agentes de *spin trapping* reagem com as lacunas em estados de *trap* superficial.⁶⁰ Os primeiros estudos de EPR mostram que lacunas fotogeradas costumam estabilizar-se

em átomos de oxigênio de ponte a temperaturas baixas (entre 4,2 e 77 K) e, conseqüentemente, não produzem radicais hidroxila.⁶¹ Essa afirmação foi confirmada e, de modo prático, mostrou-se que radicais HO[•] livres não estão envolvidos na oxidação do metanol, mas sim radicais formados na interface do TiO₂ a partir de lacunas estabilizadas originalmente em oxigênios de ponte.⁶²

Em um extremo, chegou-se a afirmar, a partir da reação da superfície do TiO₂ com radicais hidroxila gerados por radiólise de pulso,⁶³ que lacunas *trapeadas* e radicais hidroxila superficiais são espécies indistinguíveis. Mais tarde mostrou-se que a reação do HO[•] com a superfície do TiO₂ realmente não forma radicais adsorvidos, mas o radical injeta lacunas no semicondutor que, em seguida, forma complexos de transferência de carga entre as lacunas e os íons HO⁻ recém formados (HO[•]/HO⁻).⁶⁴

O que efetivamente se pôde provar até o momento é que as espécies reativas fotogeradas não são capazes de migrar ou difundir para longe da interface TiO₂/solução. Sabe-se que a decafluorobifenila (DFBF) é um adsorvato com forte interação tanto com a superfície do dióxido de titânio (TiO₂), como com a alumina (Al₂O₃), havendo baixa troca de uma partícula para outra em suspensões com a coexistência dos dois materiais (< 5%). Sob esta condição de coexistência, mostrou-se⁶⁵ que é possível degradar o DFBF adsorvido pela ação combinada de H₂O₂ adicionado ao meio e irradiação UV (fotólise gerando HO[•]),^{13,66} ou somente mediante à irradiação UV do TiO₂ em estado coloidal formado de partículas muito menores do que as de alumina. Ao empregar nanopartículas um pouco maiores como as do P25, que apresentam diâmetro médio de 25 nm, não se observa a degradação. Ao repetir o mesmo ensaio trocando o DFBF pelo pentafluorofenol (PCP), soluto orgânico com troca rápida entre a alumina ao TiO₂, a degradação é sempre observada. Com base nessas evidências, concluiu-se que as espécies reativas não são capazes de migrar ou difundir para longe da interface na qual foram geradas. Entretanto, o soluto orgânico pode ou não acessar essa interface, sendo obrigatória a presença de ambos na região para que a oxidação possa se efetivar.

O MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA BASEADO NO TRAPPING DE TRANSPORTADORES POR ADSORVATOS ORGÂNICOS

No momento em que espécies adsorvem na superfície do TiO₂ (Figura 3), observa-se uma mudança na estruturação eletrônica e nas propriedades redox dos sítios de Ti(IV) superficiais subcoordenados, o que altera significativamente as propriedades energéticas dos *traps* e, por conseqüência, a dinâmica dos transportadores de carga.

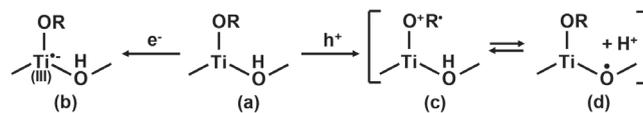


Figura 3. Visão puramente pictorial de um elétron (a) → (b) e uma lacuna (a) → (c) ⇌ (d) em *traps* superficiais em sítio de adsorção da espécie genérica R no TiO₂. Adaptado de Minero²⁸

Assumindo-se um processo de esfera interna, a reação de transferência eletrônica implica na reação do transportador com a espécie adsorvida, resultando no seu *trapping* (trapeamento). A energia do *trap* superficial ou do transportador *trapeado* depende basicamente da energia livre de complexação do adsorvato. Para a reação do adsorvato genérico (R) com uma lacuna representada na Figura 3, de acordo com a equação de Nernst, a energia do *trap* formado depende da razão das constantes de formação (β_{red}/β_{ox}) relativas aos complexos entre o substrato e a superfície no estado reduzido (Ti(OH)(OH)) e oxidado (Ti(OH)(O)), resultando nos complexos de superfície Ti(OR)(OH) e

o estado ressonante $[\text{Ti}(\text{OR}^+)(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{OR})(\text{O}^*)]$, respectivamente.³⁸ Caso a razão $\beta_{\text{red.}}/\beta_{\text{ox.}} < 1$, o potencial de *trap* é diminuído, formando uma lacuna *trapeada* em estado superficial *intra-band gap*. Como para casos de adsorção direta no sítio Ti(IV) se observa a substituição da hidroxila de hidratação por um substrato orgânico, o estado de *trap* $\text{Ti}(\text{OR})(\text{O}^*)$ é mais estável e, portanto, mais profundo do que $\text{Ti}(\text{OH})(\text{O}^*)$. Essa análise de estabilidade e balanço energético dos diferentes estados de *trap* formados com cada substrato baseada nas constantes de formação dos complexos superficiais é importante, pois, diferentemente do que se possa imaginar, a eficiência do processo de transferência eletrônica depende mais dela do que propriamente da reatividade dos diferentes compostos doadores com o radical hidroxila considerado em estado livre.

Uma prova disso são os diferentes tempos de transferência de carga que alcoóis de cadeia pequena podem apresentar. O tempo de vida que lacunas *trapeadas* apresentam na superfície do TiO₂ nanoparticulado é de 0,3; 1,0 e 3,0 ns para o metanol, o etanol e o 2-propanol, respectivamente.⁴⁶ Se, novamente, considerarmos uma transferência eletrônica de esfera interna, cada álcool forma um *trap* diferente, com sua respectiva profundidade. Nesse caso, a etapa limitante que governa o processo é a liberação dos produtos de reação do estado $[\text{Ti}(\text{OR}^+)(\text{OH})]$.³⁸

A força de interação do substrato orgânico (e dos produtos de reação) com a superfície frente ao solvente é de suma importância para a formação do *trap* interfacial. Entre os parâmetros que a regulam figuram: o pH, a concentração do substrato, a competição com outras espécies adsorvíveis presentes e até a cinética de reação das espécies radiculares formadas com os elétrons na banda de condução pode ser determinante. Por exemplo, no caso dos álcoois metanol e 2-propanol reportou-se⁵² que, em altas concentrações, há a formação do respectivo cátion radical alcoólico que apresenta reação com os elétrons da BC mais rápida do que a sua dessorção na forma de produto, viabilizando a reação de retorno e a chamada recombinação mediada. Portanto, uma interação muito forte do substrato com o TiO₂, ao mesmo tempo que facilita a reação com a lacuna, também expõe o produto de oxidação adsorvido aos elétrons, de modo que, se não for facilmente dessorvível (cinética e termodinamicamente), além de não desocupar os sítios, poderá sofrer reações de redução, com retorno à espécie original ou formação de outra, limitando a cinética global. Assim, como o processo depende do equilíbrio e da cinética de adsorção, a formação do complexo de superfície é função da atividade (concentração) do adsorvato e dos produtos na interface, influenciada pelo transporte de massa no *bulk* e da especiação em função do pH do meio frente a eventuais equilíbrios ácido-base de desprotonação, entre outros fatores. Em algumas circunstâncias, os produtos de foto-oxidação formados e sua proporção podem ainda depender da concentração inicial do soluto orgânico, como é o caso do glicerol irradiado em TiO₂ P25.⁶⁷ Em concentrações baixas, juntamente ao formaldeído e glicolaldeído observa-se formação apreciável de gliceraldeído e dihidroxiacetona. Em concentrações maiores, os produtos principais são apenas o formaldeído e o glicolaldeído.

Em outro modelo tradicional⁶⁸ visando a explicação das diferenças cinéticas observadas na superfície do TiO₂, além da possível formação de diferentes produtos para diferentes concentrações do soluto orgânico, considera-se a existência de dois tipos de sítio no TiO₂: aqueles provindos de defeitos onde o Ti(IV) apresenta número de coordenação (NC) igual a 4 e o completa, sob hidratação, com duas hidroxilas para atingir seu NC de maior estabilidade que é 6 (campo octaédrico); e aqueles em que o Ti(IV) interfacial se encontra no centro da rede cristalina e possui NC = 5, completando sua coordenação via hidratação com apenas mais uma hidroxila (Figura 4).

Dependendo da estrutura do soluto orgânico, a velocidade de complexação nos sítios de ${}_{\text{IV}}\text{Ti}^{4+}$ (Figura 4), a transferência de carga

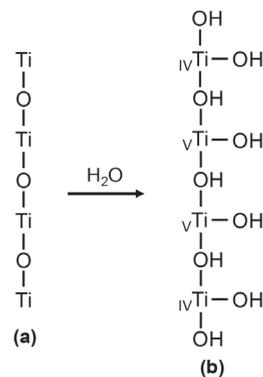


Figura 4. Superfície do TiO₂ (a) recém clivada em vácuo e (b) após exposição à umidade e hidratação pela coordenação de hidroxilas aos sítios de Ti(IV) e protonação dos oxigênios de ponte. Adaptado de modelo do trabalho de Regazzoni e colaboradores⁶⁸

e a liberação dos produtos formados é tão rápida, que a oxidação do composto pode ser simplesmente controlada pelo seu transporte à interface de reação. Para o sítio ${}_{\text{IV}}\text{Ti}^{4+}$, geralmente, alguma etapa da complexação/descomplexação costuma ser lenta e passa efetivamente a limitar o processo global. Quando a concentração de substrato orgânico é suficientemente baixa, a foto-oxidação pode ocorrer predominantemente em sítios de ${}_{\text{IV}}\text{Ti}(\text{IV})$ – sítios raros por representarem defeitos ou bordas das partículas.⁶⁸ Ao se elevar a concentração, a transferência de carga provém da contribuição de ambos os sítios.

Outro parâmetro descrito pela diferença nos tipos de interação interfacial soluto/TiO₂ é a predominância, na natureza, da reação de iniciação do processo de oxidação, seja por captura direta de lacuna na BV ou indireta através de reações com o solvente ou íons do eletrólito de suporte.^{18,69} Espécies como o ácido fórmico, acético e oxálico tendem a adsorver especificamente na superfície do TiO₂. Esses compostos substituem efetivamente as hidroxilas interfaciais coordenadas com o Ti(IV) da superfície, injetando diretamente os elétrons nas lacunas da banda de valência. Outras espécies como os álcoois metílico e etílico tendem a adsorver inespecificamente, e a interação do soluto com a superfície é mediada por uma molécula do solvente ou até mesmo pelas hidroxilas de troca, que efetivamente reagem formando o *trap* e permitem a oxidação do soluto. Um estudo criterioso da foto-oxidação do fenol, que interage moderadamente com a superfície do TiO₂, mostrou que sua oxidação ocorre 90% em radicais hidroxila ancorados na superfície (gerados a partir do trapeamento de h^+) e apenas 10% por interação direta com lacunas na BV.⁷⁰

Ácidos policarboxílicos (p. ex. EDTA, ácido succínico e ácido glutárico) geralmente tendem a interagir fortemente com a superfície do TiO₂ no escuro em faixas de pH abaixo do ponto isoelétrico do semicondutor ($\text{pH}_{\text{IE}} = 6,25$)⁴⁶ e acima do pKa dos ácidos.^{71,72} Mesmo com os grupamentos titanol no estado neutro (Ti–OH), ainda é possível discutir a adsorção na superfície pela formação de *traps* de lacunas mais estáveis a partir da substituição da hidroxila linear pelo substrato. Em valores de pH mais elevados, a adsorção não pode ser considerada, uma vez que os grupamentos titanóis carregados negativamente na forma Ti–O⁻ passam a repelir os ânions do substrato orgânico. As lacunas são estabilizadas em *traps* muito profundos, que comprometem o seu poder oxidante e a sua dinâmica. Nesse caso, os *traps* dos elétrons fotoexcitados se tornam mais rasos, com poder redutor próximo à BC e com dinâmica mais expressiva do que as lacunas.³⁸

Atualmente, a química de fotocatalisadores de óxidos metálicos como o TiO₂ tem se afastado de analogias com geradores de radicais hidroxila livre, p. ex. reações de Fenton,⁶⁶ e se aproximado à análise dos estados de *trap* formados pela reação da estrutura química

presente na interface com o transportador de carga em estudo. Essa abordagem tem permitido a melhor compreensão fundamental dos resultados cinéticos globais observados para as mais diversas reações de foto-oxidação. Os estados de *trap* suprimem a recombinação e^-/h^+ , que é um processo lento, com tempo característico da ordem de unidades a dezenas de μs dependendo se em meio aquoso ou gasoso. Esse período de recombinação permite que a transferência de carga interfacial via lacuna seja um processo competitivo, com tempos característicos que podem variar de centenas de *ps* até unidades de μs , deixando as partículas com um acúmulo de elétrons a semicondutores *n*. Como as reações superficiais de redução do oxigênio a superóxido costumam demorar de 10 a 100 μs , considera-se usualmente que a redução do oxigênio é a etapa limitante em processos de oxidação fotocatalítica mediada por TiO_2 em suspensão. Caso as lacunas não reajam com espécies na interface, elas recombinaem com elétrons diretamente ou podem atingir estados de trapeamento profundos, sem dinâmica expressiva.

Uma vez que as lacunas sejam trapeadas, o que determina a taxa de formação dos produtos de oxidação é (i) a força de interação do soluto orgânico com a superfície do TiO_2 , (ii) o poder oxidante dos intermediários radicalares formados e (iii) a velocidade com que os mesmos podem ser reduzidos pelos elétrons. Caso a velocidade de dessorção dos produtos seja muito maior do que a de acepção dos elétrons, o processo de foto-oxidação ocorre com velocidade máxima. Contudo, caso a taxa de doação de elétrons seja comparável à velocidade de dessorção dos produtos, a recombinação mediada se torna mais expressiva e limita a velocidade da reação global. Afora isso, o acúmulo de elétrons ainda aumenta a probabilidade de recombinação intra-semicondutor com as lacunas recém-fotogeradas, limitando também a sua concentração e, portanto, a velocidade de formação dos produtos.³⁸

Ao aplicar um potencial de polarização acima do potencial de corrente nula (em analogia ao potencial de bandas planas) em um eletrodo com TiO_2 nanoparticulado, observa-se a drenagem de elétrons indicativa de fotocorrente de caráter anódico.^{72,73} Dessa carga transportada, muito pouco se deve ao carregamento capacitivo, mesmo para amostragens de corrente em tempos curtos.^{74,75} Primeiramente, porque o *Band Gap* do TiO_2 é muito elevado e os níveis intrínsecos de transportadores térmicos são muito baixos. Segundo, porque os únicos elétrons que não foram injetados por solutos orgânicos sob oxidação são aqueles provindos da fotoexcitação inicial. Considerando a ordem de grandeza dos tempos típicos de fotoexcitação (*fs*), da reação de lacunas com solutos orgânicos ($\leq \mu s$) e os tempos típicos de amostragem de corrente em experimentos voltamétricos ($\geq 1,0$ ms), a corrente medida possui contribuição desprezível desses elétrons iniciais fotoexcitados frente àqueles provindos de processos faradaicos. Assim, a corrente anódica medida corresponde praticamente à oxidação dos compostos adsorvidos por meio do trapeamento de lacunas seguido pela dessorção dos seus produtos. Essa corrente expressa o transporte de uma carga provinda de reações passadas, ou seja, a condutividade aparente do material é modulada pelos elétrons acumulados de acordo com a taxa de oxidação interfacial.⁷⁶ Esses aspectos conferem um caráter de sonda ao substrato condutor utilizado como leito às nanopartículas.⁷⁷ Quanto a supressão da recombinação pela aplicação de potencial para separação espacial do par e^-/h^+ por meio da drenagem dos elétrons até o contraeletrodo, como mostrado por Maeda e colaboradores,⁷⁸ ela até pode ocorrer indiretamente, ainda que não provada claramente. Ao reduzir a população de elétrons acumulados, reduz-se tanto a probabilidade de recombinação intrapartícula com lacunas recém-fotogeradas, como a recombinação intermediada. Todavia isso não ocorre por atuação direta na separação do par ambipolar por um campo elétrico, mas sim, por redução da população de elétrons acumulados por injeções

de carga anteriores, regenerando uma condição mais próxima da vista logo ao início da irradiação.

EXEMPLOS DE APLICAÇÃO NO CAMPO DA QUÍMICA ANALÍTICA

De acordo com o revisado, em termos práticos, compostos orgânicos solubilizados em água podem ser considerados analitos precursores passíveis de conversão fotocatalítica, formando, como produto de oxidação, íons que refletem a composição elementar da amostra. Deste modo, uma série de sistemas e metodologias analíticas diferentes pode ser criada para o monitoramento seletivo desses elementos como marcadores de certos poluentes orgânicos em amostras de águas.⁷⁹ As reações de foto-oxidação são brandas e raramente exigem reagentes adicionais, minimizando a contaminação e permitindo o desenvolvimento de estratégias de detecção/quantificação ecologicamente e economicamente favoráveis, além de passíveis de acoplamento com diversos tipos de detectores diferentes pelo emprego de sistemas de operação em fluxo contínuo ou intermitente.⁸⁰ Quando necessário, a separação cromatográfica ou eletroforética é capaz de conferir seletividade a grande parte das metodologias, de modo que o princípio de oxidação fotocatalítica pode servir não apenas a propósitos de derivatização, mas também de detecção, inclusive, mediante imobilização de semicondutores em superfícies de substratos condutores, constituindo a classe dos fotoeletrodetectores. Uma ampla gama de aplicações indiretas à química analítica, que não será tratada aqui, compreende o tratamento fotocatalítico de resíduos nocivos gerados na operação de laboratórios analíticos, especialmente compostos orgânicos.⁸¹

EMPREGO DE REATOR FOTOCATALÍTICO PARA DERIVATIZAÇÃO PRÉ- OU PÓS-COLUNA EM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Reatores fotoquímicos vêm sendo usados há quatro décadas em conjunto com a cromatografia líquida com o intuito de, por derivatização pós-coluna de certos analitos, torná-los detectáveis ou promover ganhos de sensibilidade, especialmente em combinação com detectores fluorimétricos ou eletroquímicos, mas também por absorção no UV. Possivelmente, um dos primeiros exemplos do emprego de TiO_2 nos fotorreatores pós-coluna visando a conversão fotocatalítica dos analitos se deu no início da década de 1990.⁸² A convergência do efluente da coluna cromatográfica com um fluxo de $0,20 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 em suspensão na entrada do fotorreator possibilitou um pequeno ganho na resposta de fluorescência para alguns pesticidas nitrogenados. Mesmo que o resultado tenha sido tímido para justificar a metodologia representou um salto expressivo como prova do conceito.

Em 1997, foi publicado um trabalho mostrando que a presença de TiO_2 no reator fotoquímico melhorava em duas ordens de grandeza os limites de detecção para fenilalanina.⁸³ É sabido que a detecção da maioria dos aminoácidos não é fácil, sendo uma das alternativas recorrer à sua oxidação eletroquímica em meio alcalino ($NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Todavia, no caso da fenilalanina, a fotodecomposição pós-coluna facilita a detecção eletroquímica, vez que leva à formação de 4 espécies eletroativas: L-dopa e os três isômeros da tirosina (o-, m- e p-).^{84,85} Kaufman e colaboradores⁸³ observaram grande aceleração na fotodecomposição da fenilalanina pelo emprego do TiO_2 imobilizado na parede interna do reator pós-coluna de Teflon, mesmo para um curto período de residência da amostra. Em seguida Kissinger e colaboradores⁸⁶ exploraram o uso de um reator fotocatalítico em bobina para a determinação por detecção eletroquímica de 3-nitrotirosina, um possível marcador de peroxinitrito, espécie relacionada com o óxido

nítrico e sua citotoxicidade. Um limite de detecção de 0,5 nmol L⁻¹ foi atingido em condições otimizadas de lâmpada e comprimento de reator, com uma faixa linear de operação entre 2 e 100 nmol L⁻¹ (R² = 0,9898). O produto principal de fotólise pré-injeção encontrado foi a dihidroxifenilalanina, sendo que o fotorreator apresentou atividade fotocatalítica inalterada por meses de operação contínua.

Os autores Todoroki *et al.*⁸⁷ desenvolveram um método cromatográfico com detecção fluorimétrica de 5-hidroxiindóis baseado no processo de derivatização de benzilamina mediado pela oxidação fotocatalítica em linha. Em seu estudo, uma coluna fotocatalítica foi implementada como fotorreator de derivatização pré-coluna, a partir de tubulação de Tefzel empacotada com esferas de vidro revestidas com TiO₂. A derivatização se deu por irradiação na região do UV-próximo durante a passagem do analito na coluna. Os 5-hidroxiindóis foram continuamente separados em coluna de fase-reversa em 50 min, utilizando a fase móvel composta por tampão acetato 100 mmol L⁻¹ (pH 4,6)-acetônitrila (72:28 v/v) em eluição isocrática contendo octanosulfonato de sódio 3,0 mmol L⁻¹. A detecção se deu em comprimento de onda de 465 nm com a excitação em 350 nm. Os limites de detecção foram na faixa entre 160 e 360 fmol/5 µL de injeção. O método foi aplicado para a determinação de ácido 5-hidroxiindol-3-acético em urina humana. De acordo com os registros, essa foi a primeira aplicação da derivatização fotocatalítica para a detecção fluorimétrica sendo que os autores, em seu trabalho, concluem que o sistema analítico proposto poderia se tornar uma forte ferramenta para a análise de vários compostos farmacêuticos e de interesse biológico em matrizes biológicas.

Os autores Cernigoj *et al.*⁸⁸ reportaram um método cromatográfico engenhoso com detecção fluorimétrica para a determinação da atividade autolimpante baseada em princípio fotocatalítico. Uma camada transparente e sólida de ácido tereftálico deve ser depositada sobre a superfície com suposta atividade fotocatalítica autolimpante e, quando a mesma é irradiada, dentre os produtos de degradação correntes, observa-se a formação do ácido hidroxitereftálico, espécie altamente fluorófora. O método se mostrou suficientemente acurado, altamente sensível e reproduzível, representando uma opção promissora para ensaios de padronização e caracterização desse tipo de superfície, sendo que a parametrização de tal atividade autolimpante ainda se faz necessária até os dias atuais. É relativamente simples, rápido e sensível, de modo que a solução de ácido tereftálico é estável e permite o preparo de filmes transparentes resistentes à fotólise nas regiões do UVA e UVB em praticamente qualquer tipo de superfície. Certamente, ainda podem ser feitos aperfeiçoamentos utilizando medidas de fluorescência *in situ*. Algumas limitações foram observadas, como a dependência da quantidade de produtos primários de oxidação com a natureza da superfície, principalmente quando índices de acidez muito diferentes dos substratos são observados, o que influencia diretamente na formação do ácido hidroxitereftálico.

Em geral, o uso de reatores fotocatalíticos acoplados a processos de separação cromatográficos pode ser uma excelente opção para explorar a detecção dos produtos de fotodegradação do(s) analito(s) em conjuntos com a vasta gama de detectores disponíveis. Em que pese o uso de TiO₂ nesses reatores ter se mostrado promissor para algumas aplicações, revisões relativamente recentes não registram disseminação significativa da derivatização fotocatalítica, tampouco tentativas de aproveitar o potencial da fotoeletrocatalise para essa finalidade.⁸⁹

EMPREGO DE REATOR FOTOELETROQUÍMICO COMO DETECTOR EM CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Durante a década de 1980, os detectores fotoeletroquímicos (PED) ganharam grande visibilidade e importância sob o pretexto

da possibilidade de unificar a elevada velocidade de reações fotoquímicas com a seletividade e sensibilidade usuais de detectores eletroquímicos.⁹⁰ A detecção fotoeletroquímica combina a iluminação da superfície de um substrato condutor empregado como eletrodo de trabalho (ET) durante a execução de técnica de amperometria, onde o ET é polarizado sob um potencial fixo e controlado. A estratégia permite aproveitar as propriedades eletroquímicas alteradas dos estados excitados fotogerados do analito, seus intermediários ou produtos de reação. Os dispositivos mais comuns utilizados nesse contexto são as células amperométricas em fluxo de camada delgada para acoplamento em linha a colunas de separação cromatográficas (PED-HPLC) ou até mesmo sistemas em fluxo (PED-FIA). Em trabalho de 1985, LaCourse e Krull⁹¹ mostraram a possibilidade de detecção via PED de alquil- e aril- cetonas e aldeídos, com resposta linear de 3 a 4 ordens de magnitude e alta repetibilidade entre injeções (DPR < 2%). Limites de detecção muito baixos foram encontrados para derivados de carbonilas conjugadas: 2-10 ng – os mais baixos determinados para a época.

Considerando a clara limitação da técnica pela sua dependência com um centro cromóforo partindo do próprio analito, Barisci e Wallace⁹² propuseram a inserção de um fotossensibilizador na fase móvel/solução transportadora, a benzoquinona (Q), para a detecção indireta de alcoóis (RCH-OH) pela reação com a molécula de quinona excitada (Q*), formando a espécie eletroativa (QH₂). Alcoóis são compostos eletroativos que apresentam elevados valores de corrente anódica inicial, mas que decaem significativamente ao longo do uso prático do eletrodo devido a envenenamentos pelos produtos de reação. A detecção do produto da fotorreação (QH₂) ocorre em valores de potencial baixos para oxidação (QH₂/Q), em condição de baixo ruído e sinais estáveis com relação sinal-ruído favorecida, representando limites de detecção ainda melhorados pelo uso de amperometria pulsada. A detecção fotoeletroquímica foi realizada igualmente para uma mistura de alcoóis, após separação cromatográfica em coluna e, mesmo para composição de eluente favorável à separação e não à detecção, o limite de detecção teve pouco aumento em comparação àquele determinado ao sistema FIA. Os autores ainda realizaram a determinação de etanol em vodka e cerveja e os valores encontrados foram validados frente à técnica de cromatografia a gás por detector por ionização em chama (FID).

O uso de fotossensibilizadores permite a fotoconversão dos analitos independentemente da existência ou não de centros cromóforos na sua molécula. Mas, ainda assim, o uso indiscriminado de fotossensibilizadores de elevada pureza e altamente tóxicos em fases móveis, como é o caso da benzoquinona, é indesejável. Alguns anos antes, uma versão diferente de detector fotoeletroquímico foi proposta empregando o TiO₂ imobilizado no ET como fotocatalisador para as reações de foto-oxidação. Fox e Tien⁹³ propuseram um detector fotoeletroquímico para cromatografia líquida a partir de um eletrodo de trabalho de TiO₂/Ti e um contraeletrodo de Pt. O detector é sensível a diversos grupamentos funcionais oxidáveis, como a anilina com limite de detecção de 1,6 µg e, em geral, apresenta melhor resposta quando os analitos são opticamente transparentes. A resposta do sensor foi descrita como significativamente influenciável pelo grau de adsorção do analito no TiO₂, sendo que a sua sensibilidade depende da estrutura do substrato orgânico e do grau de oxidação, o que pode ocasionar uma resposta seletiva em misturas de materiais similares. Apesar da necessidade de calibração da resposta de fotocorrente em função da concentração para cada composto, a linearidade das relações tornou amena a quantificação dos compostos nas regiões de concentração trabalhadas. Além disso, os autores ainda ressaltam ser a magnitude de fotocorrente como um indicativo primário da susceptibilidade do substrato à foto-oxidação, aplicável como um método de triagem para teste de atividade fotoeletroquímica.

Brown e colaboradores⁹⁴ desenvolveram um sensor fotoeletroquímico em fluxo para FIA e HPLC baseado em eletrodo de trabalho de fio de Ti termicamente oxidado (TiO₂). O detector não mostrou seletividade, respondendo a uma grande variedade de compostos como aminas, alcoóis aromáticos, hidroquinonas, aldeídos e furanos, com potenciais redox abaixo do potencial da borda da banda de valência do TiO₂. Os autores investigaram as propriedades eletroquímicas do sensor no escuro e sob irradiação em função do sistema solvente, potencial eletroquímico e variáveis da síntese do TiO₂. Por exemplo, determinou-se que a temperatura de oxidação prévia do fio de Ti, a intensidade da radiação incidente, e o potencial aplicado durante a operação controlam a magnitude da fotocorrente. Já a duração da oxidação térmica e a concentração de hidrogênio dopante determina a razão de fotocorrente/corrente no escuro para os analitos. Uma linearidade em duas ordens de grandeza foi observada, além de limites de detecção de 40 e 140 pmol para a p-aminoacetanilida e dietilamina, respectivamente.

Em empreitada mais recente, Li e colaboradores⁹⁵ desenvolveram um sensor fotoeletroquímico universal (PECD) empregando TiO₂ nanoparticulado sob irradiação UV para sistemas FIA e HPLC. O protótipo de detector é bastante compacto e de baixo custo, utilizando como fonte de radiação um LED UV. Quando comparado a detectores convencionais, como o UV-Vis, eletroquímico e por fluorescência, o PECD apresentou um custo muito mais baixo, não sendo seletivo, mas bastante sensível. À guisa de exemplo, operado num sistema FIA, uma grande variedade de compostos orgânicos foi detectada como açúcares, amino-ácidos, alcoóis, ácidos carboxílicos de cadeia linear e aromática. Para os açúcares glicose e sacarose, o sistema FIA com o PECD operando sob condições otimizadas apresentou faixas lineares de operação de 25-600 μmol L⁻¹ e 25-500 μmol L⁻¹, respectivamente, com o mesmo valor de limite de detecção determinado em 10 μmol L⁻¹. Quando acoplado a um sistema HPLC, a faixa linear para ambos os açúcares mencionados foi de 7,5-200 mmol L⁻¹, com limite de detecção de 1,0 mmol L⁻¹ sob condições otimizadas de operação. Essa faixa linear mostrou-se muito mais ampla do que para metodologias envolvendo detectores UV-Vis, além de uma sensibilidade muito maior. Os autores em sua conclusão foram muito otimistas sobre o detector universal PECD e anteviram a disponibilidade comercial desse detector em um futuro próximo, o que ainda não ocorreu, passados sete anos.

EMPREGO DO TiO₂ NANOPARTICULADO SOB IRRADIAÇÃO UV PARA A DETERMINAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS EM ÁGUAS

Os eletrodos de óxidos metálicos em estado nanoparticulado em geral (MO_x) apresentam um grande número de aplicações em sensores, como previamente revisado na literatura.⁹⁶ Eletrodos de TiO₂ nanoparticulado, especificamente sob o viés da fotocatalise, apresentam aplicações inclusive em empreitadas comerciais no campo de determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em amostras diversas de água.⁹⁷

Uma das primeiras empreitadas com esse propósito data do início da década de 1990, tem por autores Matthews *et al.*⁹⁸ e consiste num método para a determinação de Carbono Orgânico Total (TOC). Eles usaram o TiO₂ para a fotoconversão (mineralização) de compostos orgânicos em CO₂ usando uma lâmpada de luz negra de 20 W em uma instrumentação do tipo *labmade* de baixo custo. O método era calibrado com o uso de dióxido de carbono, ácido fórmico e ácido benzoico e se mostrou aplicável a amostras de água contendo concentrações de orgânicos na faixa de 0,1 e 30 μg mL⁻¹ de carbono orgânico em volumes de amostra entre 1 e 40 mL. Os tempos de oxidação observados foram de 10 min ou menos para a conversão

de 99% dos onze solutos orgânicos testados a dióxido de carbono.

Avançando cerca de 15 anos, os autores Visco *et al.*⁹⁹ reportaram instrumentação voltada para a determinação de TOC em amostras de água baseada na degradação dos compostos por fotocatalise heterogênea ativada por duas fontes diferentes de luz: uma com máxima emissão em 254 nm e outra de simulação do espectro solar. O instrumento era constituído por uma câmara de fotodegradação por irradiação UV na presença de suspensão aquosa 1 g L⁻¹ em TiO₂ (P25) em constante agitação, e outra câmara, contendo membrana permeável a gás para a difusão do CO₂ formado ao detector. Foram realizadas medidas de CO₂ produzido a partir de onze espécies orgânicas diferentes sob os nomes comerciais de Paraclorofenol, D-glucose, Ácido Azul 29, Atraton, Aspirina, Dimetoato, Aldicarb, Hidroquinona, (R)-Propanolol, ácido Cítrico e Atrazina, sendo avaliados os valores de TOC experimental frente aos teóricos. O tempo de análise foi fixado para a identificação das diferentes tendências de degradação bem como do caráter recalcitrante de cada composto. Os autores julgaram como crucial os seguintes fatores ao bom funcionamento da instrumentação para a produção de valores de TOC coerentes: as perdas de gás para a atmosfera, a presença de interferentes na matriz, as diferentes cinéticas de reação de foto-oxidação, a reprodutibilidade de detecção, o tempo total de resposta e possíveis fenômenos de envenenamento do fotocatalisador. Uma série de detectores de TOC (ANATOC *series II*) em linha baseados nesse princípio de detecção foram comercializados pela SGE International Pty Ltd.¹⁰⁰

O grupo do Prof. Isao Karube foi pioneiro¹⁰¹⁻¹⁰⁴ na utilização do processo fotocatalítico para a determinação da demanda química de oxigênio em amostras de água no início dos anos 2000. Partindo de um pressuposto não necessariamente válido de que o TiO₂ é capaz de mineralizar quantitativamente todos os solutos orgânicos e que o mesmo número de elétrons injetados em lacunas da BV seria retirado da BC, os autores propuseram o uso de um sensor amperométrico de O₂ dissolvido para expressar a DQO. Mais especificamente, quanto maior o conteúdo de material orgânico dissolvido, maior o número de elétrons ocupando a BC e, portanto, maior a taxa de captura de elétrons pelo O₂ para sua conversão no íon superóxido, gradualmente esgotando o oxigênio dissolvido. Assim, através da correlação linear (Eq. 1) entre um sinal indireto composto pelo decaimento da corrente catódica de redução eletroquímica do O₂ e o decréscimo da concentração do O₂ durante a irradiação do TiO₂ imobilizado em uma membrana de Teflon (PTFE) e, utilizando o íon sulfito (SO₃²⁻) como espécie padrão para composição de curva de calibração, os autores desenvolveram o primeiro sensor da DQO baseado em princípio fotocatalítico.

$$C (\mu A) = y_0 + m\Delta O_2 (\text{ppm}) \quad (1)$$

Em que: ΔC é o decaimento de corrente catódica de redução do O₂ em μA, y_0 é o intercepto correspondente ao branco ou a corrente de fundo em μA (idealmente nulo após a subtração do branco analítico), m é o coeficiente angular $\Delta C/\Delta O_2$ em μA/ppm e ΔO_2 é o decaimento da concentração de O₂ dissolvido em ppm. O dispositivo foi empregado na medida da DQO de amostras de águas residuárias artificiais, compostas por ácido nitrohumico, ácido tânico lignosulfonato de Sódio, goma arábica e lauril sulfato de sódio sendo que, para 10 amostras contendo 4,10 ppm de DQO determinados pelo método padrão do permanganato, a reprodutibilidade interamostra determinada pelo desvio padrão relativo (DPR) foi de 1,25%, havendo uma estabilidade de resposta por 30 dias de uso diária apresentando, ao final RSV = 5,7%. A faixa de resposta linear se estendeu de 0 e 4,7 ppm. Para amostras reais e $n = 6$, os valores obtidos com o sensor foram correlacionados com aqueles determinados pelos métodos convencionais do permanganato e dicromato, obtendo-se uma relação linear para ambos (Eqs. 2 e 3):¹⁰¹

$$\text{COD}(\text{fotocatal.}) = 0,0840 \text{ COD}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) + 0,0188 \quad (r = 0,989) \quad (2)$$

$$\text{COD}(\text{fotocatal.}) = 0,171 \text{ COD}(\text{MnO}_4^-) - 0,153 \quad (r = 0,942) \quad (3)$$

Diferentes versões do sensor foram apresentadas, incluindo uma descartável¹⁰² e uma para análise por injeção em fluxo utilizando uma coluna fotoquímica com TiO₂ imobilizado, em analogia a sistemas cromatográficos.¹⁰³ Entretanto, o princípio de funcionamento em todos os casos foi o da medição voltamétrica/amperométrica do O₂ remanescente com o desenvolvimento da reação de foto-oxidação. Por isso, todos eles apresentam limite superior da região de resposta linear restrito a 4,7 ppm¹⁰³ em decorrência da baixa solubilidade do O₂, ao redor de 8,0 ppm em meio aquoso à 25 °C. Para o sistema utilizando a coluna fotoquímica,¹⁰³ a linearidade mostrou-se comprometida para valores acima de 2,5 ppm, sendo sugerida equação quadrática para ajuste de correlação do tipo $-ax^2 + bx + c = 0$ para estender a região até cerca de 5,0 ppm de consumo de O₂. O tempo de resposta do sensor se mostrou breve quando comparado aos métodos tradicionais, levando cerca de 3-5 min para a o decaimento completo e estabilização da corrente catódica para a realização da medida diferencial (C). A estabilidade foi boa com o decorrer do uso por 30 dias do sensor de membrana de PTFE (DPR = 5,7% para uma única amostra determinada 3 vezes/dia) e 15 dias para a coluna fotocatalisadora (DPR = 4,40% para um total de 45 amostras).

Em outro estudo,¹⁰⁴ o grupo do Prof. Karube comparou a DQO teórica com os valores práticos determinados para 20 compostos orgânicos separados em quatro classes diferentes (açúcares, álcoois, ácidos carboxílicos e derivados de benzeno) pelos métodos tradicionais e pelo método fotocatalítico, concluindo que os tradicionais apresentam sistematicamente valores menores do que o teórico para os álcoois e ácidos carboxílicos, além de exigirem modificações nos protocolos-padrão, enquanto que o método fotocatalítico apresenta valores concordantes para as quatro classes de compostos, mantendo o mesmo protocolo. Mais especificamente, a média reportada da DQO para os 4 grupos de compostos foi de 99% (r = 0,96; n = 8) do valor teórico para o método do dicromato e 68% (r = 0,82; n = 8) para o método do permanganato. Essa divergência se deve, principalmente, à consideração, no cálculo teórico, de que a reação de oxidação dos orgânicos ocorre em extensão máxima, resultando em produtos finais como CO₂, NH₃, H₂PO₄⁻, SO₄²⁻ e H₂O, o que não necessariamente ocorre. O baixo coeficiente de correlação de ajuste ao método do MnO₄ (0,82) se deve justamente aos grupos de compostos de álcoois e ácidos carboxílicos, que tem valores de DQO sistematicamente abaixo da curva linear média e, portanto, se afastam da condição de mineralização das amostras. A constante de calibração empírica do método fotocatalítico reside em torno de 10% para qualquer uma das quatro classes de compostos, mostrando a formação de produtos de oxidação ainda distantes da mineralização.

A próxima contribuição marcante ao campo de desenvolvimento de sensores para a DQO usando o processo fotocatalítico em TiO₂ veio do grupo do Prof. Huijun Zhao¹⁰⁵ que, por princípio, abandonou o foco na medida voltamétrica do esgotamento do oxigênio dissolvido para superar a já citada limitação imposta pela baixa solubilidade do gás. As nanopartículas de TiO₂ foram imobilizadas em um substrato cerâmico-condutor de ITO (*Indium-Tin Oxide*), permitindo a aplicação de potenciais de polarização. Uma célula de camada delgada foi empregada, com volume de compartimento anódico de 13,5 µL (0,18 mm de espessura). Como fonte de radiação, utilizou uma lâmpada de arco de Xenônio (150 W) com lentes focalizadoras e um filtro para barrar o infravermelho. O princípio de medida passou a ser a determinação da carga formal de oxidação provinda da fotoeletrolise exaustiva dos orgânicos contidos na célula. Ao substrato de ITO aplicou um potencial de +0,3 V vs. Ag/AgCl para a coleta dos elétrons fotogerados, assim como discutido na seção anterior.

Essa carga formal, obtida por integração da corrente em registros de cronoamperogramas a potencial controlado, foi considerada equivalente à de redução do O₂ no método anterior. Uma simples dedução provinda da Lei de Faraday, mostrada na Eq. 4, permite obter uma expressão para correlação direta da DQO (em mg L⁻¹ de O₂) com a carga formal medida:

$$Q = \int i \, dt = nF = nFVC$$

$$nFVC(\text{O}_2) = nFVC(\text{Org.})$$

$$C(\text{O}_2) = \frac{Q}{FV} \times \frac{32,00}{4} \times 10^3$$

$$C(\text{O}_2) [\text{mg L}^{-1}] = \frac{Q}{FV} \times 8000 \quad (4)$$

Em que C(O₂) é o valor de DQO em mg de O₂/L (ppm), Q é carga formal medida experimentalmente em C, F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), V é o volume interno do compartimento catódico em L, MM(O₂) = 32,00 g mol⁻¹, (O₂/H₂O) = 4e⁻ e 10³ é o fator de conversão g → mg. O tempo necessário para completar a determinação varia de 1 a 5 min, dependendo da concentração dos solutos orgânicos a serem degradados na amostra. Com a finalidade de validação do método, os autores correlacionaram o valor de DQO do sistema fotoeletrocatalítico cunhado de PECOD com o valor teórico esperado da DQO para oito compostos de natureza química diferente: p-clorofenol; hidrogenoftalato de potássio (KHP); metanol; D-glucose; ácido malônico; ácido succínico; ácido glutárico; glicina; e a mistura dos oito compostos com valor de DQO resultante igual às soluções anteriores. Observou-se uma relação linear satisfatória entre as variáveis (R² = 0,990), com coeficiente angular de 0,9957 e intercepto de -0,2333. Esses valores de DQO obtidos com o PECOD ainda foram correlacionados com aqueles determinados pelo método tradicional do dicromato, obtendo-se novamente uma relação linear satisfatória, com coeficiente de correlação r = 0,995, sendo o coeficiente angular de 0,9887 e intercepto de -0,3932. Para amostras reais de águas providas de sistemas de tratamento de águas, refinarias de açúcar, cervejarias e fábricas de conservas foi alcançada excelente equivalência com o método tradicional (r = 0,987, coeficiente angular 1,004 e intercepto -0,0384). Por ser independente da solubilidade do O₂ na solução da amostra, o limite superior de valores de DQO determinados com o novo método se estendeu a 60 ppm. Outro aspecto favorável do advento da aplicação de potencial de polarização ao substrato condutor de ITO acompanhado de medição de carga é que se trata de método absoluto (independe de calibração), e foi considerado pelos autores capaz de mensurar praticamente a DQO teórica das amostras devido à alta eficiência de oxidação do TiO₂ sob irradiação UV e à boa exatidão das medidas coulométricas. Uma versão simplificada da instrumentação foi publicada,¹⁰⁶ na qual a lâmpada de arco de Xe, as lentes focalizadoras e o filtro de infravermelho foram substituídos por um LED UV. O desempenho do protótipo foi tão satisfatório que originou um produto comercial da empresa Aqua Diagnostic, hoje denominado PECOD modelo L100.⁹⁷

Para mais exemplos de aplicações no campo de análises de poluentes orgânicos em águas usando TiO₂ nanoestruturado, vide referência.¹⁰⁷

O EMPREGO DO TiO₂ NANOPARTICULADO SOB IRRADIAÇÃO UV PARA A ABERTURA DE AMOSTRAS E DETERMINAÇÃO DE METAIS

Em química analítica, mais precisamente dentro do conceito de seqüência analítica, o preparo e tratamento de amostras é uma área

fundamental para a obtenção de resultados acurados e, posteriormente, para uma resposta coerente ao problema em estudo. Igualmente, é a área em que, frequentemente, se aloca a maior parte dos recursos materiais e humanos para a realização de uma análise, seja diretamente no processo ou indiretamente pelo tempo despendido, acumulando inclusive a maior parcela dos erros experimentais, juntamente às questões de representatividade na etapa prévia de amostragem. Quando se recorre a técnicas analíticas de separação e determinação em fase líquida, as amostras originalmente em meio aquoso ou orgânico já possuem uma grande vantagem frente, por exemplo, às amostras sólidas não-homogêneas e/ou difíceis de solubilizar, vez que procedimentos adicionais são necessários para transferir os analitos para a fase líquida de forma quantitativa e representativa. Mas, ainda assim, dependendo da técnica analítica, pode ser necessária a aplicação de certos tratamentos para que o analito fique inteiramente disponível para participar do processo responsável pelo mecanismo de detecção, servindo de exemplo a necessidade de digestão da matéria orgânica dissolvida (*DOM*) em amostras aquosas antes da determinação da concentração total de metais, por voltametria ou espectrometria atômica.¹⁰⁸⁻¹¹⁰

A presença de espécies orgânicas solúveis como os ácidos fúlvicos ou húmicos em amostras de água leva à formação de complexos organometálicos que, dependendo da técnica de detecção, podem apresentar sinal analítico distinto (via de regra, menor) do metal livre (aqua-complexo do íon metálico), comprometendo o resultado da determinação quantitativa total (salvo quando o intuito é o de realizar especificação, p.ex., da biodisponibilidade de íons livres do metal). Estratégias convencionais típicas para determinação total de metais por espectrometria atômica ou voltametria se baseiam no uso de ácidos inorgânicos concentrados em sistemas de digestão abertos ou fechados em bombas pressurizadas, com aquecimento em fornos, muflas ou, em abordagens mais modernas, forno microondas.¹¹¹ Essas medidas são efetivas, mas caras, pois, além do equipamento, demandam cuidados com a segurança, reagentes de altíssima pureza para evitar contaminação e tratamento de efluentes. Uma estratégia presente na literatura há meio século, aplicável a amostras com carga baixa de matéria orgânica (noutros termos, DQO pequena), baseia-se no uso da radiação UV para a destruição da matéria orgânica, ao menos até o ponto de comprometer a sua ação complexante, liberando o metal e normalizando sua onda voltamétrica.^{109,110,112}

Os mecanismos mais comuns de decomposição da matéria orgânica dissolvida por radiação UV envolvem centros cromóforos

absorventes, seja das próprias moléculas orgânicas ou de fotossensibilizadores adicionados às amostras (ex. azul de metileno, rosa Bengala ou riboflavina), induzindo à formação de espécies reativas oxidantes como o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), superóxido (O_2^-) ou até mesmo o reativo radical hidroxila (OH).^{110,112} A espécie reativa oxidante precursora formada depende basicamente do sistema gerador empregado, que pode induzir ao processo de fotooxigenação do tipo I, II ou III, formando, respectivamente, radicais orgânicos a partir de reação direta do fotossensibilizador em estado triplete excitado com o substrato (posteriormente formando R-OOH), oxigênio singlete ou superóxido.¹¹³

O TiO_2 também pode ser empregado em um contexto de fotocatalise heterogênea, como um gerador de espécies reativas para a decomposição de espécies orgânicas. Alguns exemplos apresentados na literatura são a produção de superóxido por redução do oxigênio molecular pelos elétrons na BC (O_2/O_2^-), radical hidroxila pela abstração de hidrogênio em moléculas de água ($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ – ainda que hoje questionável como discutido acima), H_2O_2 provindo da recombinação de radical hidroxila ($\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$) ou redução do superóxido ($\text{O}_2^-/\text{H}_2\text{O}_2$), radical hidroperóxil formado pela abstração de hidrogênio do peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2$) e radicais orgânicos formados pela captura direta de lacunas na BV.¹¹²

No aspecto da aplicação do TiO_2 como um fotocatalisador em substituição aos procedimentos com oxidantes concentrados a decomposição de matéria orgânica visando a determinação da concentração de metais, Cavicchioli e Gutz foram pioneiros,¹¹⁴ com um sistema em fluxo (Figura 5) dentro de um conceito de automação contemporâneo ao seu tempo, acoplando as etapas de injeção do *plug* de amostra monosssegmentado em fluxo, adição da suspensão de TiO_2 à amostra, fotodigestão em linha por exposição à radiação de lâmpada de Hg de média pressão, retirada de bolhas e redução do O_2 dissolvido, redução $\text{Cd(II)}/\text{Cd(0)}$ -Hg para acúmulo/pré-concentração do analito em potencial negativo e a sua redissolução anódica por varredura de potencial no sentido positivo (*Anodic Stripping Voltammetry*).

O EDTA (ácido etilendiaminotetracético) foi escolhido como modelo de matéria orgânica a decompor e sua presença em concentração igual ou superior à do íon Cd(II) com formação do quelato Cd(II)-EDTA , com supressão da onda de redução voltamétrica do íon do metal hidratado, possibilitando o monitoramento do processo fotocatalítico. Isso porque à medida que a capacidade de coordenação do EDTA é comprometida pelo processo de foto-oxidação mediado

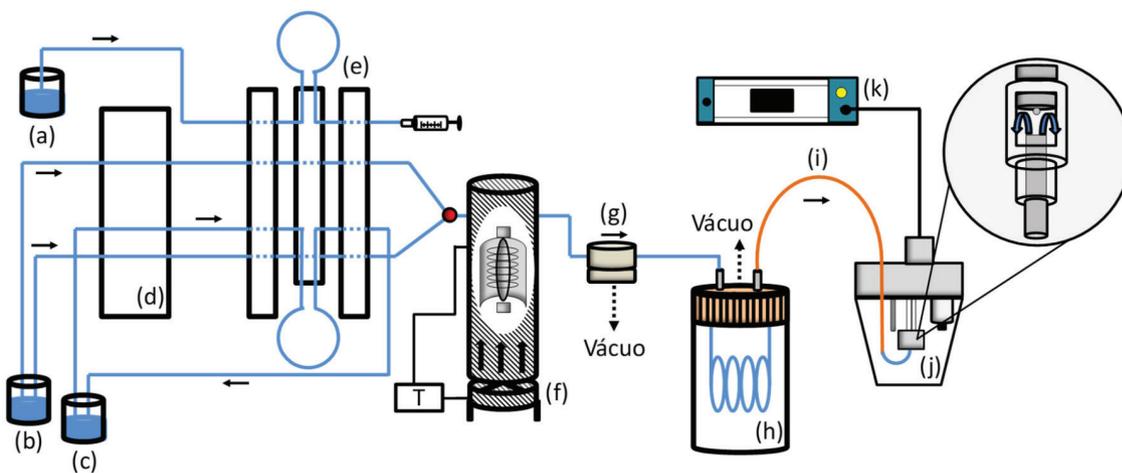


Figura 5. Representação esquemática do sistema em fluxo: (a) amostra, (b) solução carreadora tampão acetato (pH 4), (c) suspensão de TiO_2 P25, (d) bomba peristáltica, (e) injetor proporcional em posição de amostragem, (f) fotoreator UV com lâmpada de Hg, bobina de reação de PTFE e exaustor com termostato, (g) unidade extratora de bolhas, (h) dispositivo degaseificador para remoção de O_2 , (i) capilar de sílica revestido com poliimida, (j) célula voltamétrica com adaptador “wall jet” no eletrodo de gota pendente de Hg para acumulação e detecção de Cd(II) e (k) equipamento para voltametria. PC: ponto de confluência de fluxo. Adaptado de Cavicchioli e Gutz¹¹⁴

pelo TiO₂, a onda voltamétrica é regenerada gradualmente. Para recuperação completa, um volume de amostra sintética de 150 µL contendo Cd(II) 0,01 mmol L⁻¹ e 0,1 mmol L⁻¹ de EDTA em meio de tampão acetato de pH 4 levou pouco mais de 2,5 min de irradiação à 30 °C. A presença de 0,1% m/m de TiO₂ no *plug* de amostra não afetou a onda polarográfica, apesar de certa quantidade do fotocatalisador permanecer aderida na gota de Hg. Essa retenção foi reduzida pela operação em fluxo contínuo e a substituição da gota para cada replicata experimental.

A degradação do complexo Cd(II)–EDTA também foi conduzida em matrizes reais como amostra a água coletadas nos rios Pinheiros e Tietê (São Paulo, SP), e uma loção de limpeza facial comercial. Como não foi detectada nenhuma concentração de Cd(II) para um limite de 1,0 µg L⁻¹, mesmo para tempos longos de degradação na presença ou ausência de TiO₂, as matrizes de água altamente poluída foram reforçadas com uma concentração de 30 µg L⁻¹ na presença de excesso de EDTA (500x), enquanto a amostra de loção facial foi diluída na proporção 1:10 em meio de tampão acetato pH 4,0 e reforçada com uma concentração 30 µg L⁻¹ em Cd(II) apenas, já que o produto apresenta em sua composição concentração de EDTA mais que suficiente para suprimir a onda voltamétrica de redissolução do metal na concentração de reforço empregada. A onda voltamétrica de redissolução pôde ser plenamente recuperada em pouco mais de 1 min para as amostras de água e 5 min para a amostra de loção facial, cerca de 5x e 4x, respectivamente, mais rápido do que o método de fotodegradação UV convencional na ausência do fotocatalisador ou de qualquer outro oxidante e/ou fotossensibilizador.

Assim, o estudo mostrou que o processo de degradação UV pode ser expressivamente beneficiado em termos de eficiência pelo emprego de TiO₂ como fotocatalisador, mesmo quando realizado em reator tubular de PTFE em substituição ao de quartzo, mais transparente nos comprimentos de onda mais curtos e energéticos do espectro da lâmpada de vapor de Hg, requeridos para a fotodegradação convencional. Os autores ainda sugerem que a otimização de alguns parâmetros, como a temperatura, o fluxo radiante e a concentração de O₂ dissolvido, em combinação ou separadamente, pode trazer melhorias significativas na eficiência do protótipo. Contudo, o mesmo já foi suficiente para trazer resultados diferenciados, afora apresentar ineditamente a possibilidade de acoplamento do reator fotocatalítico com TiO₂ em suspensão com a célula voltamétrica com eletrodo de gota pendente de mercúrio, abrindo perspectiva de desenvolvimento de métodos rápidos e de baixo custo para a determinação da concentração total de diversos metais em paralelo com a sua especificação, compatíveis com a operação em campo.

Uma questão importante ao sistema apresentado por Cavicchioli e Gutz¹¹⁴ é a sua adequação para sistemas utilizando detectores que sofrem interferência pela presença de material particulado suspenso, por exemplo, os espectrofotométricos. Adição de etapa de centrifugação ou filtração alonga o procedimento analítico e não assegura a remoção completa das partículas menos aglomeradas da dispersão coloidal. No caso especial de analitos que podem ser transferidos da amostra tratada em fase líquida para a fase gasosa, e.g., elementos que formam hidretos voláteis, essa alternativa pode ser explorada. Serve como primeiro exemplo a decomposição fotocatalítica de arsenobetaína (refratária aos tratamentos convencionais de abertura de amostra) seguida de reação entre os íons de As liberados e o borohidreto de sódio, com formação de arsina, arrastada, por sua vez, por um gás inerte para um forno tubular situado no caminho óptico de um espectrofotômetro de absorção atômica.¹¹⁵

A solução mais geral para a questão colocada consiste na imobilização do TiO₂ no interior do fotorreator. Essa aproximação impõe certos requisitos à geometria do fotorreator, pois as espécies a serem decompostas precisam alcançar a superfície (parede) que suporta o

fotocatalisador, por sua vez, abundantemente irradiada. Por ser lento o transporte difusional, podem ser consideradas, separadamente ou combinadas, alternativas como: promover convecção, confinar a solução em (micro)canais, tubos finos, material poroso transparente ou entre planos paralelos próximos (camada delgada). Considerando esses aspectos e visando a miniaturização do fotorreator, com substituição da lâmpada de Hg por LEDs (diodos emissores de luz) de emissão UV como fonte de radiação, Daniel e Gutz propuseram,^{116,117} em posição pioneira, um protótipo conceitual de célula microfluídica (Figura 6) que acopla as etapas de abertura de amostra por digestão fotocatalítica com irradiação por LED-UV do TiO₂ imobilizado em CD-trodo de ouro e a detecção de metais por voltametria de redissolução anódica (ASV), tudo isso em um volume confinado projetado acima do eletrodo de cerca de 19 nL (0,1 cm de comprimento x 0,1 cm de largura x 19 µm de espessura).

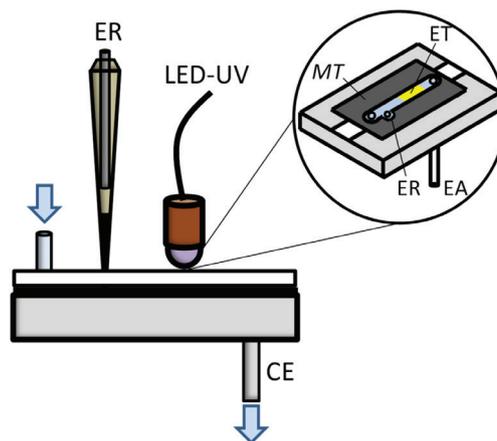


Figura 6. Representação esquemática da célula fotocatalítica microfluídica: ER – eletrodo de referência Ag/AgCl miniaturizado de ponta de pipeta, LED-UV – NSHU550A (100 mW), ET – eletrodo de trabalho de ouro modificado com TiO₂ P25 com 0,01 cm² de área geométrica, EA – tubo de aço inox usado como eletrodo auxiliar e saída de solução. MT – máscara de tonner transferida termicamente usada para delimitar o micro-canal interno da célula de 1,1 cm de comprimento e 0,1 cm de largura. Considerando a espessura de 19 µm da célula, o seu volume interno total é de cerca de 210 nL. Adaptado de Daniel e Gutz^{116,117}

A célula fotoquímica microfluídica foi construída com recursos acessíveis a um laboratório químico convencional, utilizando a transferência térmica de máscara de tonner em CDs com filme superficial de ouro em duas etapas: uma para a definição da geometria dos eletrodos e a outra para a dos canais do percurso analítico interno.¹¹⁶ O TiO₂ P25 foi imobilizado fisicamente pela sua oclusão parcial em filme de Au electrodepositado, proveniente de uma suspensão compreendendo íons de [AuCl₄]⁻ e nanopartículas do fotocatalisador, sendo essa modificação dos eletrodos de ouro realizada na própria célula microfluídica de modo rápido e com o mínimo consumo de reagentes. O LED UV com emissão máxima em 365 nm e potência nominal de 100 mW foi focalizado no eletrodo de trabalho de ouro modificado com TiO₂ (definido na superfície do CD, que serve de substrato) sendo o processo de fotodegradação conduzido em condição de fluxo temporariamente interrompido. O sistema modelo eleito para os estudos de recuperação da onda voltamétrica do metal foi o Cu(II)-EDTA ($K_f = 6,31 \times 10^{18}$ a 25 °C). A onda voltamétrica do Cu(II) em concentração de 1,0 mmol L⁻¹ em meio de tampão acetato pH 4,7 é suprimida pela presença de excesso de EDTA, nesse caso empregando-se o dobro da concentração do metal. A irradiação do eletrodo modificado banhado pela amostra sintética induziu a destruição do agente quelante, levando à recuperação completa da

onda voltamétrica do Cu(II), idêntica àquela registrada na ausência do EDTA, em menos de 4 min em potencial de circuito aberto.¹¹⁷

Segundo os autores, as condições experimentais não foram otimizadas e a aplicação de potencial para polarização positiva ao substrato de ouro foi apontada como um parâmetro expressivo para aceleração do tratamento de amostras. Em sendo aceitáveis ou superadas as limitações que serão discutidas abaixo, a tecnologia apresentada detém forte potencial para o desenvolvimento de sistemas automáticos de baixo custo para a determinação da concentração total de alguns metais e metalóides em eletrodo de ouro ou de outro material. A miniaturização proposta é compatível com operações em campo, inclusive favorecida pelo baixo volume de amostra requerido e as condições amenas de abertura à temperatura e pressão ambientes, sem o uso de ácidos ou demais agentes oxidantes concentrados geralmente requeridos por técnicas convencionais de digestão, aproveitando-se de uma fonte de irradiação fria, compacta, de fácil energização e elevado tempo de vida. A escala de tratamento de amostra em termos de volume é bastante coerente com aqueles aplicados em eletroforese capilar, seja convencional ou em *chip*, sendo que o acoplamento poderia permitir investigações cinéticas e mecanísticas da decomposição fotocatalítica através do monitoramento dos produtos de oxidação carregados formados. O protótipo se mostra promissor para integração em *labs on chips* e sistemas micro-TAS (*Micro-Total Analysis System*).

As principais limitações da célula fotocatalítica microfluídica dizem respeito à necessidade de sistema de propulsão com baixíssima vazão para sua operação¹¹⁸ e, como decorrência da pequena espessura do filme líquido na célula e consequente resistência ôhmica elevada, ao controle de potencial deficiente mesmo para concentrações de eletrólito elevadas frente ao analito, devido à queda de potencial não-compensada (*iR*) ao longo do percurso da ponta do eletrodo de referência até a superfície do eletrodo de trabalho, que também não se apresenta isopotencial em toda a sua extensão. Como no início dos anos 2000 os LED UV surgiram, mas ainda com potências e fluxos radiantes bastante baixos (a exemplo o LED NSHU551A da Nichia de 100 mW),¹¹⁹ a mínima espessura apresentada nas células microfluídicas era um requisito, já que o diodo emissor não daria conta de destruir com brevidade muito além do que a quantidade de matéria restringida no volume projetado acima do eletrodo. Mas, no início dos anos 2010, os LEDs UV de maior potência foram integrando o mercado, como o modelo NCSU033C da Nichia com potência nominal de 3,0 W,¹²⁰ sendo assim possível aumentar a espessura das células, atingindo a condição de células de camada delgada convencionais, como aquelas utilizadas em detectores de HPLC,¹²¹ melhorando consideravelmente o controle de potencial durante a operação. Desse modo, Baccaro e Gutz¹²² desenvolveram um protótipo de camada delgada do tipo sanduíche com espessura de 0,6 mm (Figura 7).

A célula fotoquímica de camada delgada do tipo sanduíche foi montada a partir de um bloco inferior constituído de um eletrodo comercial próprio para esse tipo de célula (MF-1030 da BASI), e um contra bloco superior construído usando uma máquina com corte LASER controlado por um microcomputador. Ele é constituído basicamente por uma placa de acrílico com perfurações para entrada e saída de solução, encaixe do eletrodo de referência, cavidade para alocação do LED UV e orifícios para aparafusamento. Uma placa de policarbonato selada na sua parte inferior funciona como janela transparente ao LED UV.

O esgotamento da matéria orgânica presente no volume projetado acima do eletrodo de trabalho modificado com TiO₂ (~ 4,2 μL) não foi possível mesmo com o uso de LED UV de maior potência e a aplicação de potenciais próximos ao limite máximo ao eletrodo de ouro (formação de filme de óxido áurico), sendo um indício de que a velocidade de reação de foto-oxidação não consentia a operação

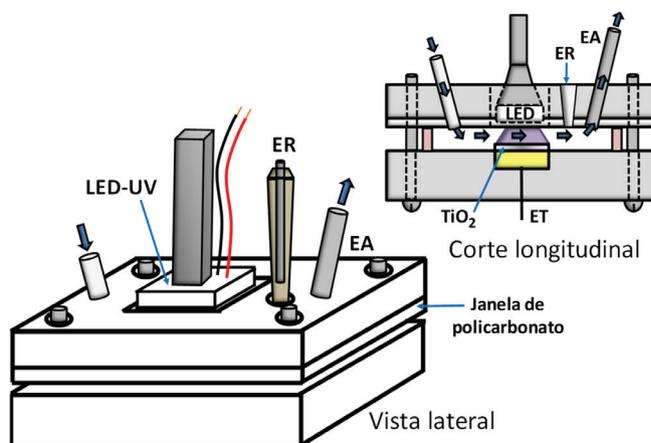


Figura 7. Representação esquemática da célula fotocatalítica de camada delgada do tipo sanduíche: LED UV – NCSU033B; ER – eletrodo de referência Ag/AgCl miniaturizado de ponteira de pipeta; EA – tubo de aço inox usado como eletrodo auxiliar e saída de solução; ET – eletrodo de trabalho de ouro modificado com TiO₂ P25. Adaptado de Baccaro e Gutz¹²²

desejada em escala de tempo hábil. O LED-UV utilizado pode ter seu fluxo radiante intensificado mediante aumento da corrente de alimentação, com consequente crescimento da dissipação de calor na junção, obrigando ao uso de sistema de arrefecimento mais efetivo que o dissipador passivo (p. ex. fluxo de ar ou água). O uso de dispositivos mais potentes formados por uma matriz de LEDs é interessante, mas, não prescinde de sistema de arrefecimento eficiente e, para eletrodos de área pequena, pode requerer focalização da radiação incidente por lentes colimadoras.

Esse protótipo pioneiro mostrou a necessidade de avaliar e otimizar diversas variáveis antes da retomada da escala microfluídica, como foi o caso do (i) protocolo de depósito do filme de TiO₂ P25 sobre o substrato de ouro para geração de filmes com melhor aproveitamento da radiação incidente e, assim, melhor atividade fotocatalítica,⁷³ (ii) da escolha de um eletrólito de suporte que não competisse com o EDTA pela captura de lacunas, como se observa com o tampão acetato,¹²³ ou mesmo que não competisse pelos sítios de adsorção, como é o caso do fosfato (PO₄³⁻) e suas espécies (H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻)¹²⁴ e (iii) da revisão do efetivo papel do potencial aplicado para polarização positiva do substrato de ouro como catalisador das reações de foto-oxidação no filme nanoparticulado.²⁰ Alguns destes fatores ainda seguem em estudo.

Entretanto, um novo conceito foi apresentado,¹²² segundo o qual o esgotamento pleno da matéria orgânica é desnecessário, mesmo para o modelo Cu(II)–EDTA 1,0 mmol L⁻¹ em meio de excesso de 1,0 mmol L⁻¹ de EDTA livre, sistema com o quelato altamente estabilizado no equilíbrio. A degradação fotocatalítica rápida, ou seja, realizada durante curto período de irradiação, foi proposta como uma abordagem para a estimativa da carga orgânica de amostras concomitante ao seu preparo para a determinação da concentração total de metais por voltametria de redissolução anódica (ASV). Registros de voltogramas cíclicos no escuro entre -0,3 e +0,7 V vs. Ag/AgCl não apresentam as ondas de redissolução do Cobre (Cu⁰/Cu²⁺) devido à supressão da redução do Cu²⁺/Cu⁰ sobre o eletrodo causada pelo excesso de EDTA. Todavia, os registros sucessivos sob irradiação do LED UV apresentam uma onda voltamétrica gradualmente crescente relativa aos íons de Cu(II) suficientemente descomplexados, uma evidência da fotodegradação do EDTA na interface. A fotocorrente correspondente a esse processo se sobrepõe ao voltamograma do metal na forma de uma corrente residual que aumenta com o potencial e a concentração de EDTA presente, permitindo, deste modo, a estimativa inespecífica da concentração de orgânicos na amostra.

Imediatamente após a desativação do LED UV, a onda voltamétrica do Cu(II) ainda se mantém sem a sobreposição da fotocorrente, todavia, decrescendo gradualmente com o tempo, ou seja, por reposição difusional de EDTA na interfase e recomplexação dos íons do metal. O aproveitamento dessa condição permitiu a determinação voltamétrica do Cu(II) beneficiada pela ausência de uma linha base elevada pela fotocorrente.

A possibilidade de degradar o EDTA (e outros orgânicos) e simultaneamente recuperar o Cu(II) (ou outros metais) por simples varredura de potencial com o eletrodo sob irradiação oferece grande versatilidade no desenvolvimento de novas metodologias, não apenas analíticas, mas também de remediação ambiental. A fotodegradação, possivelmente, ocorre mais lentamente em valores de potencial mais baixo, condizente com a deposição dos metais, mas ao se poder recuperar o metal recém-liberado por eletrodeposição na própria superfície do substrato do fotocatalisador, evita-se a necessidade de transportar o metal da interface do eletrodo irradiado até o contraeletrodo, agilizando a descontaminação pela simples aplicação de uma programação com alternância de potenciais. Em face de metodologias eletroanalíticas com a análise por redissolução anódica (*anodic stripping voltammetry*), a pré-concentração pelo acúmulo de Cu(II) eletrodepositado já era uma rotina comum e obrigatória. A possibilidade de proceder a pré-concentração sob irradiação do eletrodo modificado com TiO₂ com um LED UV prescindindo de uma etapa prévia de abertura morosa em separado é um diferencial notável ao campo de tratamento de amostras. A eletrodeposição do Cu(II) recém-liberado pode-se dar, inclusive, em fluxo contínuo para melhoria dos limites de detecção, sendo seguida de redissolução em meio de eletrólito puro na ausência da matriz amostral original.

Idealmente, ambas as aplicações de abertura de amostras para a determinação da concentração total de metais e determinação da demanda química de oxigênio de amostras deveriam ser integradas. A destruição da matéria orgânica é sempre uma etapa de perda considerável de informações e a análise de especiação ainda é um desafio analítico considerável e não incorporado à legislação de qualidade de águas para se tornar realidade no controle analítico rotineiro das mais diversas formas de água. Assim ao controlar, mesmo que indiretamente, o teor de orgânicos nas águas concomitantemente à concentração de metais, pode-se traçar correlações de padrões que permitam avaliar a qualidade da água de acordo com as demandas de sua finalidade. Quanto aos dispositivos que possam acoplar de modo dual essas análises, há que definir um compromisso na espessura da camada delgada de célula eletroquímica. De um lado, a diminuição reduz a quantidade de matéria a ser degradada e viabiliza, por exemplo, o esgotamento para a determinação da DQO por coulometria, situação em que o rigoroso controle do potencial do eletrodo modificado com TiO₂ é dispensável. Do outro, o aumento de espessura eleva os tempos de tratamento de amostra, mas beneficia a detecção e determinação voltamétrica dos metais por oferecer melhor controle pelo potenciostato e uma condição isotencial da superfície do eletrodo de trabalho.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de nanopartículas de TiO₂ é praticamente universal em fotocatálise e a vasta literatura científica e tecnológica acumulada a respeito prossegue em franca expansão e conta com contribuições brasileiras, inclusive no campo ainda incipiente das aplicações diretas em química analítica.

Como visto, a evolução das explanações sobre a fotoreatividade do TiO₂ no estado nanoparticulado vem se distanciando dos modelos de separação espacial de cargas mediante formação da *space-charge layer*, bem como de preceitos do campo de processos oxidativos

avançados, como a elevada reatividade dos radicais termodinamicamente plausíveis de serem formados pelo alto poder oxidante das lacunas na BV do TiO₂, para se deter mais em discussões acerca da profundidade de *traps*, da estabilidade conferida aos transportadores ambipolares e da força de interação dos adsorvatos com a superfície. Essa tendência tem facilitado a compreensão da cinética de transferência de carga para diversos solutos orgânicos diferentes (p. ex. aos álcoois ao longo do crescimento de sua cadeia). A própria oxidação em caráter remoto por radicais hidroxila em meio aquoso vem sendo revisada e considerada contraditória.

Os exemplos de aplicação da fotocatálise e da fotoeletrocatalise em química analítica constantes nesta revisão ilustram a inventividade já exercitada e o grande potencial para novos desenvolvimentos. Tem recebido atenção, principalmente, a decomposição de matéria orgânica, seja como estágio de tratamento de amostras, seja para a determinação de DQO por sensor fotoeletrocatalítico coulométrico, já produzido comercialmente e ambientalmente muito mais favorável do que os métodos convencionais como o do dicromato ou permanganato. Também aderem aos preceitos da química verde as novas estratégias para abertura de amostras para determinação da concentração total de metais em amostras de água como opção para substituição dos métodos tradicionais de digestão ácida sob aquecimento e pressurização, mais morosos e dispendiosos e que podem representar um exagero para águas com baixa carga orgânica e com os analitos dissolvidos homogeneamente em matriz aquosa. A possibilidade de automação, operação em fluxo e miniaturização, utilizando fontes frias e de emissão unidirecional como os LEDs UV, ainda diminui drasticamente a periculosidade da operação, abrindo caminho para sua integração em *lab on chips* e sistemas analíticos totais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de uma bolsa de doutorado (processo nº 141734-2012-4) e uma de produtividade (processo nº 311324/2014-2).

REFERÊNCIAS

- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr., J. T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A.; *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, *1*, 1.
- Gaya, U. I.; Abdullah, A. H.; *J. Photochem. Photobiol. C* **2008**, *9*, 1.
- Grätzel, M.; *Nature* **2001**, *414*, 338.
- Kisch, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 812.
- Zangeneh, H.; Zinatizadeh, A. A. L.; Habibi, M.; Akia, M.; Hasnain Isa, M.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *25*, 1.
- Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A.; *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515.
- Wood, P. M.; *Biochem. J.* **1988**, *253*, 287.
- Reiche, H.; Dunn, W. W.; Bard, A. J.; *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2248.
- Bessegato, G. G.; Guaraldo, T. T.; Brito, J. F.; Brugnera, M.F.; Zanoni, M. V. B.; *Electrocatalysis* **2015**, *6*, 415.
- Karanasios, N.; Georgieva, J.; Valova, E.; Armanov, S.; Litsardakis, G.; Sotiropoulos, S.; *Curr. Org. Chem.* **2015**, *19*, 512.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R.; *Catal. Today* **1999**, *53*, 51.
- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513.
- Ishibashi, H-I; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K.; *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 207.
- Nakamura, R.; Nakato, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1290.

17. Nakamura, R.; Okamura, T.; Ohashi, N.; Imanishi, A.; Nakato, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12975.
18. Villarreal, T. L.; Gómez, R.; Neumann-Spallart, M.; Alonso-Vante, N.; Salvador, P.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15172.
19. Bolts, J. M.; Wrighton, M. S.; *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2641.
20. Baccaro, A. L. B.; Gutz, I. G. R.; *Quim. Nova* **2018**, *41*, 326.
21. Diebold, D. U.; *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53.
22. Kavan, L.; Grätzel, M.; Gilbert, S. E.; Klemenz, C. E.; Scheel, H. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6716.
23. López, R.; Gómez, R.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *61*, 1.
24. Mo, S.-D.; Ching, W. Y.; *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 13023.
25. Stengl, V.; Kralova, D.; *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 794.
26. Kandiel, T. A.; Robben, L.; Alkaim, A.; Bahnemann, D.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 602.
27. Mutuma, B. K.; Shao, G. N.; Kim, W. D.; Kim, H. T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *442*, 7.
28. Cao, Y.; Li, X.; Bian, Z.; Fuhr, A.; Zhang, D.; Zhu, J.; *Appl. Catal., B* **2016**, *180*, 551.
29. Kaplan, R.; Erjavec, B.; Drazic, G.; Grdadolnik, J.; Pintar, A.; *Appl. Catal., B* **2016**, *181*, 465.
30. Ballardita, M.; Di Paola, A.; Megna, B.; Palmisano, L.; *Appl. Catal., B* **2017**, *201*, 150.
31. Choi, M.; Lim, J.; Baek, M.; Choi, W.; Kim, W.; Yong, K.; *ACS. Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 16252.
32. El-Sheikh, S. M.; Khedr, T. M.; Zhang, G.; Vogiazzi, V.; Ismail, A. A.; O'Shea, K.; Dionysiu, D. D.; *Chem. Eng. J.* **2017**, *310*, 428.
33. Tran, H. T. T.; Kosslick, H.; Ibad, M. F.; Fischer, C.; Bentrup, U.; Vuong, T. H.; Nguyen, L. Q.; Schulz, A.; *Appl. Catal., B* **2017**, *200*, 647.
34. Allen, N. S.; Mahdjoub, N.; Vishnyakov, V.; Kelly, P. J.; Kriek, R. J.; *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *150*, 31.
35. Vequizo, J. J. M.; Matsunaga, H.; Ishiku, T.; Kamimura, S.; Ohno, T.; Yamakata, A.; *ACS. Catal.* **2017**, *7*, 2644.
36. Busch, G.; *Eur. J. Phys.* **1989**, *10*, 254.
37. Hodes, G.; Howell, I. D. J.; Peter, L. M.; *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 3136.
38. Minero, C. Em *Environmental Photochemistry Part III*; Bahnemann, D., Robertson, P., eds.; Springer: Verlag-Berlin-Heidelberg, 2013, pp. 23-44.
39. Tamaki, Y.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M.; Furube, A.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11741.
40. Yang, X.; Tamai, N.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3393.
41. Yoshihara, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Tamaki, Y.; Murai, M.; Hara, K.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3817.
42. Peiro, A. M.; Colombo, C.; Doyle, G.; Nelson, J.; Mills, A.; Durrant, J. R.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23255.
43. Minella, M.; Faga, M. G.; Maurino, V.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; Cosuccia, S.; Martra, G.; *Langmuir* **2010**, *26*, 2521.
44. Kimmel, G. A.; Petrik, N. G.; *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 196102.
45. Imanishi, A.; Okamura, T.; Ohashi, N.; Nakamura, R.; Nakato, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11569.
46. Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 494.
47. Cornu, C. J. G.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3156.
48. Ohno, T.; Sarukawa, K.; Matsumura, M.; *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1167.
49. Yamakata, A.; Ishibashi, T.; Onishi, H.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7258.
50. Henderson, M. A.; Epling, W. S.; Peden, C. H. F.; Perkins, C. L.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 534.
51. Nakamura, R.; Imanishi, A.; Murakoshi, K.; Nakato, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7443.
52. Rabani, J.; Yamashita, K.; Ushida, K.; Stark, J.; Kira, A.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1689.
53. Tamaki, Y.; Furube, A.; Murai, M.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 416.
54. Haick, H.; Paz, Y.; *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 617.
55. Tachikawa, T.; Majima, T.; *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4802.
56. Anpo, M.; Shima, T.; Kubokawa, Y.; *Chem. Lett.* **1985**, *12*, 1799.
57. Pou, S.; Cohen, M. S.; Britigan, B. E.; Rosen, G. M.; *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 12299.
58. Henderson, M. A.; *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *46*, 1.
59. Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 166803.
60. Nosaka, Y.; Komori, S.; Yawata, K.; Hirakawa, T.; Nosaka, Y. A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4731.
61. Howe, R. F.; Grätzel, M.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3906.
62. Micic, O. I.; Zhang, Y.; Cromack, K. R.; Trifunac, A. D.; Thurnauer, M. C.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13284.
63. Lawless, D.; Serpone, N.; Meisel, D.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5166.
64. Yoshihara, T.; Tamaki, Y.; Furube, A.; Murai, M.; Hara, K.; Katoh, R.; *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *438*, 268.
65. Minero, C.; Catozzo, F.; Pelizzetti, E.; *Langmuir* **1992**, *8*, 481.
66. Zepp, R. G.; Faust, B. C.; Hoigné, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 313.
67. Bedini, A.; Maurino, V.; Minella, M.; Minero, C.; Rubertelli, F.; *J. Adv. Oxid. Technol.* **2008**, *11*, 184.
68. Regazzoni, A. E.; Mandelbaum, P.; Matsuyoshi, M.; Schiller, S.; Bilmes, S. A.; Blesa, M. A.; *Langmuir* **1998**, *14*, 868.
69. Ollis, D. F.; Al-Ekabi, H.; *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*; Elsevier: New York, 1993.
70. Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Pelizzetti, E.; *Langmuir* **2000**, *16*, 8964.
71. Kim, G.; Choi, W.; *Appl. Catal., B* **2010**, *100*, 77.
72. Jiang, D.; Zhao, H.; Zhang, S.; John, R.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *177*, 253.
73. Baccaro, A. L. B.; Gutz, I. G. R.; *Electrochim. Acta* **2016**, *214*, 295.
74. Byrne, J. A.; Eggins, B. R.; Linquette-Mailley, S.; Dunlop, P. S. M.; *Analyst* **1998**, *123*, 2007.
75. Byrne, J. A.; Eggins, B. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *123*, 61.
76. Jiang, D.; Zhao, H.; Zhang, S.; John, R.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12774.
77. Jiang, D.; Zhao, H.; Zhang, S.; John, R.; *J. Catal.* **2004**, *223*, 212.
78. Maeda, H.; Ikeda, K.; Hashimoto, K.; Ajito, K.; Morita, M.; Fujishima, A.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3213.
79. Low, G. K.-C.; McEvoy, S. R.; *Trend. Anal. Chem.* **1996**, *15*, 151.
80. Rocha, D. L.; Kamogawa, Y.; Rocha, F. R. P.; *Anal. Chim. Acta* **2015**, *896*, 11.
81. Pramauro, E.; Prevot, A. B.; Fabbri, D. Em *Handbook of Green Analytical Chemistry*; De La Guardia, M., Garrides, S., eds.; John Wiley: New Jersey, 2012, pp. 407-427, cap. 19.
82. Patel, M. V.; Moye, H. A.; Weinberger, R.; *Talanta* **1991**, *38*, 913.
83. Kaufman, A. D.; Kissinger, P. T.; Jones, J. E.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *356*, 177.
84. Dou, L.; Krull, I. S.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2599.
85. Dou, L.; Holmberg, A.; Krull, I. S.; *Anal. Biochem.* **1991**, *197*, 377.
86. Liu, H.; Duda, C. T.; Huang, T.; Aruda, W. O.; Kissinger, P. T.; *J. Chromatogr. A* **1998**, *818*, 69.
87. Todoroki, K.; Nakashima, Y.; Yoshida, H.; Nohta, H.; Yamaguchi, M.; *Anal. Chim. Acta.* **2006**, *555*, 14.
88. Cernigoi, U.; Kete, M.; Stangar, U. L.; *Catal. Today* **2010**, *151*, 46.
89. Fedorowski, J.; LaCourse, W. R.; *Anal. Chim. Acta* **2010**, *657*, 1.
90. LaCourse, W. R.; Krull, I. S.; *Trend. Anal. Chem.* **1985**, *4*, 118.
91. LaCourse, W. R.; Krull, I. S.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1810.
92. Barisci, J. N.; Wallace, G. G.; *Electroanalysis* **1992**, *4*, 439.
93. Fox, M. A.; Tien, T.-P.; *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2278.

94. Brown, G. N.; Birks, J. W.; Koval, C. A.; *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 427.
95. Li, L.; Zhang, S.; Zhao, H.; *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *656*, 211.
96. Lim, W. Q.; Gao, Z.; *Electroanalysis* **2015**, *27*, 2074.
97. <http://www.aquadiagnostic.com/downloads/brochures/L100.pdf>, acessada em janeiro 2019.
98. Matthews, R. W.; Abdullah, M.; Low, G. K-C.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *233*, 171.
99. Visco, G.; Bellanti, F.; Campanella, L.; Mazzela, T.; Nobili, V.; *Ann. Chim. (Rome, Italy)* **2005**, *95*, 185.
100. http://www.border.ir/Uploads/PDF/ORGANIC_CARBON/ANATOC_SERIES%20_II_opt.pdf, acessada em janeiro 2019.
101. Kim, Y-C; Lee, K-H; Sasaki, S.; Hashimoto, K.; Ikebukuro, K.; Karube, I.; *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3379.
102. Lee, K-H; Kim, Y-C; Suzuki, H.; Ikebukuro, K.; Hashimoto, K.; Karube, I.; *Electroanal.* **2000**, *12*, 1334.
103. Kim, Y-C; Sasaki, S.; Yano, K.; Ikebukuro, K.; Hashimoto, K.; Karube, I.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *432*, 59.
104. Kim, Y-C; Sasaki, S.; Yano, K.; Ikebukuro, K.; Hashimoto, K.; Karube, I.; *Analyst* **2000**, *125*, 1915.
105. Zhao, H.; Jiang, D.; Zhang, S.; Catterall, K.; John, R.; *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 155.
106. Zhang, S.; Li, L.; Zhao, H.; Li, G.; *Sensors Actuators, B* **2009**, *141*, 634.
107. Qiu, J.; Zhang, S.; Zhao, H.; *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211*, 381.
108. Würfels, M.; Jackwerth, E.; Stöppler, M.; *Anal. Chim Acta* **1989**, *226*, 31.
109. Kolb, M.; Rach, P.; Schäfer, J.; Wild, A.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *342*, 341.
110. Golimowski, J.; Golimowska, K.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *325*, 111.
111. Smith, F. E.; Arsenault, E. A.; *Talanta* **1996**, *43*, 1207.
112. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671.
113. Foote, C. S.; *Science* **1968**, *162*, 963.
114. Cavicchioli, A.; Gutz, I. G. R.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *445*, 127.
115. Cordeiro, T. G.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2014.
116. Daniel, D.; Gutz, I. G. R.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 782.
117. Daniel, D.; Gutz, I. G. R.; *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 522.
118. Daniel, D.; Gutz, I. G. R.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *571*, 218.
119. <http://www.nichia.co.jp/specification/products/led/NSHU551A-E.pdf>, acessada em janeiro 2019.
120. <http://www.nichia.co.jp/specification/products/led/NCSU033C-E.pdf>, acessada em janeiro 2019.
121. Roston, D. A.; Shoup, R. E.; Kissinger, P. T.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1417A.
122. Baccaro, A. L. B.; Gutz, I. G. R.; *Electrochem. Commun.* **2013**, *31*, 28.
123. Cavicchioli A.; Gutz I. G. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 441.
124. Baccaro, A. L. B.; Angnes, L.; Gutz, I. G. R.; *21st Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Szeged, Hungria, 2017.