

Utilização de TiO₂ fotossensibilizado com um heteropoliácido para aplicação de luz visível na degradação de dimetil sulfeto em fase gasosa

Ruth Evelyn Rocha de Souza

Universidade Estadual do Norte Fluminense - Darcy Ribeiro
Campos dos Goytacazes
Dezembro 2009

Utilização de TiO₂ fotossensibilizado com um heteropoliácido para aplicação de luz visível na degradação de dimetil sulfeto em fase gasosa

Ruth Evelyn Rocha de Souza

Monografia apresentada ao Laboratório de Ciências Químicas do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro, como requisito para obtenção do Grau de Licenciado em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Cristina Canela

Campos dos Goytacazes
Dezembro 2009

Utilização de TiO₂ fotossensibilizado com um heteropoliácido para aplicação de luz visível na degradação de dimetil sulfeto em fase gasosa

Monografia apresentada ao Laboratório de Ciências Químicas do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro, como requisito para obtenção do Grau de Licenciado em Química.

Aprovada em 10 de dezembro de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Maria Cristina Canela LCQUI – CCT – UENF
(Orientadora)

Prof. Dr. Luis César Passoni - LCQUI – CCT – UENF
(Avaliador)

Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo - LCQUI – CCT – UENF
(Avaliador)

“Na natureza, nada se perde,
nada se cria, tudo se
transforma.”

(Antoine Lavoisier)

Aos meus amados e atenciosos pais, Feliciano e Luzia, pelo carinho, orgulho, confiança e por guiarem meus passos até que eu conseguisse andar por conta própria.

Ao meu querido Rodolpho, pelo apoio, paciência e carinho dedicados durante todo o período que passamos juntos até o processo de construção deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço inicialmente a Deus por todas as bênçãos derramadas sobre mim ao longo desta graduação.

Um agradecimento especial aos meus pais pelo amor, dedicação e incentivo que sempre me deu forças para trilhar esse caminho de conquistas.

A minha família, pelo carinho e apoio.

Ao meu marido Rodolpho pelo amor, companheirismo e paciência que me ajudaram a seguir em frente.

A minha orientadora prof. Dra. Maria Cristina Canela pelo carinho, paciência, amizade e motivação. Agradeço também pela confiança ao meu trabalho, incentivo as minhas idéias e pela valiosa orientação, não só científica, mas também pessoal, muito valiosa à minha formação.

Agradeço a todos os companheiros do Grupo de Pesquisa em Química Ambiental, Glaucia, Michel, Monique, Ronan, Thayana, Samira, Juliana e Thiago pela amizade e a todos os outros colegas do Laboratório 103 pelos momentos compartilhados juntos.

A todos os professores do curso de Licenciatura em Química pelos ensinamentos que promoveram meu desenvolvimento tanto profissional, quanto educacional.

A toda a equipe do Laboratório de Catálise pelo espaço cedido para a realização de alguns testes.

A todos os técnicos do LCQUI e LCA pela ajuda e análises realizadas.

A minha turma inicial, de 2006, do curso de Licenciatura em Química da UENF, tanto os que estão se formando quanto todos os outros, por compartilharem os sucessos e insucessos ao longo desta trajetória.

Tenho que agradecer aqui também aos meus veteranos diretos, turma de 2005, na qual tive o prazer de fazer algumas amizades.

A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, para a concretização deste sonho.

Os meus sinceros agradecimentos.

Sumário

Lista de figuras.....	10
Lista de siglas.....	11
Resumo	12
1 - INTRODUÇÃO.....	13
1.1 - Objetivos	15
1.1.1 - Objetivo geral	15
1.1.2 - Objetivos específicos	15
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 - Fotocatálise heterogênea e a utilização de TiO ₂	15
2.2 - Fotossensibilização do TiO ₂ para aplicação em fotocatalise heterogênea em fase gasosa utilizando radiação visível.....	17
2.2.1 - Fotossensibilização do TiO ₂ com HPA	19
2.3 – Compostos orgânicos sulfurados.....	23
3 - METODOLOGIA	24
3.1 - Preparação do reator.....	24
3.2 - Caracterização do heteropoliácido	25
3.2.1 - Espectros na região do UV-VIS.....	26
3.2.2 - Difratomia de Raios-X de monocristal	27
3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	27
3.2.4 - Análise elementar - ICP	27
3.3 - Teste fotocatalítico e acompanhamento da degradação do composto alvo	28
3.4 - Análise de SO ₂	29
3.5 - Análise de SO ₄ ²⁻	30
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1. Caracterização do heteropoliácido	32
4.1.1. Espectros eletrônicos do HPA.....	32

4.1.2. Difractometria de Raios-X de mono cristal	33
4.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	34
4.1.4 - ICP	36
4.2. Testes fotocatalíticos com TiO ₂ / HPA	36
4.3. Investigação sobre a conversão do DMS nos experimentos com HPA.....	38
4.3.1. Análise de SO ₂	41
4.3.2. Análise de SO ₄ ²⁻	42
5 - CONCLUSÃO	43
BIBLIOGRAFIA	45

Lista de figuras

Figura 1: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor.	16
Figura 2: Diagrama do mecanismo proposto por Li e colaboradores (2008) ^b para fotodegradação de fenol utilizando TiO ₂ dopado com nitrogênio e tungstênio	19
Figura 3: Estrutura de Keggin dos heteropoliácidos	20
Figura 4: Mecanismo proposto por Tangestaninejad e colaboradores (2008) para fotodegradação de corante na presença de PVMo-TiO ₂	21
Figura 5: Tubo de vidro impregnado com TiO ₂ /HPA.....	25
Figura 6: Reator tubular de PVC com o tubo de vidro com catalisador.....	25
Figura 7: Arranjo experimental utilizado nos testes fotocatalíticos: (1) rotâmetro; (2) saturador contendo água destilada; (3) válvula milimétrica; (4) válvula de by-pass; (5) fotorreator; (6) válvula de injeção de 6 vias termostatzada.	28
Figura 8: Curva de calibração do HSO ³⁻	30
Figura 9: Curva de calibração do SO ₄ ²⁻	31
Figura 10: Espectrograma de análise UV das amostras.....	32
Figura 11: Parte da estrutura de raios-X do heteropoliácido.....	33
Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura do filme contendo TiO ₂ e HPA	34
Figura 13: Distribuição de Ti, P e W no filme contendo TiO ₂ e HPA.....	35
Figura 14: EDS para o filme contendo TiO ₂ e HPA	35
Figura 15: Degradação fotocatalítica de DMS em fase gasosa.....	37
Figura 16: Cromatograma do experimento TiO ₂ /HPA/VIS antes do aparecimento do segundo pico referente a um intermediário	39
Figura 17: Cromatograma do experimento TiO ₂ /HPA/VIS com o pico do intermediário	39
Figura 18: Teste TiO ₂ /HPA/luz visível considerando as áreas correspondentes ao DMS e ao intermediário observado no cromatograma.....	40

Lista de siglas

CG-DIC	Cromatografia Gasosa acoplada ao detector de ionização em chama
DMDS	Dimetil dissulfeto
DMS	Dimetil sulfeto
DMTS	Dimetil trissulfeto
EDS	Espectrômetro de fluorescência de raios-x por energia dispersiva
HPA	Heteropoliácido
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado
LCQUI	Laboratório de Ciências Químicas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
POA	Processos oxidativos avançados
PVC	Cloreto de polivinila (do inglês, polivinil chloride)
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta – Visível

Resumo

A poluição atmosférica ocorre através da contaminação do ar por partículas e compostos gasosos prejudiciais ao ambiente. Atualmente, tem-se buscado novas tecnologias para diminuir ou remediar os impactos ambientais causados por poluentes na atmosfera. A fotocatalise heterogênea é um dos processos oxidativos avançados que vem ganhando espaço na eliminação destes poluentes e consiste na geração de radicais hidroxilas, que são espécies altamente oxidantes. O fotocatalisador mais utilizado é o TiO_2 , que, embora seja muito eficiente, principalmente em fase gasosa, necessita de irradiação ultravioleta (UV) para ser ativado. Neste trabalho, foi utilizado um heteropoliácido à base de vanádio, tungstênio e fósforo para fotossensibilizar o TiO_2 e ser aplicado na degradação de dimetil sulfeto em fase gasosa. Para verificar a composição do HPA foram realizados alguns testes de caracterização como difratometria de Raios-X de monocristal, análise elementar, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) eletrônica UV-Visível. Os resultados mostraram que o filme de TiO_2 /HPA é uniforme e há uma absorção na região do visível. Quanto à composição, foram identificados átomos de V, W e P na maioria das análises, embora os dados de Raios-X não confirmaram a presença de fósforo. Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando os sistemas TiO_2 /UV, TiO_2 /HPA/UV, TiO_2 /HPA/VIS e apenas HPA/VIS. Os resultados mostraram que o HPA acoplado ao TiO_2 aumenta a atividade fotocatalítica tanto na presença de luz ultravioleta, como na de luz visível. Os resultados mostraram a formação de alguns intermediários nos experimentos em que foi utilizada a luz visível (como SO_2 e um composto orgânico), prolongando o tempo de atividade do catalisador, uma vez que não houve a deposição de íons sulfato sobre sua superfície. A desativação dos sistemas com luz UV se deve a presença de sulfato depositado no catalisador proveniente da mineralização completa do DMS. No entanto, a degradação, mesmo que parcial, do DMS mostra o potencial da aplicação de HPA/ TiO_2 com ativação usando luz visível, além do pioneirismo deste sistema para tratamento de atmosferas contaminadas.

1 - INTRODUÇÃO

A contaminação do ar atmosférico é um problema enfrentado pela sociedade moderna que vem se agravando ao longo do tempo. Nas últimas décadas, a preocupação com o ambiente aumentou devido ao grande impacto que os poluentes jogados na atmosfera vêm causando ao ar que respiramos. Os esforços têm sido no sentido de procurar métodos de prevenção com relação à emissão destes compostos ou procurar métodos eficientes de remediação.

Os métodos de remediação para atmosferas contaminadas normalmente envolvem filtros com carvão ativado ou processos de filtração química ou biológica. Mas estes processos possuem algumas desvantagens, como no caso do carvão ativado, um dos métodos mais utilizados, no qual o poluente é apenas transferido de fase e não destruído.

Os avanços de tratamento utilizando processos químicos procuram, de maneira geral, uma alternativa que permita não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim a sua completa mineralização com baixo custo para os tratamentos. Dentro deste cenário, nos últimos anos têm merecido destaque os denominados processos oxidativos avançados (POA).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido muito investigados e propostos como alternativa a processos convencionais, com especial atenção à fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como catalisador (Ziulli e Jardim, 1998; Nogueira e Jardim, 1998). A grande vantagem da fotocatalise heterogênea deve-se ao fato de que, na maioria das vezes, conduz à total mineralização de compostos orgânicos. Desta forma, evita-se que o poluente seja apenas transferido de fase, além de aliar alta eficiência a baixos custos operacionais (Poulios *et al*, 1999).

A fotocatalise heterogênea utiliza semicondutores que são ativados pela irradiação e promovem a formação de um par elétron/lacuna nas bandas do catalisador, ou seja, sítios de redução e oxidação. O poluente pode reagir diretamente com a lacuna ou com os radicais hidroxilas formados a partir da reação da água do meio com os sítios de redução e oxidação. (Ziulli e Jardim,

1998). O composto mais utilizado é o TiO_2 devido a várias vantagens como baixo custo, baixa toxicidade, alta fotossensibilidade com irradiação UV e estabilidade química numa ampla faixa de pH, além de uma alta capacidade de adsorção dos poluentes na partícula durante a degradação (Canela, 1999).

A desvantagem significativa do TiO_2 é que a sua atividade depende da irradiação ultravioleta no comprimento de onda de aproximadamente 387 nm, presente em apenas 5% da radiação solar (Fox e Dulay, 1993; Hoffman *et al.* 1995). Por conta deste fator, muitas investigações estão centradas em aumentar a capacidade de aproveitamento da luz solar pelo semicondutor no sentido de dopá-lo com cátions ou ânions (Fan *et al.*, 2008) ou fotossensibilizá-lo com corantes (Evans *et al.*, 2007).

Um exemplo de composto orgânico utilizado para sensibilizar o TiO_2 é o corante N3 (cis-isotiocianato bis(2,2-bipiridil-4,4dicarboxilato) Ru (II), cuja utilização, baseada em filmes nanocristalinos de TiO_2 , já é estudada por pesquisadores para ser empregada em células solares com o objetivo de transformar luz solar em eletricidade (Nogueira *et al.*, 2004). Filmes de semicondutores sensibilizados com diversos corantes também são utilizados como catalisadores para serem aplicados na área de fotocatalise heterogênea (Song *et al.*, 2007).

A sensibilização do TiO_2 com semicondutores inorgânicos que possuem menor energia de “band-gap” é uma alternativa aparentemente promissora. Um sensibilizador que vem sendo utilizado são os heteropolíácidos (HPAs) (Huang *et al.*, 2006), porém, os estudos têm sido feitos com irradiação UV.

Os HPAs e o TiO_2 apresentam interessantes similaridades quanto ao seu comportamento em sistemas de fotocatalise. Embora sejam sistemas absolutamente distintos, ambos absorvem na região do UV próximo e visível e a exposição à radiação abaixo dos 400 nm transforma estes materiais em poderosos agentes oxidantes, capazes de mineralizar compostos orgânicos. Os processos que utilizam HPA em fotocatalise heterogênea normalmente visam aplicações para a produção de H_2 (Patsoura *et al.*, 2007) e para descontaminação de águas (Gkika *et al.*, 2004).

Frente aos resultados promissores encontrados sobre a utilização do TiO_2 com HPAs, esse projeto visa a sensibilização do TiO_2 com um heteropoliácido a base de vanádio, tungstênio e fósforo, utilizando o princípio da fotocatalise heterogênea para degradação de dimetil sulfeto em fase gasosa e a utilização da irradiação visível, processo sustentável, para posterior utilização da luz solar.

1.1 - Objetivos

1.1.1 - Objetivo geral

- O objetivo principal é fotossensibilizar o TiO_2 com um heteropoliácido e aplicar na degradação do dimetil sulfeto (DMS) em fase gasosa.

1.1.2 - Objetivos específicos

- Verificar a atividade do TiO_2 com HPA frente à irradiação ultravioleta e visível.
- Analisar a ocorrência de degradação total ou parcial do DMS utilizando diferentes sistemas.
- Observar a formação de intermediários da degradação do DMS e entender os mecanismos de degradação envolvidos neste processo.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Fotocatálise heterogênea e a utilização de TiO_2

Os processos oxidativos avançados (POA) têm se mostrado bastante eficientes na oxidação de uma variedade de compostos em fase gasosa. (Pascholino *et al*, 2006). Os POAs baseiam-se principalmente na geração de um radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que é uma espécie altamente oxidante, capaz de converter contaminantes do ambiente em espécies inócuas. O $\bullet\text{OH}$ pode ser gerado por processos fotoquímicos ou não-fotoquímicos.

A fotocatalise heterogênea é uma classe dos POA que vem chamando a atenção de pesquisadores na última década. Esta tecnologia utiliza radiação ultravioleta (UV) ou visível e um catalisador semiconductor, geralmente dióxido de

titânio (TiO_2), e tem alto potencial de aplicação na oxidação de contaminantes, inclusive na purificação de ar de interiores e remediação de águas subterrâneas. (Pascholino *et al*, 2006).

Vários catalisadores podem ser utilizados como semicondutores nos processos fotocatalíticos, porém, o mais utilizado é o TiO_2 , devido ao seu potencial de aplicação na destruição de poluentes e algumas outras já citadas anteriormente (Canela, 1999).

Quando o TiO_2 é irradiado por radiação UV com energia igual ou superior ao seu “band-gap” (3,2 eV), o par elétron/lacuna (e^-/h^+) é gerado na superfície da partícula e, como consequência, esta lacuna pode oxidar água adsorvida no catalisador formando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos (Kondo *et al*, 2003).

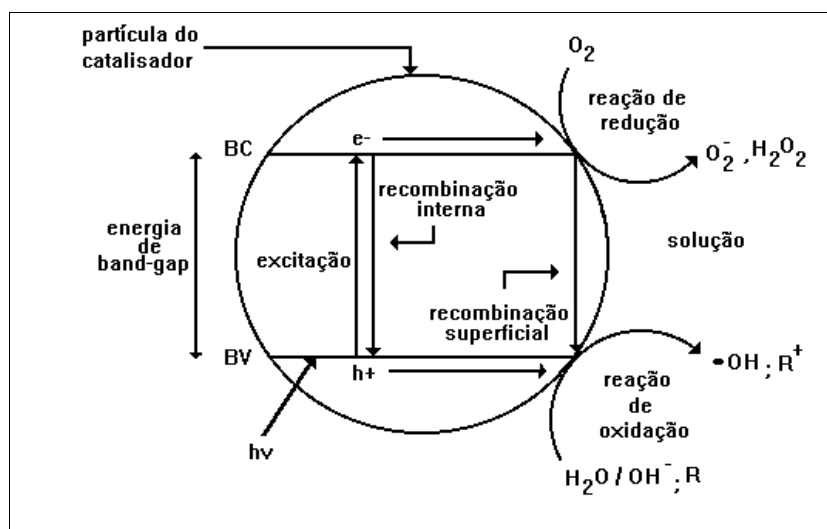


Figura 1: Representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor.

Uma limitação do TiO_2 é a baixa absorção na região do visível, a qual pode tornar o processo oneroso, pois sua ativação depende de irradiação UV com comprimento de onda de aproximadamente 387 nm. (Fox e Dulay, 1993; Hoffmann *et al.*, 1995). Nos últimos anos, boa parte das investigações está centrada em aumentar a capacidade do aproveitamento da energia solar pelo semicondutor.

2.2 - Fotossensibilização do TiO₂ para aplicação em fotocatalise heterogênea em fase gasosa utilizando radiação visível

Aplicações da fotocatalise heterogênea em fase gasosa ganharam muito destaque devido à sua facilidade de reação e eficiência de destruição dos poluentes. Dentre as vantagens de utilizar os processos fotocatalíticos em fase gasosa podemos destacar: (a) o espalhamento das moléculas ocorre muito mais rápido em fase gasosa; (b) os seqüestradores de radicais hidroxila, presentes na fase líquida, não atrapalham a eficiência do processo; (c) não existe quantidade de água suficiente para absorver os fótons irradiados no catalisador; (d) o oxigênio presente funciona como seqüestrador de elétrons ajudando a manter o par e-/h+ e aumentando a velocidade das reações; e (e) há possibilidade de reutilização do catalisador. Apesar disso, este processo apresenta algumas dificuldades e problemas. A atividade fotocatalítica por longos períodos, por exemplo, é um fator desejável dentro de qualquer processo. No entanto, a literatura registra que para diversos compostos ocorre a desativação do catalisador TiO₂. Isso pode ocorrer devido à deposição dos produtos de degradação não voláteis do composto alvo no catalisador ou até deposição do próprio alvo se o mesmo não for degradado totalmente. Sendo assim, algumas alternativas são investigadas para obter um maior tempo de atividade fotocatalítica, como lavagem do catalisador e aumento de área específica. (Alberici *et al*, 2001). Mesmo com estas limitações, as perspectivas de utilização comercial da fotocatalise heterogênea estão muito mais centradas na aplicação em fase gasosa do que em fase aquosa, devido aos pontos mostrados acima. No entanto, mesmo em fase gasosa, a pouca atividade do TiO₂ com irradiação na região do visível ainda é um limitante nestas aplicações.

A fim de diminuir a energia de “band-gap” do TiO₂ para aumentar a atividade do mesmo na região do visível, estudos têm sido realizados no sentido de sintetizar catalisadores dopados com cátions ou ânions (Fan *et al*, 2008) ou fotossensibilizá-los com corantes (Li *et al*, 2008^a; Nogueira *et al*, 2004).

Wang e colaboradores (2009) estudaram a dopagem do TiO_2 com carbono orgânico e prata nos sistemas C- TiO_2 e Ag/C- TiO_2 para obter não só atividade fotocatalítica com luz visível, como a fácil separação do catalisador do meio reacional. O estudo foi avaliado através da degradação de azul de metileno sob irradiação visível e comparado com a atividade do TiO_2 P25 (semicondutor comercial da Degussa e que possui atividade já estabelecida por diversas pesquisas). Os resultados mostraram que o C- TiO_2 e Ag/C- TiO_2 têm melhor atividade sob luz visível, segundo o autor, devido à injeção de elétrons na banda de condução e inibição da recombinação do par elétron-lacuna.

Um tipo de corante estudado para sensibilização do TiO_2 é o N3 [cis-isotiocianato bis(2,2-bipiridil-4,4dicarboxilato)RuII], que é utilizado em filmes nanocristalinos de TiO_2 empregado em células solares para transformar luz solar em eletricidade. (Nogueira *et al.*, 2004).

Li e colaboradores (2008)^a utilizaram TiO_2 sensibilizado com isocianato de fluoresceína em microesferas de poliestireno para degradação de violeta genciana e obtiveram resultados positivos utilizando radiação visível.

Além destes, o TiO_2 tem sido impregnado também em peneiras moleculares mesoporosas dopadas com metais como Cr, Ce, Mo, entre outros, para aumentar a absorção na região do visível (Laha *et al.*, 2001; Portela *et al.*, 2008). Fan e colaboradores (2008) utilizaram nitrogênio e tungstênio na dopagem do TiO_2 cuja atividade fotocatalítica foi superior ao TiO_2 P25, tanto com luz visível quanto UV.

Li e colaboradores (2008)^b também estudaram a dopagem do TiO_2 com nitrogênio e tungstênio para degradação de fenol sob irradiação visível e os resultados foram melhores do que utilizando TiO_2 P25. Os autores propuseram um mecanismo para o efeito da dopagem demonstrado na figura 2. Neste caso, os autores discutem que o W e o N são responsáveis pela diminuição do band gap de 3,2 eV para 2,9 eV e, além disso, o W (VI) funciona como um trapeador de elétrons na banda de condução, evitando a recombinação do par elétrons/lacuna.

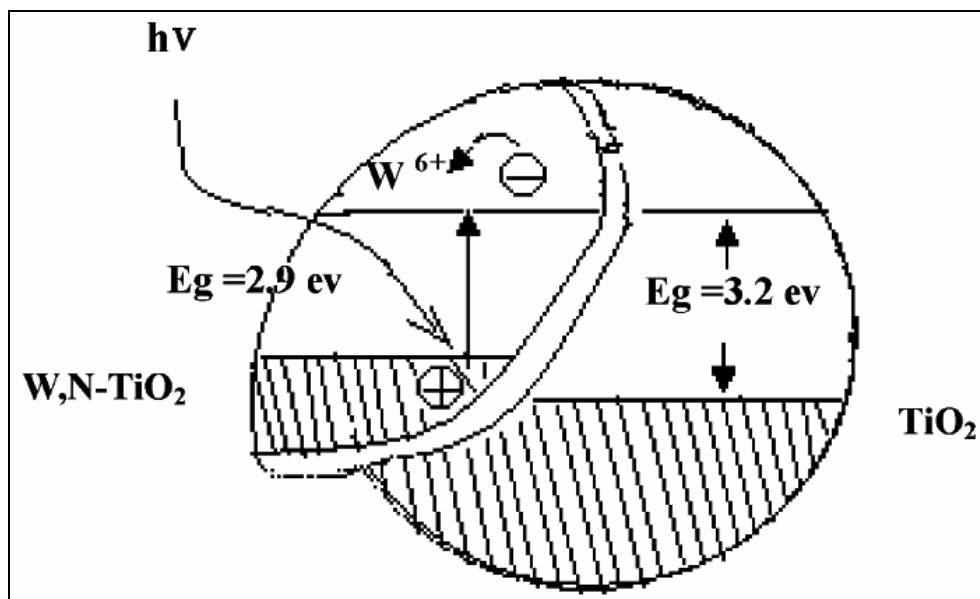


Figura 2: Diagrama do mecanismo proposto por Li e colaboradores (2008)^b para fotodegradação de fenol utilizando TiO_2 dopado com nitrogênio e tungstênio

Outro tipo de dopagem de TiO_2 com compostos inorgânicos é a realizada com heteropoliácidos (HPA), como citado anteriormente (Huang *et al*, 2006). Embora alguns trabalhos falem da dopagem para diminuir o “band gap” do catalisador, a maioria dos estudos foram realizados utilizando luz UV.

2.2.1 - Fotossensibilização do TiO_2 com HPA

Os heteropoliácidos (HPAs), compostos pertencentes à classe dos poliometalatos (Pope e Müller, 2001) têm se mostrado uma grande revelação em catálise devido à sua eficiência em vários tipos de reações. Além disso, estes compostos possuem alta solubilidade em água e em solventes orgânicos oxigenados; são ácidos muito fortes; e compostos altamente oxidantes, que podem envolver mais de um elétron no processo, sendo que tanto o heteroátomo quanto os metais influenciam o potencial de oxi-redução do composto. Também são compostos atrativos do ponto de vista econômico e ambiental (Okuhara *et al*, 1996).

Os HPAs são preparados a partir do sal dos elementos envolvidos e os mais estudados e utilizados em catálise possuem a estrutura de Keggin, cuja unidade básica de construção é um octaedro formado por um metal cercado por seis oxigênios (MO_6); três desses octaedros se juntam de modo que cada um divide uma face com os outros dois, formando a estrutura secundária M_3O_{10} (Figura 3).

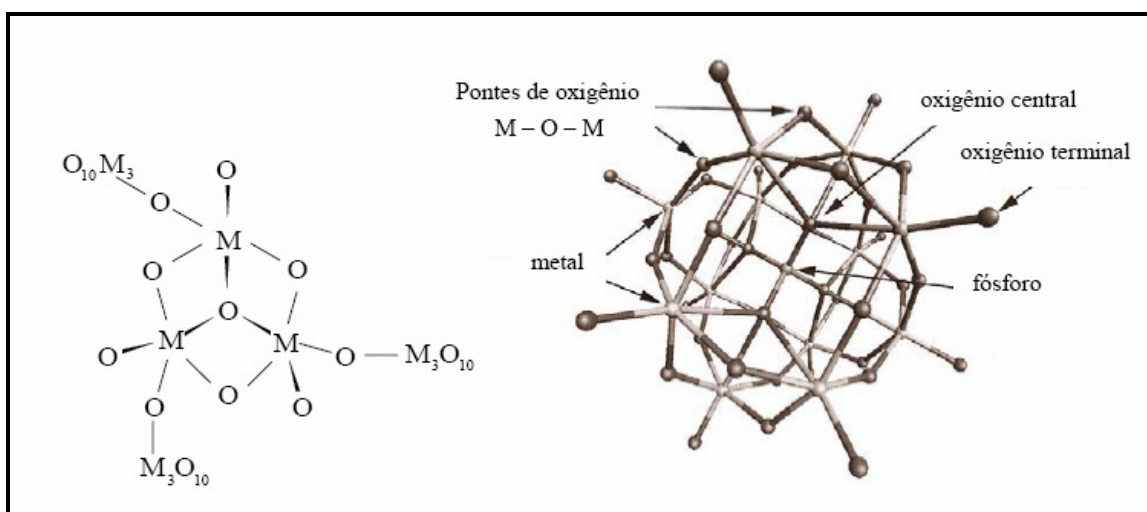


Figura 3: Estrutura de Keggin dos heteropoliácidos

A fórmula geral para HPAs com estrutura de Keggin é $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$, onde X geralmente é P^{5+} ou Si^{4+} e o M é o íon metálico que pode ser W^{6+} , Mo^{6+} , V^{5+} , entre outros. Tanto os compostos na forma protônica quanto na forma de sais de vários cátions (Cs, NH_4 , K e outros) têm sido empregados em processos sintéticos tanto em nível laboratorial quanto em processos industriais. (Misono *et al*, 2000).

Os HPAs têm sido testados para dopar o TiO_2 , com o objetivo de diminuir a velocidade da recombinação do par elétron/lacuna, devido à presença de orbitais *d* vazios que funcionam como bons receptores de elétrons (Tangestaninejad *et al*, 2008). Tangestaninejad e colaboradores (2008) utilizaram PVMo-TiO_2 para a degradação de poluentes orgânicos como alaranjado de metila e azul de bromotimol sob irradiação visível e observaram que a atividade do TiO_2 aumentou

com a introdução do PVMo em comparação com o TiO_2 puro. Propuseram um mecanismo para a degradação do corante, o qual está mostrado na figura 4.

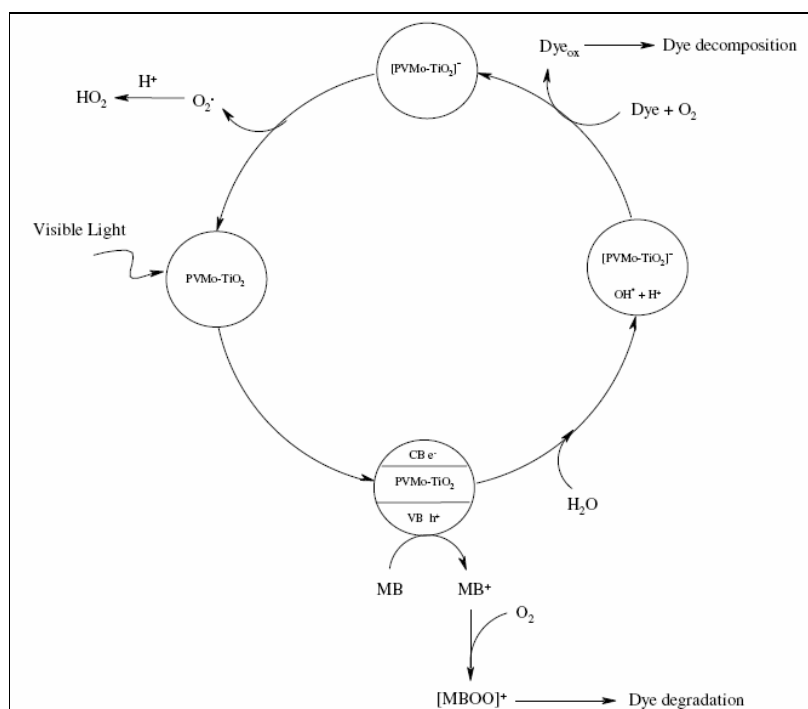


Figura 4: Mecanismo proposto por Tangestaninejad e colaboradores (2008) para fotodegradação de corante na presença de PVMo-TiO₂

A atividade fotocatalítica de HPAs do tipo $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ e $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{-4}$ já foi testada em descontaminação de soluções aquosas contendo alguns pesticidas como lindano, bentazona e fenitrotion. Os resultados mostraram que os pesticidas sofreram degradação efetiva a CO_2 , H_2O e os correspondentes ânions inorgânicos. (Gkika *et al*, 2004).

Patsoura e colaboradores (2007) investigaram a degradação de compostos orgânicos e a simultânea produção de hidrogênio utilizando suspensões aquosas de Pt/TiO_2 iluminada com luz UV-VIS e obtiveram bons resultados de degradação e produção de H_2 .

Yang *et al* (2005) estudaram a degradação de compostos azo (poluentes orgânicos coloridos) em solução aquosa utilizando polioxotungstato combinado com anatásio ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$). Entre os compostos utilizados na degradação,

verificou-se conversão de até 98% para a Rodamina B. Neste trabalho, não está claro se a conversão da Rodamina B ocorre sob luz visível devido à dopagem do HPA ou se o próprio corante funciona como um sensibilizador.

Os HPAs são bastante estáveis até temperaturas de 300-450°C dependendo de sua composição (Melgo, 2004). A inserção de átomos de vanádio diminui a estabilidade do HPA (Passoni, 1998), aumentando a reatividade destes, tanto que estruturas de Keggin contendo somente vanádio não foram observadas (Cavani, 1998). Existem alguns tipos de isomeria de posição da estrutura de Keggin quando o HPA possui dois metais diferentes na sua composição, como por exemplo, $H_6PMo_9V_3O_{40}$. Os átomos de vanádio podem se localizar no mesmo grupo M_3O_{10} ou em grupos diferentes, sendo difícil determinar a posição desses átomos na estrutura do HPA (Cavani, 1998).

Devido às suas propriedades físico-químicas e outros fatores, o HPA vem sendo utilizado em uma grande variedade de reações como catalisadores ou co-catalisadores, oferecendo processos eficientes, menos corrosivos e “limpos” (Misono, 1987).

Nos processos de oxidação Waker, os HPAs têm se mostrado eficientes como co-catalisadores. Um sistema já testado desenvolvido pela Catalytica para oxidação do etileno utiliza $PdCl_2-[PMo_{10}V_2O_{40}]^{5-}$ (Grate *et al.* 1994 apud Kozhevnikov, 1998)

Marci *et al* (2009) utilizaram $H_3PW_{12}O_{40}$ acoplado ao TiO_2 para degradação do 2-propanol e obtiveram bons resultados utilizando irradiação UV, já que o HPA utilizado é incolor.

Normalmente, heteropoliácidos contendo somente tungstênio não absorvem na região do visível e por isso não apresentam coloração. No entanto, este elemento aumenta a atividade do TiO_2 porque diminui a velocidade da recombinação do par elétron-lacuna sob radiação ultra-violeta. Com acréscimo de átomos de vanádio na estrutura do HPA, o composto fica com cor amarelada, logo, além de auxiliar na atividade do TiO_2 , ele absorve na região do visível, podendo ser utilizado para degradar compostos não coloridos.

Neste trabalho, propõe-se a utilização de um HPA composto de vanádio e tungstênio, o qual apresenta coloração amarela e ainda não foi utilizado para processos de sensibilização do TiO_2 . Os HPAs encontrados na literatura geralmente utilizam molibdênio ao invés do tungstênio, como citado acima, e irradiação ultravioleta.

2.3 – Compostos orgânicos sulfurados

Em estudos de novos fotocatalisadores para destruição de compostos em fase gasosa, utilizam-se compostos modelo, dos quais o mais comum é o tricloroetileno. No entanto, muitos estudos já mostraram que a eficiência fotocatalítica pode variar em função do composto alvo. Sendo assim, pesquisas com compostos mais complexos podem ampliar as aplicações da fotocatalise heterogênea, motivo pelo qual tem-se trabalhado com compostos contendo enxofre.

Os compostos contendo enxofre podem ser gerados em uma série de processos, por vias naturais ou antrópicas. Um exemplo, são as atividades industriais vinculadas ao beneficiamento de alimentos, mais especificamente em fábricas de subprodutos de processamento de aves, que caracterizam-se pela emissão e dispersão no ambiente de uma variedade de compostos sulfurados voláteis, como gás sulfídrico (H_2S), dimetil sulfeto (DMS, Me_2S), dimetil dissulfeto (DMDS, Me_2S_2), dimetil trissulfeto (DMTS, Me_2S_3), metanotiol (MeSH) e dissulfeto de carbono (CS_2), os quais, dependendo da concentração, podem apresentar elevada toxicidade ao meio ambiente. (Rappert e Müller, 2005; Wright *et al*, 1993)

Esses compostos são produzidos por degradação biológica ou por decomposição térmica. Pelo fato desses sulfurados possuírem um baixo limiar de odor (concentração mínima detectável pelo olfato humano), a ocorrência dessas substâncias em emissões industriais pode causar sérios problemas de odores para essas empresas e sua vizinhança, além de problemas de corrosão. Os compostos de enxofre reduzido também podem ocorrer naturalmente no ambiente, como resultado da degradação microbológica de matéria orgânica contendo

sulfatos, sob condições anaeróbias, e como resultado da decomposição bacteriológica de proteínas. O acúmulo desses e de outros poluentes demonstram uma ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica a geração de resíduos (Alberici, 1994). A biodegradação de compostos odoríferos muitas vezes é ineficiente, devido ao fato dos microrganismos consumirem preferencialmente algumas substâncias, deixando que outras passem pelo processo sem serem degradadas. (Zhang *et al*, 1991).

Os métodos tradicionais utilizados para tratamento de atmosferas contaminadas podem somente transferir o poluente de fase, como na adsorção em carvão ativado, cuja remoção é de até 95% e o custo é baixo. Existem também os processos que destroem o poluente por incineração, cujo custo é bastante alto, e o tratamento biológico, que é o mais utilizado, mas nem sempre é eficiente. Logo, os processos químicos de tratamento procuram de maneira geral uma alternativa que permita a completa mineralização do contaminante com baixo custo. Por isso, nos últimos anos têm merecido destaque os processos oxidativos avançados. Portanto, estes processos têm sido estudados para aplicação na descontaminação de atmosferas contaminadas com compostos contendo enxofre. Sendo assim, este trabalho utilizará como composto alvo o dimetil sulfeto (DMS) para os estudos em fotocatalise heterogênea.

3 - METODOLOGIA

3.1 - Preparação do reator

Primeiramente, foi preparada uma suspensão de TiO_2 1% p/v com 100 mL de água destilada e 1 g de dióxido de titânio P-25 da Degussa. Em seguida, o pH da solução foi ajustado para 3 com ácido nítrico concentrado (Synth).

A suspensão foi impregnada em um tubo de vidro com 22 cm comprimento e 4 cm de diâmetro através de uma pipeta e rolagem manual. O tubo foi colocado em estufa para secagem a 100°C. Este procedimento foi repetido três vezes e o tubo reservado.

Em seguida, foi preparada uma solução aquosa de 1% de um heteropoliácido a base de P, W e V sintetizado pelo grupo do professor Luis César Passoni do LCQUI – UENF. Esta solução foi impregnada sobre o TiO_2 já contido no tubo de vidro (figura 5) e também diretamente sobre o vidro.



Figura 5: Tubo de vidro impregnado com TiO_2 /HPA

O tubo de vidro com o catalisador foi colocado dentro de um reator tubular de PVC (cloreto de polivinila) cujas tampas possuem um orifício para uma lâmpada de 10 W e outros dois menores para entrada e saída de gás. As dimensões do reator são: largura=32 cm, diâmetro externo=5,8 cm e diâmetro interno=4,9 cm (figura 6).



Figura 6: Reator tubular de PVC com o tubo de vidro com catalisador

3.2 - Caracterização do heteropoliácido

A caracterização do HPA utilizado nos testes foi realizada para confirmar a composição esperada a partir da síntese feita pelo grupo de pesquisa do Prof. Luis César Passoni do LCQUI – UENF.

Para a preparação de 10g do HPA foi utilizado 0,27g de ácido fosfórico (H_3PO_4), 1,27g do sal vanadato de sódio monohidratado ($\text{NaVO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) e 12,6g do sal tungstato de sódio diidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). As quantidades utilizadas foram baseadas em quantidades estequiométricas com o vanadato de sódio em 20% de excesso. Em um becker de 250 mL foram adicionados 100 mL de água, o ácido fosfórico e o tungstato de sódio, em outro becker foram adicionados 100mL de água e o vanadato de sódio. Após a completa solubilização, as duas soluções foram misturadas e acidificadas até pH 2 com H_2SO_4 e aquecidas a 70°C durante 1 hora e depois resfriadas até a temperatura ambiente. O HPA foi extraído em funil de separação com 100 mL de éter etílico e adição simultânea de cerca de 15 mL de ácido sulfúrico concentrado gota a gota. A solução de HPA em fase etérea obtida foi acrescentada cerca de 30 mL de água deionizada. O éter etílico foi então evaporado, e a solução aquosa resultante foi deixada em repouso para cristalização do HPA.

A fórmula esperada para o heteropoliácido sintetizado é $\text{H}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, porém, há resultados conflitantes quanto à composição metálica que serão discutidos posteriormente.

3.2.1 - Espectros na região do UV-VIS

Para obtenção dos espectros eletrônicos foram utilizadas placas de vidro do tipo lâmina de microscópio (25,4 x 76,2 mm) cortadas em pedaços, para que pudessem ser analisadas no espectrofotômetro. As placas foram lavadas com detergente após o corte e secas em estufa. Em seguida, as placas foram imersas na suspensão de titânio e colocadas na estufa para secagem (100°C). Esse procedimento foi repetido três vezes e parte das placas reservadas para o teste.

A outra parte das placas, já com o TiO_2 , foi utilizada para adição de HPA. Com a placa sobre um béquer foi colocada a solução do HPA de um dos lados e estas foram levadas a estufa para secagem. O mesmo procedimento foi feito do outro lado da placa. Foi feita uma varredura da absorção das placas de 380 a

200 nm, utilizando também uma placa sem catalisador para confirmar que o tipo de vidro utilizado não absorve irradiação visível.

3.2.2 - Difractometria de Raios-X de monocristal

A difração de raios-X de monocristal é uma ferramenta importante na obtenção de informações sobre a estrutura cristalina de um material e, portanto, do conhecimento da estrutura obtida durante a síntese.

Esta análise foi feita a partir do corte de um monocristal do HPA sintetizado no LCQUI (0,6 x 0,6 x 0,6 mm). A análise por difração de raios-X foi realizada pelo Dr. Lorenzo C. Viscentin (IQ-UFRJ), sendo os dados coletados a temperatura ambiente em um difratômetro Enraf-Nonious CAD4 alocado no Departamento de Física da UFF. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos e refinados usando os programas CAD-4 Express e PLANTON.

3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura é útil para avaliar a estrutura superficial dos filmes de catalisador que foram testados no reator fotocatalítico. Para esta análise também foram utilizadas placas de vidro do tipo lâmina de microscópio impregnadas somente com TiO_2 e HPA.

O filme preparado foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS EVO 40 XVP acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDS) IXRF MICROANALISYS, com o qual foi estimada a distribuição dos elementos na superfície.

3.2.4 - Análise elementar - ICP

Para quantificar os metais presentes no HPA (P, W e V) foi feita uma solução com concentração de 10 ppm deste composto.

Uma curva de calibração com os sais dos metais W e V foi preparada para comparar com a quantidade do metal presente no HPA. Para análise do vanádio

foi utilizado o $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) em soluções aquosas com concentrações 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 ppm. Para análise do tungstênio foi utilizado o sal $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) em soluções aquosas com concentrações 7,8; 10,4; 13,0; 15,6; 18,2 ppm.

Para a análise, utilizou-se o ICP-AES Liberty Series 2, Varian (alocado no LCA-UENF).

3.3 - Teste fotocatalítico e acompanhamento da degradação do composto alvo

O reator foi conectado a uma entrada de ar alimentada por uma mistura de dois gases. A mistura consiste de ar sintético ($\text{O}_2 = 20 \pm 0,5\%$ e $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$ – White Martins), que passou por um saturador contendo água destilada (à temperatura ambiente) para aumentar a umidade do ar, e dimetil sulfeto ($\text{CH}_3\text{SCH}_3/\text{N}_2$, 500 ppm – White Martins). A figura 7 demonstra a montagem do sistema utilizado.

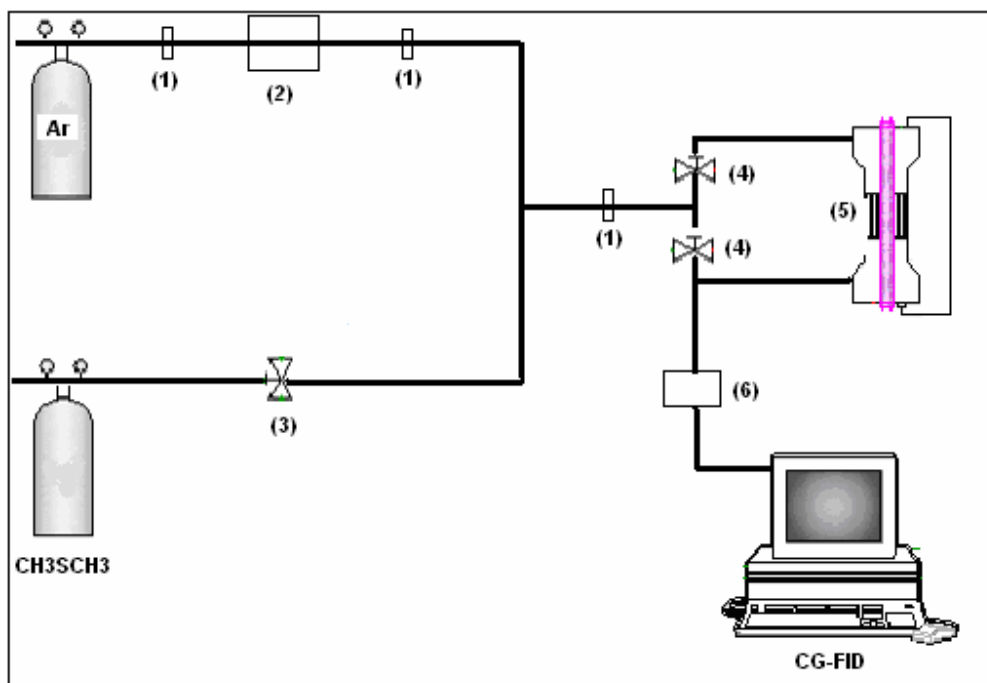


Figura 7: Arranjo experimental utilizado nos testes fotocatalíticos: (1) rotâmetro; (2) saturador contendo água destilada; (3) válvula milimétrica; (4) válvula de bypass; (5) fotorreator; (6) válvula de injeção de 6 vias termostatzada.

A mistura de gás (ar + DMS) passou pelo reator em ausência de luz para o processo de adsorção. Após o equilíbrio, quando a concentração de entrada se igualou à de saída, a luz UV (luz negra) ou VIS (luz do dia) foi acesa. A saída de gás do reator estava ligada a um cromatógrafo a gás, acoplado a um detector de ionização em chama (CG-DIC Shimadzu 17A), com injeção automática do gás. A análise foi feita em intervalos de 8 minutos. As condições cromatográficas foram:

- Temperatura do injetor: 200 °C
- Temperatura do detector: 230 °C
- Gás de arraste: He
- Coluna: J&W BD-1 capilar de sílica fundida (30m x 0.25 mm x 0,25 µm)
- Injeção em modo “split” na razão: 1:10
- Programação de temperatura: 85°C (1min) → (5°C.min⁻¹) → 150°C (1min)
- Tempo de retenção do DMS: 2,25 min

3.4 - Análise de SO₂

Além da medida da concentração de DMS, foi realizado um teste para verificar a formação de SO₂ como intermediário da degradação de DMS. Porém, este só pode ser realizado para o sistema TiO₂/HPA/VIS devido à algumas dificuldades na repetição de alguns experimentos.

O SO₂ pode ser removido da atmosfera e concentrado em uma solução fixadora de tetracloromercurato de sódio 0,1 mol.L⁻¹, formando o dissulfitomercurato, que não é volátil. A determinação posterior é baseada na coloração da solução após a adição da mistura cloridrato de p-rosanilina 0,04% e formaldeído 0,2%, a qual é medida através de um espectrofotômetro UV-VIS da Shimadzu (UV-1601 PC). Esta metodologia foi baseada em um trabalho realizado por West e Gaeke (1956).

Primeiramente foi feita uma curva de calibração com soluções padrão de bissulfito de sódio e analisadas com o método da p-rosanilina. Na figura 8 pode ser vista a curva de calibração obtida para este método.

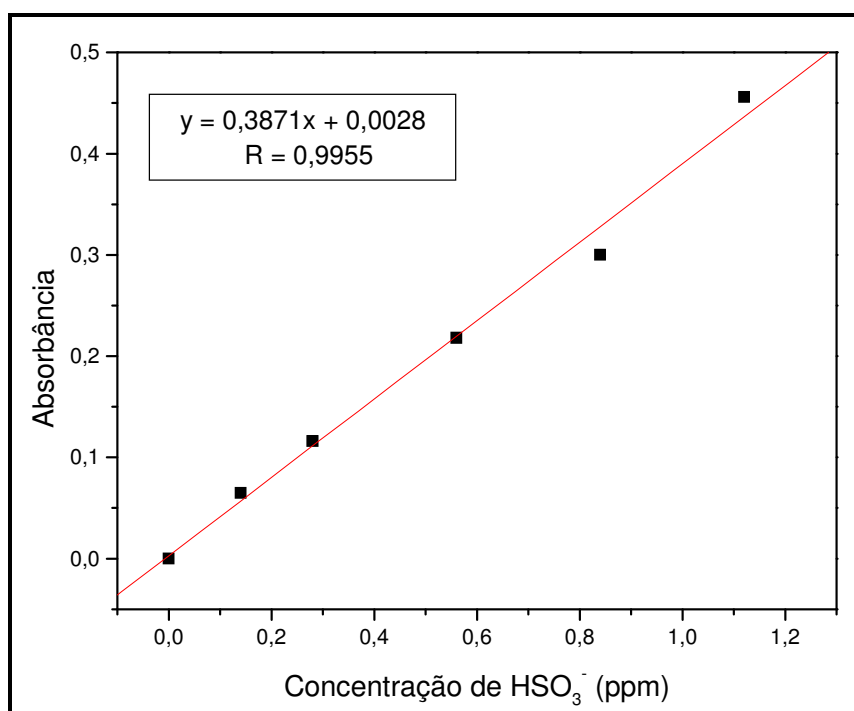


Figura 8: Curva de calibração do HSO_3^-

Para a análise de SO_2 no experimento de fotocatalise, foi conectada a saída de gás do reator a um vidro lavador com ponta de vidro poroso contendo 80 mL da solução de tetracloromercurato e borbulhado durante 10 min. Após o borbulhamento, foi adicionado o formaldeído e a p-rosanilina e a solução foi analisada no espectrofotômetro. A concentração na atmosfera de saída do reator foi relacionada à curva de calibração, ao tempo de amostragem do gás e ao fluxo do gás de arraste.

3.5 - Análise de SO_4^{2-}

Após os experimentos utilizando TiO_2/HPA irradiados com luz UV ou VIS, o tubo de vidro foi lavado para análise de íons sulfato que pudessem ficar adsorvidos na superfície do catalisador.

Os íons sulfato podem ser analisados em solução através da precipitação com cloreto de bário em meio acético, utilizando espectrofotômetro UV-VIS da

Shimadzu (UV-1601 PC). A metodologia é baseada no princípio da turbidimetria. (*Standard Methods*, 1998)

Primeiramente foi feita uma curva de calibração com soluções padrão de sulfato de sódio, que pode ser observada na figura 9.

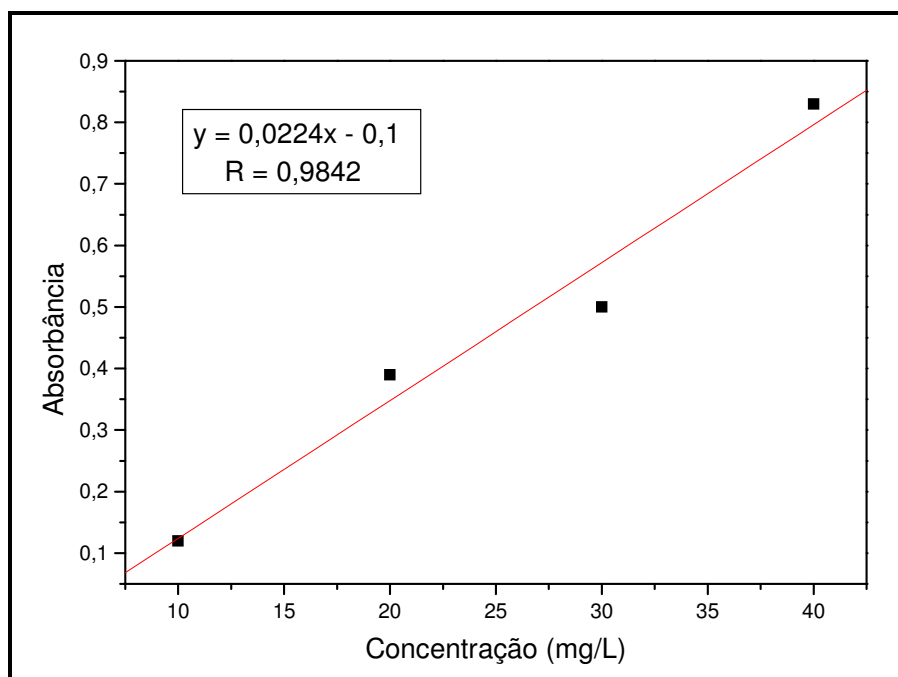


Figura 9: Curva de calibração do SO_4^{2-}

Para análise de sulfato, o tubo de vidro que continha o catalisador, após os experimentos de fotocatalise, foi lavado com 200 mL de água destilada, analisado como descrito acima e comparado à curva de calibração. Esta análise foi realizada mais com o intuito de identificar a presença de sulfato e realizar comparações relativas de um experimento e outro quanto à produção de íons sulfato.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do heteropoliácido

4.1.1. Espectros eletrônicos do HPA

Estas análises foram realizadas para verificar a região de absorção do HPA no espectro eletromagnético. Os resultados desta análise (Figura 10) mostraram que o filme no qual se utiliza HPA acoplado ao TiO_2 realmente absorve na região do visível, confirmando que este pode ser empregado para testes fotocatalíticos e avaliada a ativação do TiO_2 utilizando radiação em comprimentos de onda maiores. Neste caso, observa-se uma banda de absorção a partir de 500 nm, sendo que a faixa de 500 a 450 nm pertence à cor azul e de 450 a 400 nm pertence à cor violeta. Estas cores são complementares ao amarelo (cor do HPA). Sobre o vidro puro pode-se afirmar que este não absorve em nenhum comprimento de onda demonstrado no gráfico da figura 10 e, portanto, não causa interferência nos testes.

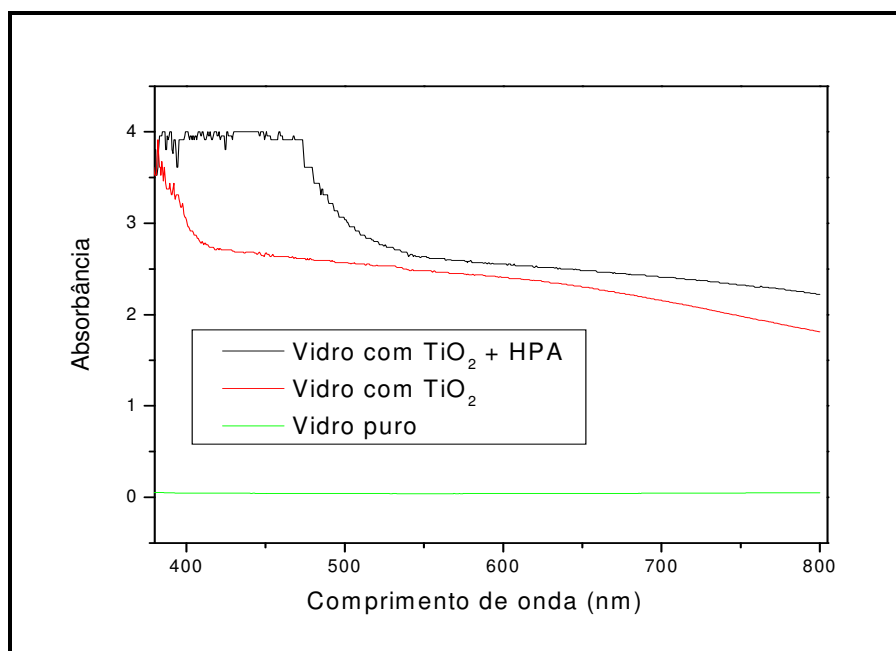


Figura 10: Espectrograma de análise UV das amostras

4.1.2. Difractometria de Raios-X de mono cristal

O resultado de difratometria de Raios-X interpretado pelo cristalógrafo demonstrou um arranjo de metais diferente do que se esperava em relação ao heteropoliácido sintetizado no LCQUI. Porém, a estrutura do HPA proposta possui a estrutura de Keggin e os metais vanádio e tungstênio (Figura 11).

O heteroátomo central é um átomo de vanádio e não de fósforo como se esperava, e os outros metais são todos tungstênio. Avaliando esta estrutura observa-se que ainda seria necessário refinar estes resultados, pois o W possui número de coordenação 7 e o número de oxigênios é 58, e não 40 como seria esperado. De acordo com a literatura, este composto ainda não foi identificado, tendo apenas uma estrutura muito parecida, o $\text{VMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Ji *et al*, 2009)

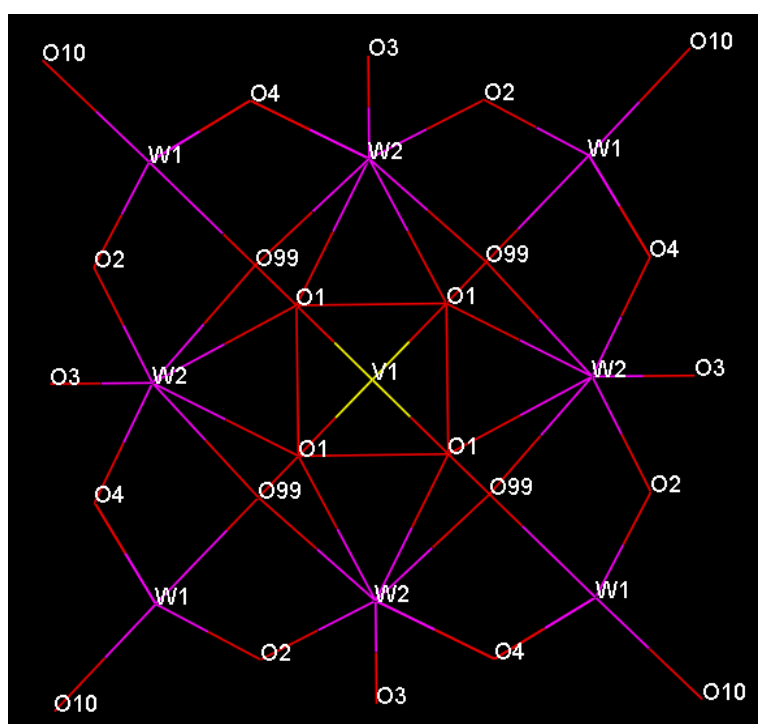


Figura 11: Parte da estrutura de raios-X do heteropoliácido

4.1.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

O resultado do MEV demonstrou que o filme contendo TiO_2 e HPA é bem homogêneo, apesar das rachaduras (Figura 12). Este é um aspecto desejável para o processo fotocatalítico, já que a reação do composto alvo com o catalisador ocorrerá de maneira igual ao longo do reator. Além disso, um filme homogêneo garante maior reprodutibilidade dos resultados em experimentos diferentes.

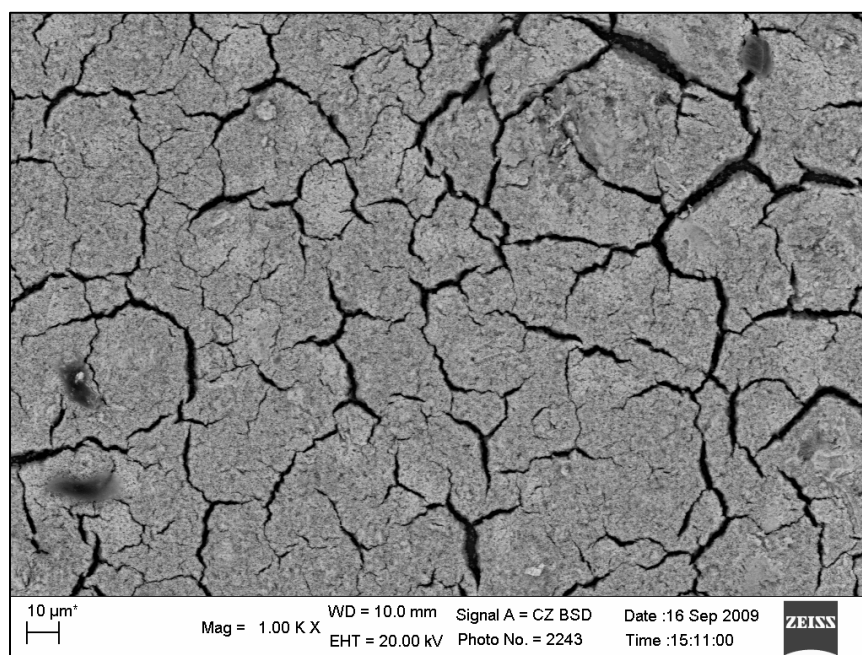


Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura do filme contendo TiO_2 e HPA

Para os resultados do EDS, observou-se uma boa dispersão dos metais no filme que não apresentou aglomeração de nenhum componente (Figura 13). No caso do fósforo, não se esperava encontrá-lo, uma vez que os resultados de raios-x não identificaram o fósforo. Sendo assim é necessária uma melhor investigação para verificar se o fósforo encontrado nesta análise na verdade não é outro metal que emite na mesma região do fósforo ou estava presente no substrato (vidro). Esta possibilidade faz mais sentido, quando analisamos o resultado obtido no gráfico da Figura 14, pois há uma certa dificuldade em diferenciar o fósforo dos demais metais, o que pode ter levado a uma avaliação errônea da análise deste

composto. Porém, ainda é necessário realizar um número maior de caracterizações para realmente inferir sobre a presença ou não de fósforo.

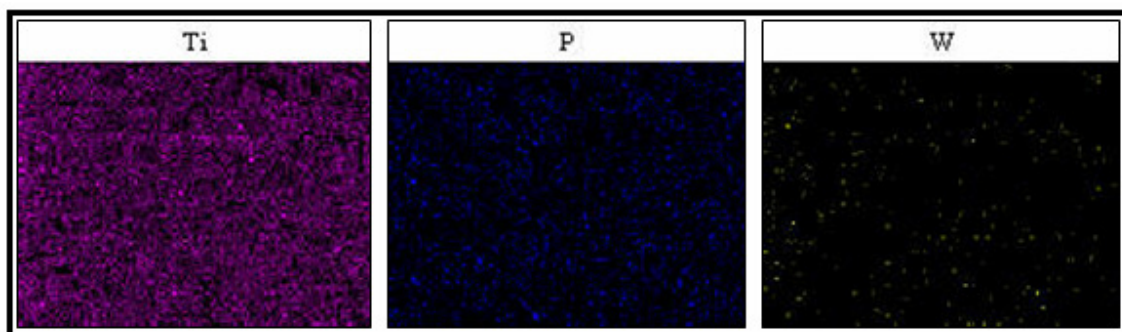


Figura 13: Distribuição de Ti, P e W no filme contendo TiO_2 e HPA

O vanádio não pode ser visualizado, pois absorve na mesma banda do titânio e do oxigênio (Figura 14).

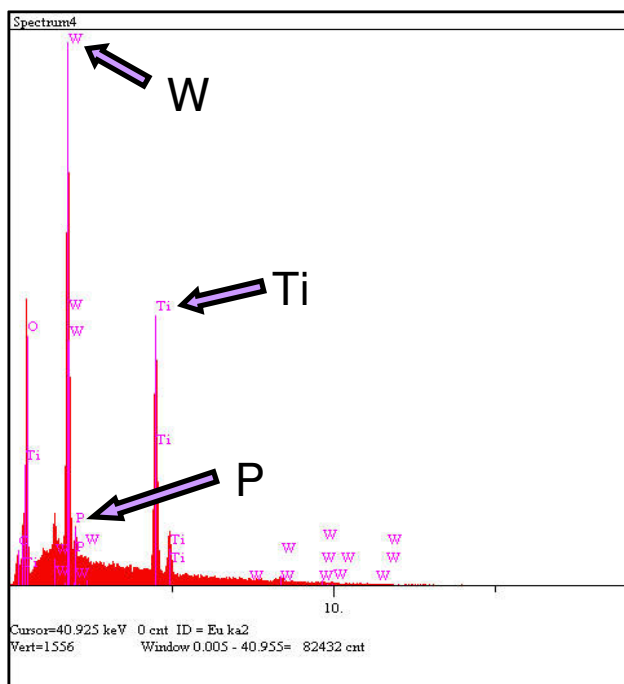


Figura 14: EDS para o filme contendo TiO_2 e HPA

4.1.4 - ICP

De acordo com os resultados da análise de ICP, na amostra do heteropoliácido com concentração de 10 ppm foi encontrado 1,9 ppm de fósforo, 0,55 ppm de vanádio e 9,8 ppm de tungstênio.

Os resultados para os metais vanádio e tungstênio estão bem próximos dos valores esperados, porém, o fósforo apresentou um valor muito mais alto. A presença de fósforo como contaminante do ácido nítrico utilizado nestas análises pode ser uma possível fonte de erro. Neste caso, o valor esperado, considerando o HPA ($H_5PV_2W_{10}O_{40}$) pretendido inicialmente, foi de 0,12 ppm para o P, 0,36 ppm para o V e 7,3 ppm para o W. Sendo assim, mesmo que os valores obtidos experimentalmente estejam com erros positivos, o valor de fósforo ainda não é satisfatório obedecendo esta relação. Enfim, observa-se a necessidade de utilizar outros métodos de caracterização que esclareçam a composição do HPA sintetizado.

4.2. Testes fotocatalíticos com TiO_2 / HPA

Inicialmente é necessário esclarecer que a eficiência dos sistemas fotocatalíticos foi feita através da avaliação da diminuição relativa da área do pico de DMS em comparação ao tempo inicial. A calibração para determinação da concentração utilizada poderia ter sido feita de duas maneiras, sendo que a primeira seria através do controle do fluxo de diluição da mistura gasosa padrão de DMS (503 ppmv, White Martins). No entanto, no momento, o laboratório não possui um controlador de fluxo mássico ou um rotâmetro com alta confiabilidade para poder variar esta concentração. Outra maneira seria ter várias misturas de padrão de calibração, além da mistura que está sendo utilizada nos experimentos, o qual possui um custo elevado. O laboratório está adquirindo estes controladores para que se possa realizar esta calibração e saber a concentração que está sendo estudada com mais precisão. Para ter-se uma idéia da ordem de grandeza desta concentração, conectou-se a mistura padrão de DMS diretamente no CG-DIC e analisou-se a área correspondente a 500 ppmv e com isso fez-se uma estimativa

da concentração inicial dos testes fotocatalíticos. Os resultados mostraram que cada experimento estava se iniciando com aproximadamente 150 ppmv.

Após o final do processo de adsorção, quando a concentração de saída se igualou à de entrada, a luz UV (luz negra) ou VIS (luz branca) foi acesa. Nos experimentos utilizando apenas luz UV e DMS (sem catalisador), observou-se 20% de fotólise do composto alvo. Nos casos em que foi utilizado apenas o HPA e luz visível, na ausência de TiO_2 , não houve nenhuma conversão do DMS. Na presença somente de TiO_2 com luz visível também foi observada uma conversão insignificante. No entanto, quando foi realizada a degradação usando o sistema contendo TiO_2 e luz UV, ocorre uma alta degradação inicial, atingindo 100%, porém uma rápida desativação. Com a adição de HPA neste sistema (TiO_2 /HPA/luz UV), a degradação chegou a 70%, mas também desativou após 9 horas de operação. Os resultados obtidos para o conjunto TiO_2 /HPA/VIS apresentou alta degradação (80-60%) do DMS por um longo período. Após 1100 minutos (~18,3 horas) iniciou-se um processo de desativação total do catalisador.

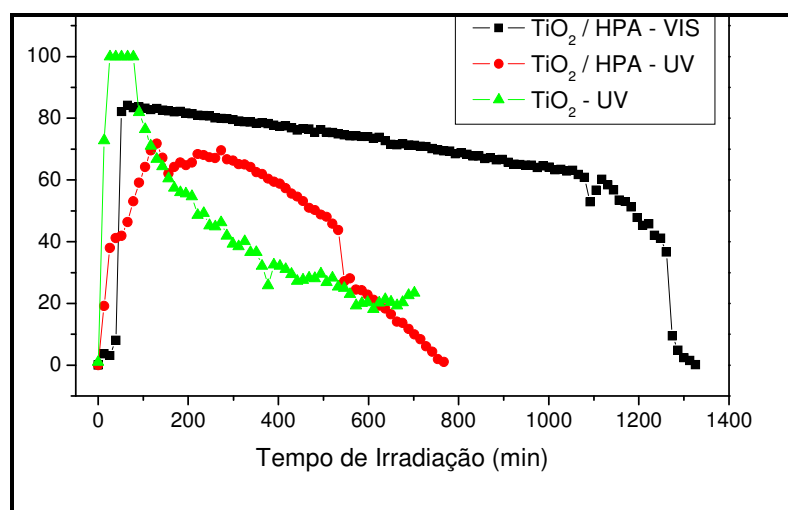


Figura 15: Degradação fotocatalítica de DMS em fase gasosa

Um processo de degradação fotocatalítica em que haja uma alta conversão do composto alvo e por um longo tempo é o que se espera de todo fotocatalisador. Neste caso, melhor ainda quando observamos que o resultado é satisfatório para

o sistema irradiado com luz visível. Porém, avaliar a eficiência do processo focando-se apenas em resultados de conversão pode levar a algumas conclusões equivocadas, principalmente em fase gasosa, onde analisar a mineralização do composto é muito mais difícil do que em fase aquosa. A grande questão normalmente é provar a completa mineralização do composto alvo, através de produtos e subprodutos gerados tanto em fase gasosa, quanto aqueles depositados sobre o catalisador. Sendo assim, neste trabalho iniciou-se as investigações com respeito ao balanço de massa e ao conhecimento dos produtos e intermediários das conversões fotocatalíticas envolvidas. No próximo item são apresentados os resultados preliminares.

4.3. Investigação sobre a conversão do DMS nos experimentos com HPA.

Durante o experimento utilizando $\text{TiO}_2/\text{HPA}/\text{VIS}$, observou-se o aparecimento de um segundo pico no cromatograma após aproximadamente 700 minutos (~11,7 horas) de atividade do catalisador. Acredita-se que o segundo pico é referente a um intermediário da degradação do DMS, porém este não foi identificado.

Como pode ser visualizado nas figuras 16 e 17, o pico referente ao DMS possui tempo de retenção ~2,2 min e o segundo pico do possível intermediário possui tempo de retenção de ~2,8 min.

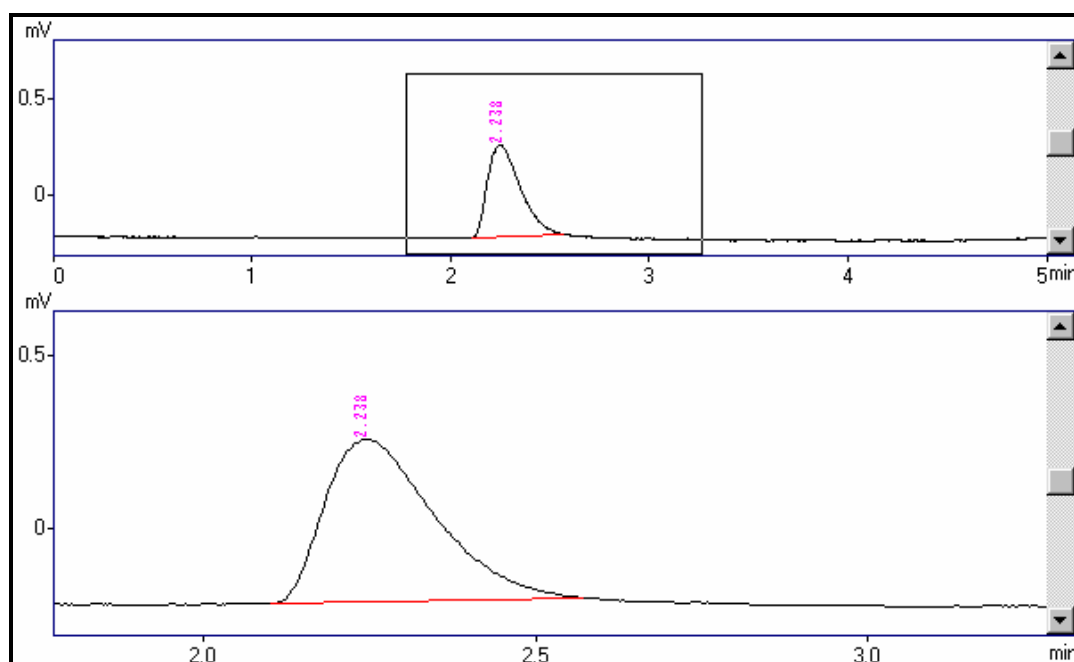


Figura 16: Cromatograma do experimento $\text{TiO}_2/\text{HPA}/\text{VIS}$ antes do aparecimento do segundo pico referente a um intermediário

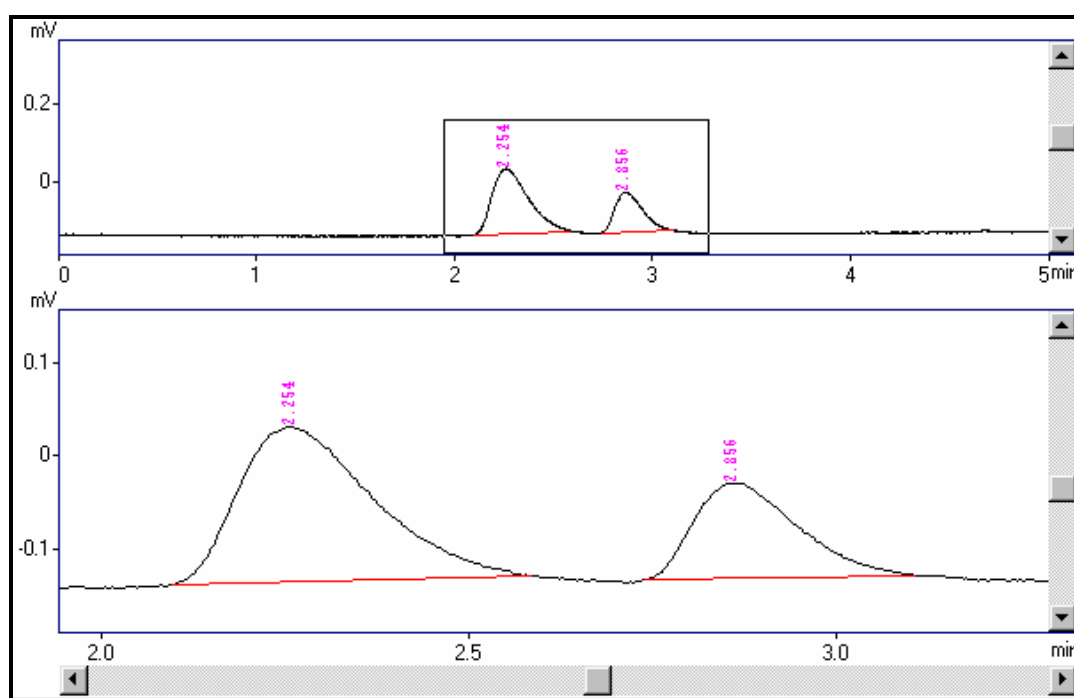


Figura 17: Cromatograma do experimento $\text{TiO}_2/\text{HPA}/\text{VIS}$ com o pico do intermediário

Nos experimentos com TiO_2/UV ou $\text{TiO}_2/\text{HPA}/\text{UV}$ nenhum composto intermediário foi detectado pelo CG-DIC durante os experimentos. A partir desta observação pode-se afirmar que o sistema com luz UV não produz intermediários orgânicos em grande quantidade e está gerando mais intermediários não gasosos (como sulfato – item 4.3.2) que podem contaminar o catalisador, provocando a desativação do sistema mais rapidamente. Este resultado demonstra que no sistema com luz UV utilizando tanto TiO_2 quanto TiO_2/HPA , a degradação é mais completa e o sistema tem maior eficiência para mineralizar o DMS. Quando foi utilizada a luz VIS, houve um tempo maior para que ocorresse a desativação do catalisador, evidenciando uma degradação parcial. No entanto, os resultados obtidos com luz visível são bastante promissores. Na figura 18, observa-se o início do aparecimento do segundo pico no cromatograma e seu aumento com o tempo de irradiação, indicando que o início da desativação ocorre antes de 18 horas como afirmado no item anterior (~11 horas). Deve-se considerar que o tempo de atividade obtido para o tipo de reator utilizado não é considerado negativo diante de muitos outros testes que utilizam a fotocatalise heterogênea em fase gasosa.

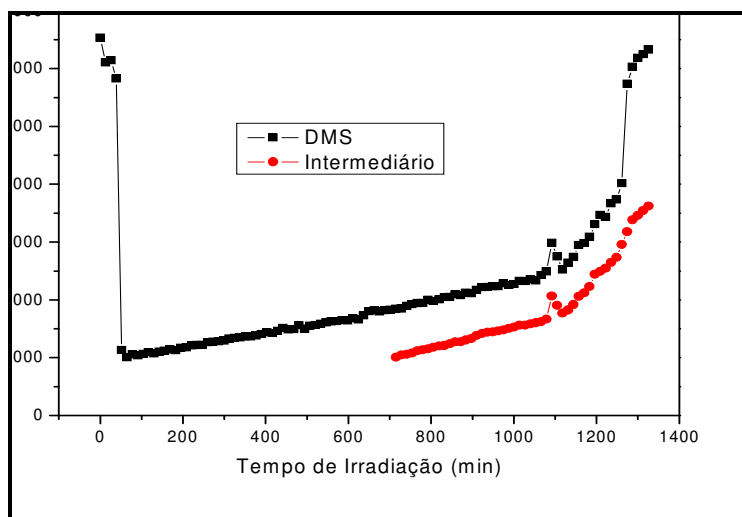


Figura 18: Teste $\text{TiO}_2/\text{HPA}/\text{luz visível}$ considerando as áreas correspondentes ao DMS e ao intermediário observado no cromatograma

Os mecanismos presentes na literatura para explicar a atividade fotocatalítica dos sistemas com HPA/TiO₂ são muito variados e dependem muito das características do HPA envolvido, como seu metal central, seu estado de oxidação, “band gap” de absorção de radiação, entre outros fatores. Quando na ausência do semicondutor, os HPA podem agir como transferidores de elétrons, ou seja, eles podem ser utilizados como carregadores de elétrons enquanto várias reações de óxido-redução estão ocorrendo e sua estrutura permanece intacta. Na presença do semicondutor, eles podem ser utilizados para diminuir a recombinação do par elétron/lacuna e assim aumentar a sua eficiência. Os HPAs também têm sido empregados como aceptores de elétrons em conexão com o TiO₂ fotoexcitado para diminuir a recombinação de cargas, resultando em um aumento da taxa de reação fotocatalítica (Chen *et al.*, 2004).

Neste trabalho ainda não está claro o processo responsável pela atividade fotocatalítica do sistema TiO₂/HPA, pois na ausência do heteropoliácido foi observada uma alta atividade fotocatalítica inicial para degradação do DMS e depois houve perda desta atividade, no caso do sistema irradiado com luz ultravioleta. Este resultado de atividade era esperado, uma vez que o sistema TiO₂/UV já foi estudado anteriormente. Com a adição de HPA, o que se observa é uma perda de atividade, porém com um tempo maior de funcionamento sem desativar. O resultado interessante é a alta atividade, mesmo com a radiação visível, o que atribui ao sistema uma capacidade de absorver energia renovável como a luz solar. Para estudar os mecanismos envolvidos neste processo, deverão ser feitos vários experimentos para entender melhor estes sistemas, pois o HPA usado neste trabalho, de acordo com as caracterizações é inédito e, portanto, não existem estudos na literatura.

4.3.1. Análise de SO₂

A análise de SO₂ foi realizada como citado na parte experimental, através do borbulhamento do gás de saída do reator em uma solução fixadora. Para

calcular a concentração de SO_2 obtida na análise, primeiramente levou-se em consideração a absorvância da solução aplicada na curva de calibração.

$$\begin{aligned} \text{Equação da reta: } A &= 0,3871[\text{HSO}_3^-] + 0,0028 & A_{\text{sol}} &= 0,063 \\ [\text{HSO}_3^-] &= 0,15 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Esta não é a concentração direta de SO_2 na amostra, já que a curva é referente ao bissulfito (HSO_3^-) e não foi considerado o tempo de borbulhamento e a vazão do gás. A concentração calculada foi utilizada para verificar a massa de bissulfito presente nos 80 mL de solução, após coleta de 10 min a uma vazão de 75 mL/min. O resultado obtido foi de 0,013 ppm de SO_2 . Lembrando que o teste foi realizado apenas para o experimento com HPA/ TiO_2 /luz visível e não foi feita em duplicata, devido as dificuldades de amostragem. A presença positiva de SO_2 na fase gasosa deste experimento mostra a degradação incompleta para íons sulfato, o que pode ser a razão para a não desativação do catalisador, que normalmente ocorre pela deposição de íons sulfato em sua superfície.

4.3.2. Análise de SO_4^{2-}

A lavagem do reator foi realizada em todos os experimentos. Para confirmar a presença de SO_4^{2-} adsorvida no catalisador do experimento TiO_2 /HPA/UV, primeiramente levou-se em consideração a absorvância da solução de lavagem aplicada na curva de calibração.

$$\begin{aligned} \text{Equação da reta: } A &= 0,0224 [\text{SO}_4^{2-}] - 0,1 & A_{\text{sol}} &= 0,053 \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 6,83 \text{ mg/L de } \text{SO}_4^{2-} \end{aligned}$$

Considerando que esta concentração foi encontrada em 200mL de solução de lavagem do reator, a massa de sulfato adsorvido no reator foi de 1,246 mg para o experimento HPA/ TiO_2 /UV após 18 horas de irradiação, com uma concentração de aproximadamente 150 ppmv de DMS. O balanço de massas não foi possível

devido às grandes variações do sistema durante o experimento e a necessidade de calibração do DMS (a qual não foi realizada, como explicado acima).

Para o experimento HPA/TiO₂/VIS, a absorvância da água de lavagem do reator deu um valor muito pequeno, sendo considerado desprezível, sendo assim, a concentração de sulfato foi considerada abaixo do limite de quantificação do método (0,2 mg/L).

A partir destas análises, pode-se observar que no sistema utilizando luz UV ocorreu mineralização do composto alvo, com formação de sulfato, que é adsorvido no catalisador, desativando-o mais rapidamente que o sistema com luz visível, no qual a degradação é parcial.

Um resumo dos resultados obtidos para os compostos investigados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Detecção de intermediários e produtos da reação

	TiO ₂ /UV	TiO ₂ /HPA/UV	TiO ₂ /HPA/VIS
Intermediário orgânico - DIC	< LD	< LD	✓
SO ₂	-	-	✓
SO ₄ ²⁻	✓	✓	< LD

5 - CONCLUSÃO

A caracterização do heteropoliácido utilizado neste trabalho mostrou a formação de uma estrutura cristalina e de um filme uniforme sobre a superfície usada como suporte nos estudos de fotocatalise heterogênea. Porém, alguns resultados obtidos ainda são conflitantes e será necessário uma caracterização mais aprofundada para conhecer realmente o tipo de heteropoliácido utilizado.

Os resultados mostraram que o heteropoliácido, quando acoplado ao TiO₂, aumenta a atividade fotocatalítica do mesmo e mantém a atividade por um longo período, principalmente na presença de radiação na região de luz visível.

No entanto, a partir dos testes realizados para alguns intermediários da degradação de DMS, pode-se concluir que o sistema funciona bem tanto com irradiação UV quanto VIS, porém, em aspectos diferentes. A desativação dos sistemas com luz UV se deve à presença de sulfato depositado no catalisador devido a uma mineralização maior do DMS. Nos experimentos com luz visível, ocorreu um maior tempo de atividade devido à degradação parcial e consequente formação de intermediários orgânicos e gasosos que não contaminaram o catalisador. Porém, a degradação, mesmo que parcial, do DMS mostra um potencial do HPA para ativação com luz visível e pode ser otimizado para que tenha maior tempo de atividade.

Enfim, o HPA mostrou-se muito promissor para sensibilizar o TiO_2 utilizando luz visível e os resultados para fase gasosa são inéditos. Porém, estudos mais detalhados devem ser feitos para otimizar a mineralização do composto alvo e evitar a desativação.

BIBLIOGRAFIA

- ALBERICI, R. M. (1994) *Cinética em Destruição de processos catalíticos. Aplicações. Exame de qualificação geral de doutorado*. Unicamp.
- CANELA, M.C. (1999) *Identificação e Destruição Fotocatalítica em Fase Gasosa de Compostos Causadores de Odor em Efluentes. Tese de Doutorado*. Unicamp.
- CAVANI, F. (1998) Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties. *Catal Today* 41, 73-86.
- EVANS, P.; Mantke, S.; Mills, A.; Robinson, A. e Sheel, D.W. (2007) A comparative study of three techniques for determining photocatalytic activity. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 188: 387-391.
- FAN, X.; Chen, X; Zhu, S.; Li, Z.; Yu, T. Ye, J.; Zou, Z. (2008), The structural, physical and photocatalytic properties of the mesoporous Cr-doped TiO₂. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 284: 155–160.
- FOX, M. A.; Dulay, M. T. (1993), Heterogeneous Photocatalysis. *Chem Rev.* v 93, p342-357.
- GKIKI, E.; Kormali, P.; Antonaraki, S.; Dimoticali, D.; Papaconstantinou, E. and Hiskia, A. (2004), Polyoxometallates as effective photocatalysts in water purification from pesticides. *International Journal of Photoenergy*, vol. 06, 227-231.
- GRATE, J. H.; Hamm, D. R.; Mahajan, S. In Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity; Pope, M. T.; Müller, A. Eds.; *Kluwer: Dordrecht*, 1994; p 281.
- Apud KOZHEVNIKOV, I. V. (1998) Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chem. Rev.* 98 (1998) 171-198.
- HOFFMAN, M.R., Martin, S.T., Choi, W. e Bahnemann, D.W. (1995), Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95: 69-96.
- HUANG, D.; Wang, Y. J.; Yang, L. M. and Luo, G. S. (2006) Direct synthesis of mesoporous TiO₂ modified with phosphotungstic acid under template-free condition, *Microporous and Mesoporous Materials* 96, 301.
- JI, H.; Zhu, L.; Liang, D.; Liu, Y.; Cai, L.; Zhang, S.; Liu, S. (2009) Use of a 12-molybdovanadate(V) modified ionic liquid carbon paste electrode as a bifunctional electrochemical sensor, *Electrochimica Acta* 54, 7429–7434.

- KONDO, M. M.; Orlanda, J. F. F.; Ferreira, M. G. A. B.; Grassi, M. T. (2003) Proposição de um reator fotocatalítico para destruição de microorganismos em ambientes interiores. *Química Nova*, vol 26, nº 1.
- KOZHEVNIKOV, I. V. (1998) Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chem. Rev.* 98 (1998) 171-198.
- LAHA, C.S., Mukherjee, P., Saincar, R.S. and Kumar, R. (2001), Cerium containing MCM-41 materials and their acidic and redox catalytic properties. *Journal of catalysis* v.207, 213-223.
- LI, J.; Xu, J.; Dai, W.; Li, H.; Fan, K. (2008)^b One-pot synthesis of twist-like helix tungsten–nitrogen-codoped titania photocatalysts with highly improved visible light activity in the abatement of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 233–243
- LI, Y.; Zhang, H.; Hu, X.; Zhao, X. and Han, M. (2008)^a Efficient visible-light-induced photocatalytic activity of a 3D-ordered titania hybrid photocatalyst with a core/shell structure of dye-containing polymer/titania, *Journal of Physical Chemistry C*, vol 12, 14973.
- MARÇÌ, G.; García Lopez, E.; Palmisano, L.; Carriazo, D.; Martín, C.; Rives, V. (2009) Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ impregnated with the heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀: Photo-assisted degradation of 2-propanol in gas-solid regime. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90: 497-506.
- MELGO, M. S. (2004) *Oxidação do Cicloexeno a Cicloexanona pelo processo Wacker. Dissertação de mestrado*. Unicamp.
- MISONO, M. (1987) Heterogeneous Catalysis By Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 29, 269.
- MISONO, M.; Ono, I.; Koyano, G. and Aoshima, A. (2000) Heteropolyacids. Versatile green catalysts usable in a variety of reaction media, *Pure Appl. Chem.* 72, 1305.
- NOGUEIRA, A. F.; Longo C.; De Paoli M. A. (2004) Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248:1455-1468.
- NOGUEIRA, R. F. P.; Jardim, W. F. (1998) A Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental, *Quím. Nova*, 21, 69.

- OKUHARA, T.; MIZUNO, N. and MISONO, M. (1996) Catalytic chemistry of heteropoly compounds. *Adv. Catal.* 41, 113-152.
- PASCHOALINO, M.P.; Kiwi, J.; Jardim, W.F. (2006), Gas-phase photocatalytic decontamination using polymer supported TiO₂, *Appl. Catal B: Environ*, 68: 68–73.
- PASSONI, L.C. *Oxidação Catalítica Direta de Benzeno a Fenol Utilizando Paládio e Heteropoliácidos. Tese de Doutorado.* Unicamp, 1998
- PATSOURA, A.; Kondarides, D.I.; Verykios, D.I. (2007) Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catal. Today*, 124: 94–102.
- POULIOS, I.; Tsachpinis, I. (1999) Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 74, 349.
- POPE, M.T.; Müller, A. (2001) Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, p. 427.
- PORTELA, R.; Canela, M.C.; Sanchez, B.; Marques, F.C.; Stumbo, A.M.; Tessinari, R.F.; Coronado, J.M.; Suarez, S. (2008) H₂S photodegradation by TiO₂/M-MCM-41 (M = Cr or Ce): Deactivation and by-product generation under UV-A and visible light, *Applied Catalysis B-Environmental*, 84, 643.
- RAPPERT, S.; Müller, S. (2005) Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries, *Waste Manage*, 25, 887.
- SONG L.; Qiu, R.; Mo, Y., Zhang D.; Wei, H., Xiong, Y. (2007), Photodegradation of phenol in a polymer-modified TiO₂ semiconductor particulate system under the irradiation of visible light. *Catalysis Communications*. 8: 429-433.
- Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington D.C, 1998.
- TANGESTANINEJAD, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Salavati, H. (2008) Sonochemical and visible light induced photochemical and sonophotochemical degradation of dyes catalyzed by recoverable vanadium-containing polyphosphomolybdate immobilized on TiO₂ nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 815–822.

- WANG, Q.; Jiang, Z.; Wang, Y.; Chen D.; Yang, D. (2009) Photocatalytic properties of porous C-doped TiO₂ and Ag/C-doped TiO₂ nanomaterials by eggshell membrane templating. *J Nanopart Res*, 11:375–384.
- WEST, P. W.; Gaeke, G. C. (1956) Fixation of Sulfur Dioxide as Disulfitomercurate(II) and Subsequent Colorimetric Estimation. *Anal. Chem.*, 28 (12), 1816-1819
- WRIGHT, D. W.; Eaton, D. K.; Nielsen, F. W. K.; Koziel, J. A.; Spinhirne, J. P.; Parker, D. B. (2005) Multidimensional gas chromatography-olfactometry for the identification and prioritization of malodors from confined animal feeding operations, *J. Agric. Food Chem.*, 53, 8663.
- YANG, Y.; Wu, Q.Y.; Guo, Y. H.; Hu, C. W.; Wang, E. (2005) Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible-light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 225: 203-212.
- ZHANG, L.; Hirai, M.; Shoda, M. (1991) Removal characteristics of dimethyl sulfide, methanethiol and hydrogen sulfide by *Hyphomicrobium* sp. 155 isolated from Peat Biofilter, *J. Ferment. Bioeng*, 72, 392.
- ZIOLLI, R. L.; Jardim, W. F. (1998) Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂, *Quim. Nova*, 21, 319.