

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

NATHÁLIA MAGNO GALDINO

**CATALISADORES DE  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  DOPADOS COM  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  PARA  
FOTODEGRADAÇÃO DE FENOL**

Porto Alegre, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

NATHÁLIA MAGNO GALDINO

**CATALISADORES DE SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> DOPADOS COM [Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> PARA  
FOTODEGRADAÇÃO DE FENOL**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Profa. Dra. Silvana Inês Wolke

Orientador

Porto Alegre, 2013

Dedico esse trabalho à minha família que tanto me apoiou e ao meu amor que me ajudou e compreendeu.

## AGRADECIMENTOS

A Deus que me permitiu chegar até aqui com saúde, me dando todas as oportunidades possíveis e abençoando meu caminho.

À minha orientadora Silvana por compartilhar seus conhecimentos comigo e, além disso, me auxiliar durante esses 3 anos sendo além de uma ótima orientadora, uma amiga.

À minha família, que me apoiou e proporcionou condições para que eu pudesse conquistar minhas metas.

Ao Gabriel que me deu forças e carinho em todos os momentos, partilhando das minhas alegrias e esperanças.

Aos amigos do Laboratório de Catálise por Metais de Transição por tornarem esse ambiente de trabalho um lugar agradável; principalmente às minhas colegas Fernanda e Maria Francisca pelas risadas, pelos conselhos e pela ajuda.

Aos meus amigos: Emerson, Jéssica P., Jéssica C., Tales, Carol, Marco, Filipe, Mauro e Ina, que me acompanharam nesses quatro anos de caminhada. À Suelen que, nesse último ano, foi minha companheira de fim de curso e partilhou todas as risadas e estresses comigo.

Aos professores Ricardo, Ione, Katia, José Ribeiro, Michèle, Roberto e muitos outros que me auxiliaram e ensinaram muitos dos fundamentos abordados nesse trabalho.

À professora Tânia Pizzolato e ao técnico Alex pelas análises de HPLC.

À professora Carla Sirtori pelas sugestões e participação na banca.

Ao Sr. Otelo pela difração de raio-X dos materiais e à Fabiana pelas espectroscopias no infravermelho.

Ao laboratório de Catálise Molecular e à Central Analítica pela disponibilidade dos equipamentos.

Se o químico pode ajudar no desenvolvimento da humanidade, também pode preservar a natureza.

## RESUMO

A fotodegradação de contaminantes de efluentes, como os fenóis, é muito importante para a preservação dos recursos naturais. Para isso, a fotodegradação catalítica é uma alternativa interessante e a síntese de semicondutores capazes de promover uma degradação eficiente é foco de muitos estudos. Nesse trabalho, foram sintetizados catalisadores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  e caracterizados por espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X e isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio. Os catalisadores foram, então, aplicados na degradação fotocatalítica do fenol. O material de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  apresentou a melhor atividade nesse sistema. Também foi avaliado o efeito da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e constatou-se que o mesmo participa do ciclo catalítico dos materiais; impossibilitando analisar a influência dos fatores por planejamento fatorial fracionário.

**Palavras-chave:** fotodegradação de fenol,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do fenol.....	16
Figura 2 – Reação de síntese do fenol.....	17
Figura 3 – Esquema dos principais processos de tratamento de efluentes.....	17
Figura 4 – Células unitárias das estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita.....	20
Figura 5 – Esquema do mecanismo de fotoexcitação e reações subsequentes do TiO <sub>2</sub> .....	21
Figura 6 – Caminho reacional da oxidação do fenol por oxigênio molecular.....	24
Figura 7 – Ciclo do complexo catiônico [Fe(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>+2</sup> .....	26
Figura 8 – Mecanismo da formação da sílica gel catalisado por ácido composto por (a) hidrólise e (b) condensação.....	27
Figura 9 – Mecanismo da formação da sílica gel catalisado por base composto por (a) hidrólise e (b) condensação.....	28
Figura 10 – Formação de materiais utilizando como molde um surfactante.....	29
Figura 11 – Reação de formação do dicloreto de tris(2,2'-bipiridina)ferro (II).....	31
Figura 12 – Esquema do sistema para os testes catalíticos.....	34
Figura 13 – Espectro no ultravioleta-visível das soluções de fenol em diferentes concentrações.....	35
Figura 14 – Curva de calibração do fenol.....	35
Figura 15 – Cromatograma de uma mistura de fenol, hidroquinona, catecol e <i>p</i> -benzoquinona.....	36
Figura 16 – Espectro no infravermelho do complexo e do ligante.....	38
Figura 17 – Espectro no ultravioleta-visível do complexo.....	40
Figura 18 – Espectro na região do infravermelho dos materiais.....	41

Figura 19 – Isotermas de adsorção/ dessorção de nitrogênio dos materiais.....	44
Figura 20 – Difratoograma de raio-X dos materiais.....	45
Figura 21 – Difratoograma de raio-X dos materiais SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> e SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> com identificação das fases anatase (A) e rutilo (R).....	46
Figura 22 – Ampliação do pico característico de materiais mesoporosos.....	46
Figura 23 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de SiO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	47
Figura 24 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	48
Figura 25 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de SiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	48
Figura 26 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	48
Figura 27 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol, hidroquinona, catecol, <i>p</i> -benzoquinona e da mistura de todos os componentes.....	49
Figura 28 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando somente luz UV.....	50
Figura 29 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando somente H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
Figura 30 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando lâmpada UV e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
Figura 31 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de SiO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	52
Figura 32 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	53
Figura 33 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de SiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> .....	54
Figura 34 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	55
Figura 35 – Cromatograma da solução de fenol degradada com SiO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0 min e 90 min.....	56
Figura 36 – Cromatograma da solução de fenol degradada com SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> em 0 min e 90 min.....	56



Figura 37 – Cromatograma da solução de fenol degradada com  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  em 0 min e 90 min.....56

Figura 38 – Cromatograma da solução de fenol degradada com  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  em 0 min e 90 min.....56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de radicais hidroxila pelos diversos POA's'.....	19
Tabela 2 – Fatores estudados no planejamento fatorial.....	33
Tabela 3 – Planejamento fatorial $2^{3-1}$ .....	33
Tabela 4 – Atribuição das principais bandas de infravermelho para o complexo.....	38
Tabela 5 – Atribuição das principais bandas de infravermelho para o ligante.....	39
Tabela 6 – Atribuição das principais bandas no infravermelho para os materiais.....	42
Tabela 7 – Área específica dos materiais.....	43
Tabela 8 – Tempo de retenção e área dos picos dos cromatogramas dos padrões e dos sistemas fotocatalíticos.....	57
Tabela 9 – Respostas geradas para o planejamento fatorial $2^{3-1}$ .....	58

## LISTA DE ABREVIÇÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

PAO	Processo avançado de oxidação
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxila
UV	Radiação ultravioleta
Hv	Radiação
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
$e^-$	Elétron
$h^+$	Lacuna
PF	Ponto de Fusão
CTAB	Brometo de cetil-tri-metilamônio
TEOS	Tetraetilortossilicato
TiIP	Isopropóxido de titânio
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$	Tris(2,2'-bipiridina)ferro (II)
HPLC	Cromatografia Líquida de alta eficiência

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>14</b>
2.1.	Objetivo Geral.....	14
2.2.	Objetivo Específico.....	14
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
3.1.	Fenol e o Cenário Atual.....	15
3.2.	Processos Avançados de Oxidação.....	17
3.2.1.	Dióxido de Titânio.....	19
3.2.2.	Mecanismo da Degradação Fotocatalítica do Fenol.....	23
3.2.3.	Complexos Metálicos Oxirredutores.....	25
3.3.	Método Sol-gel.....	26
3.3.1.	Surfactantes.....	28
<b>4.</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>29</b>
4.1.	Materiais.....	29
4.2.	Equipamentos.....	29
4.3.	Síntese do Complexo.....	29
4.4.	Caracterização do Complexo.....	30
4.5.	Síntese dos Materiais.....	31
4.6.	Caracterização dos Materiais.....	31
4.7.	Planejamento Fatorial.....	32
4.8.	Testes Catalíticos.....	32
4.9.	Curva de Calibração.....	33
4.10.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	35
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
5.1.	Caracterização do Complexo $[Fe(bpy)_3]Cl_2$ .....	36
5.1.1.	Ponto de Fusão.....	36
5.1.2.	Condutividade.....	36
5.1.3.	Espectroscopia no Infravermelho.....	36
5.1.4.	Espectroscopia no Ultravioleta.....	38
5.2.	Caracterização dos Materiais.....	40
5.2.1.	Espectroscopia no Infravermelho.....	40

5.2.2. Área Específica.....	43
5.2.3. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio.....	43
5.2.4. Difração de Raio-X.....	44
5.3. Testes Fotocatalíticos.....	47
5.3.1. Reprodutibilidade.....	47
5.3.2. Fenol e Subprodutos.....	49
5.3.3. Atividade dos Materiais.....	50
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>59</b>
<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>60</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>61</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, há uma corrida em busca de recursos hídricos próprios para o uso; no entanto, é necessário que se haja preservação dos já existentes para que estes não se esgotem. A quantidade mais imponente de contaminantes é proveniente de efluentes industriais, por isso, é importante a eliminação desses compostos, já que a reutilização é economicamente inviável, até o presente momento.

Diversos tipos de processos são utilizados para que se degradem contaminantes a compostos inócuos, com maior biodegradabilidade ou à completa mineralização. Os processos avançados de oxidação apresentam vantagens, comparados às alternativas, pela força motriz deste ser o alto poder oxidante dos radicais hidroxila. A fotocatalise heterogênea, um dos processos avançados de oxidação, tem ampla aplicabilidade desde a degradação de corantes e pesticidas até gases  $\text{NO}_x$ . Além disso, o planejamento de catalisadores específicos para diferentes substratos (e matrizes) é importante para que se tenha uma degradação rápida e eficiente.

O objetivo desse trabalho é sintetizar catalisadores de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  pelo método *sol-gel* utilizando brometo de cetil-tri-metilamônio (CTAB) como surfactante e indutor de mesoporosidade e comparar esses catalisadores com o análogo de sílica pura cuja função é, predominantemente, aumentar a área superficial do  $\text{TiO}_2$ . Aliado a esse fator, estudar o efeito da impregnação de um complexo oxirredutor,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ , sintetizado e caracterizado previamente. Todos os materiais serão aplicados na degradação fotocatalítica do contaminante fenol; a atividade dos materiais bem como os subprodutos formados serão analisados por espectroscopia no ultravioleta-visível e cromatografia líquida de alta eficiência.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Síntese de catalisadores inorgânicos para degradação de contaminantes orgânicos.

### **2.2. Objetivo Específico**

A fim de atingir o objetivo geral, propõem-se objetivos pontuais tais como:

- I. Avaliar a reprodutibilidade e viabilidade de catalisadores de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  preparados via processo *sol-gel* para fotodegradação do contaminante fenol.
- II. Impregnar dicloreto de tris(2,2'-bipiridina)ferro (II) nos materiais e estudar a mudança nas características e atividade dos mesmos.
- III. Identificar produtos da decomposição do fenol gerados pelos sistemas estudados.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Fenol e o Cenário Atual**

O aumento populacional adicionado às exigências tecnológicas da sociedade proporcionaram a introdução de indústrias que, desenfreadamente, causaram grandes impactos ambientais. Esses impactos podem ser gerados de duas formas: uma pelo consumo superior à renovação dos recursos naturais e outra pela geração de resíduos em maior demanda que a possível de ser novamente integrada ao sistema (MORAES, 2002). Nesse contexto, definem-se poluentes como substâncias que produzem um efeito negativo por estarem presentes no ambiente em concentrações maiores que a natural. Por outro lado, o desvio da concentração normal é consequência da introdução de um contaminante no ambiente em questão, que só é classificado como poluente se proporcionar um efeito negativo. Os poluentes podem ser de origem natural ou humana (CARTAXO, 2012).

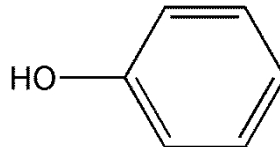
Nas últimas décadas, a diminuição de recursos hídricos devido à contaminação e ao desperdício dos mesmos vêm fortalecendo a escassez dessa substância tão essencial à vida. Sabendo que apenas 1% da água do planeta é doce e acessível- proveniente de rios, lagos e lençóis subterrâneos-, uma preocupação maior com esse recurso é necessária para que não se comprometa a qualidade de vida. Grande parte da degradação dos recursos hídricos é atribuída aos efluentes industriais, pois a água se apresenta predominantemente como transportadora de produtos, maior parte tóxicos, que acabam liberados no ambiente sem tratamento adequado (MORAES, 2002). Por outro lado, a falta de saneamento também é responsável pela contaminação através de efluentes domésticos (JARDIM, 1992).

Diante desse cenário inquietante, a identificação dos principais contaminantes é essencial para que se possa ter água de qualidade. Há certamente uma grande parte de resíduos resistentes, que não são biodegradáveis, provenientes de fontes industriais e agrícolas. Os contaminantes mais comuns são: surfactantes, compostos fenólicos, compostos clorados, ácidos inorgânicos, pesticidas, herbicidas, aril e alquilsulfatos, polietileno e hidrocarbonetos aromáticos (CARTAXO, 2012). Dentre esses compostos, os fenóis têm sido largamente estudados devido à sua grande utilização industrial.



O fenol é um composto aromático monossustituído- figura 1- que confere odor e sabor aos efluentes. O fenol é uma substância higroscópica com solubilidade relativamente baixa em água, de 8,3 g em 100 g de água à 20°C, e constante de acidez (pKa) de 9,95 (CAVALCANTI, 2009).

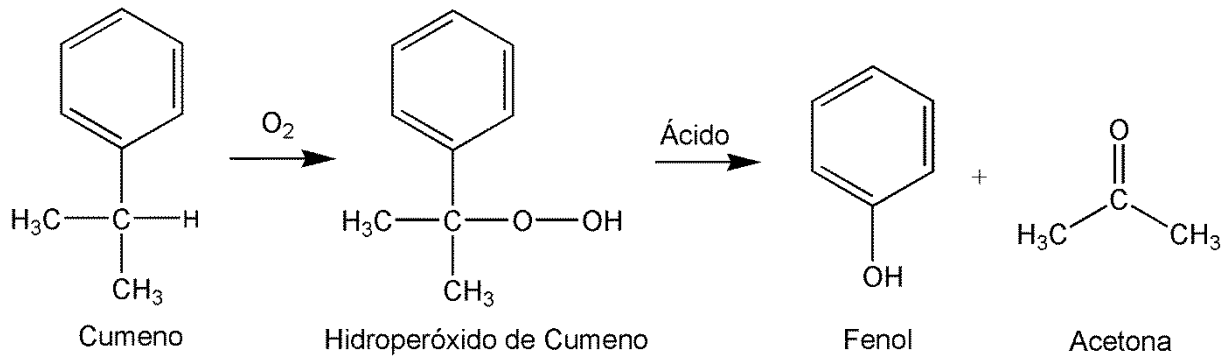
Figura 1 – Estrutura do fenol.



Essa substância está presente em resíduos de refinarias de petróleo, indústrias químicas, de polpa e papel, indústrias de tintas, vernizes e óleos (FUKUNAGA, 2003). Em relação aos processos de refino de petróleo, por exemplo, esse composto orgânico é liberado em numerosas etapas como dessalinização do petróleo cru, destilação atmosférica, craqueamento térmico/ viscorredução e coqueamento (MARIANO, 2001). Além disso, ocorrem danos à fauna presente na região onde os resíduos das refinarias são eliminados e a extensão desse processo depende da concentração e diversidade dos contaminantes além da região de descarga e do estado do meio receptor (WAKE, 2004). Nos humanos, o fenol é absorvido rapidamente por via dérmica, inalatória e oral; proporcionando diversos problemas à saúde. A ingestão de 1g oralmente causa fraqueza muscular, paralisia e convulsões; ou ainda, redução do pulso afetando coração, fígado e rins (TAMBANI, 2011).

Existem diversas sínteses industriais do fenol, porém a mais utilizada é o processo Hock, publicado em 1944, que parte do cumeno como esquematizado na figura 2 (FUKUNAMA, 2003).

Figura 2 – Reação de síntese do fenol.

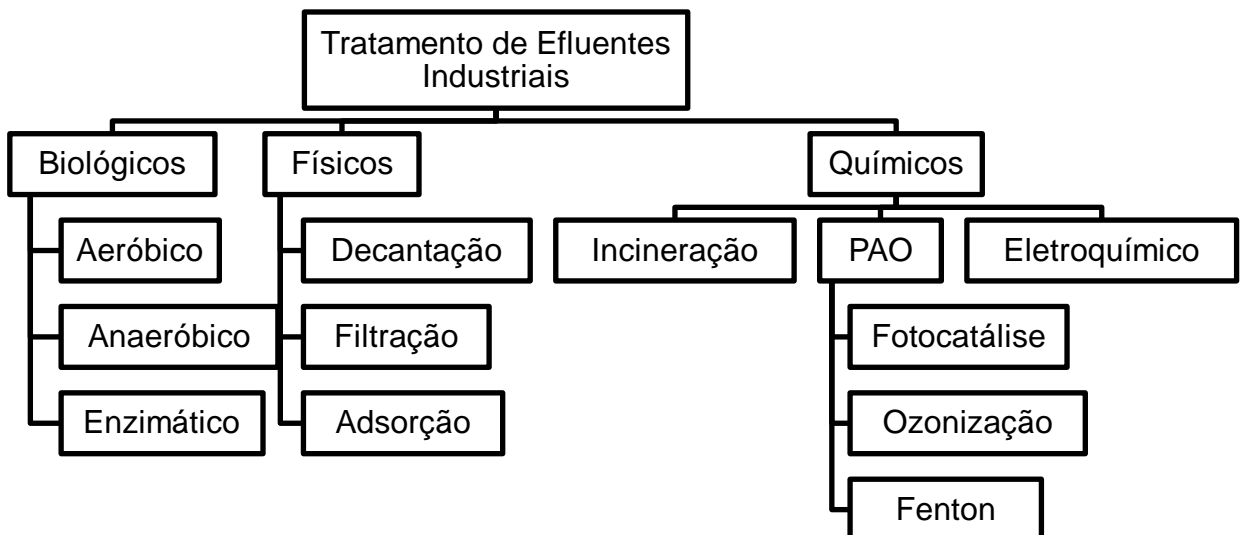


No Brasil, a resolução número 430 de 2011 do CONAMA estabelece o valor máximo de 0,5 mg/L de fenóis totais presentes nos efluentes de qualquer fonte poluidora. Para atender essa resolução, é necessário o desenvolvimento de uma técnica eficiente para mineralização desse contaminante, já que, além da complexibilidade da matriz, formas de recuperação dos mesmos implicam em tecnologias ainda não disponíveis e que provavelmente não seriam economicamente viáveis (FREIRE, 2000).

### 3.2. Processos Avançados de Oxidação

Os principais métodos de tratamento de efluentes industriais estão esquematizados na figura 3.

Figura 3 – Esquema dos principais processos de tratamento de efluentes (PAO = Processos Avançados de Oxidação).



Fonte: FREIRE, 2000

Muitos estudos utilizando processos físicos para remoção de contaminantes são feitos, porém o que ocorre é a transferência da molécula indesejada da fase aquosa para outra fase- que pode ser líquida ou sólida (CAVALCANTI, 2009). Nesse caso, o contaminante não é degradado ou eliminado, apenas minimizando o impacto devido à nova fase ser mais facilmente manipulada. Por outro lado, os processos biológicos permitem a transformação de grandes volumes de matéria tóxica em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  – no caso dos processos aeróbicos- ou  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , em processos anaeróbicos. Esses processos utilizam microorganismos capazes de degradar algumas substâncias de interesse e apresentam como desvantagens o alto custo de implementação e o acúmulo de grandes quantidades de lodo (biomassa), além de perdas de grandes quantidades de substratos orgânicos tóxicos por volatilização (FREIRE, 2000).

Dentre os processos químicos, a incineração constitui o mais clássico deles, porém há muitas dúvidas quanto à eficiência do mesmo por ser um processo caro e que pode gerar espécies mais tóxicas que as iniciais. A eletroquímica também contribuiu para diminuir a poluição ambiental através da oxidação/redução de compostos ao se aplicar um potencial (FUKUNAGA, 2003). Essa é uma alternativa interessante, pois não necessita a adição de outros compostos no sistema, mas a eletro-oxidação da maioria dos compostos orgânicos acontece em altos potenciais e – no meio aquoso- há competição com a reação de evolução do oxigênio (FREIRE, 2000). Mesmo assim, estudos da degradação do fenol com catodo de carvão ativado produziram uma degradação de aproximadamente 97% em 20 min (MINATO, 2010).

Os processos avançados de oxidação (PAO's) estão fundamentados na degradação dos contaminantes pela reação com radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) cujo poder oxidante é muito alto. Dentre os processos de produção desse radical, destacam-se os que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio e Reagente de Fenton cujas reações são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 – Produção de radicais hidroxila pelos diversos POA's'.

Método	Reação
Ozônio (reação indireta)	$O_3 + OH^- \rightarrow O_2^{\cdot-} + HO_2^{\cdot}$
	$O_3 + HO_2^{\cdot} \rightarrow 2O_2 + \cdot OH$
Ozônio / UV	$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2$
	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot OH$
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot OH$
Reagente de Fenton	$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + \cdot OH + OH^-$

O ozônio pode reagir de duas formas: diretamente, por reação eletrofílica ou cicloadição que são seletivas, ou indiretamente pela sua decomposição e formação de radicais hidroxila na presença de água; que também podem ser obtidos quando o mesmo é submetido à radiação ultravioleta. Outra forma de gerar esses radicais é utilizando o reagente de Fenton, mistura entre peróxido de hidrogênio e sais ferrosos, que apresenta atividade superior à outros métodos para amostras com pH baixo mas necessita uma etapa adicional para remoção do hidróxido férrico. A decomposição do peróxido de hidrogênio é outra maneira de formar  $\cdot OH$  necessitando de energia ultravioleta para o mesmo (FREIRE, 2000).

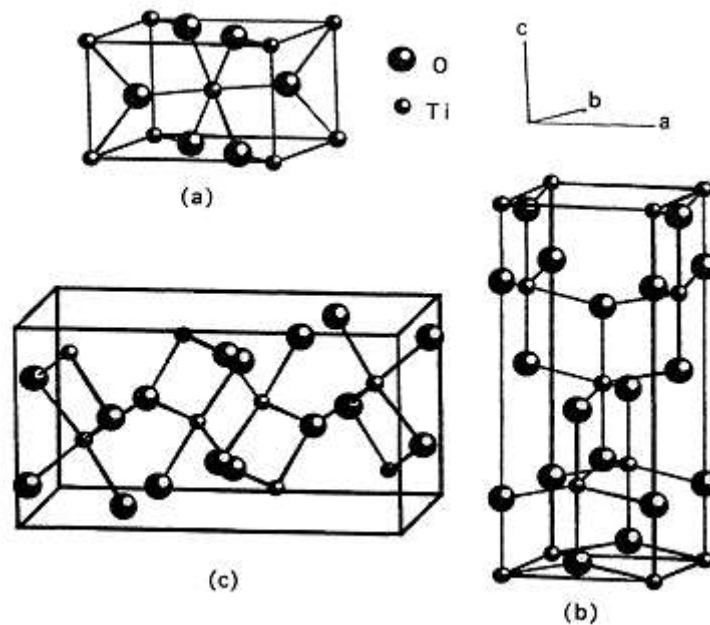
A fotocatalise heterogênea é um PAO promissor cujo princípio está na utilização de semicondutores que – por irradiação com energia maior ou igual a do *band gap* – tem um elétron promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando um par elétron-lacuna que possibilitará reações de oxidação e redução de espécies na superfície do catalisador (FOX, 1993). Entre os semicondutores inorgânicos mais utilizados estão: CdS, ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, sendo o último alvo de muitos estudos (FREIRE,2000).

### 3.2.1. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é, sem dúvida, o semicondutor mais utilizado nos processos de fotocatalise heterogênea por apresentar, além de alta atividade, diversas vantagens tais como: inócuo, baixo custo, fácil disponibilidade, insolubilidade em água, possibilidade de imobilização em sólidos e ativação por luz solar (BELESSI, 2007).

Há diversos fatores que influenciam na atividade fotocatalítica como morfologia de superfície, estrutura, defeitos e impurezas, que são resultado da forma de pré-tratamento e preparação. O  $\text{TiO}_2$  pode ocorrer na natureza na forma de três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita, como demonstrado na figura 4.

Figura 4 – Células unitárias das estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (a) rutilo, (b) anatase e (c) bruquita.



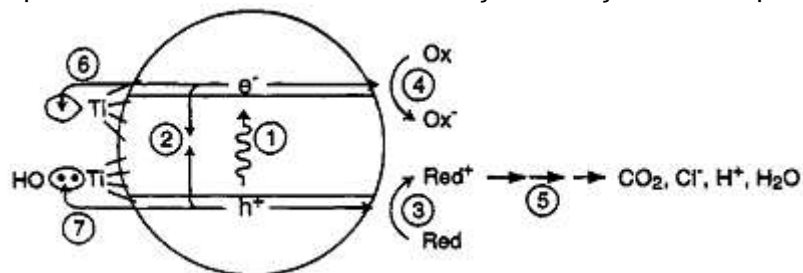
Fonte: MO, 1995

A estrutura bruquita tem característica ortorrômbica, enquanto as demais são descritas como octaedros de  $\text{TiO}_6$  com leve distorção ortorrômbica no caso da fase rutilo cuja acentuação é maior para a anatase. A fase rutilo é a única termodinamicamente estável, logo, a partir de uma determinada temperatura (entre 800-900 °C), as fases metaestáveis são convertidas em rutilo irreversivelmente (GOUVÊA, 2000). No entanto, a fase rutilo apresenta maior taxa de recombinação por ter menor capacidade de adsorver  $\text{O}_2$ , apresentando menor atividade comparada à anatase (FOX, 1993).

No estado fundamental, os semicondutores apresentam a banda de valência completa enquanto a banda de condução está vazia. As etapas iniciais do processo fotoquímico estão esquematizadas na figura 5. Ao incidir um fóton com energia maior ou igual à da banda proibida, um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência é promovido à banda de condução (1) podendo ocorrer a recombinação do par elétron-lacuna (2), liberando energia térmica e retornando ao estado inicial do

catalisador com eficiência nula. Para evitar a recombinação, que ocorre em poucos nanossegundos, reações de oxidação e/ou redução devem ocorrer por meio do consumo do elétron  $e^-$  ou lacuna ( $h^+$ ) instantaneamente. Isso ocorre pela presença de espécies oxirredutoras próximas ao sítio ativado ou pela presença de defeitos na superfície. Espécies oxidantes poderão reagir com o elétron disponível na BC (4) enquanto o análogo ocorre para espécies redutoras utilizando a lacuna da BV (3). Em sequência, ocorrerão reações térmicas –por exemplo, a hidrólise ou reação de espécies ativas de oxigênio- e fotocatalise, transformando o substrato em produtos de decomposição (5). O elétron também poderá interagir com centros Ti(IV) reduzindo-o a Ti(III) (6) e a lacuna pode ser sequestrada por um grupo superficial titanol (7) (HOFFMANN, 1995).

Figura 5 – Esquema do mecanismo de fotoexcitação e reações subsequentes do  $TiO_2$ .



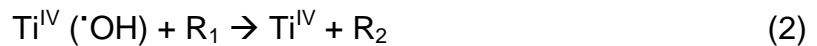
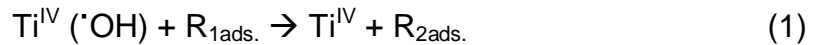
Fonte: HOFFMANN, 1995

Existem divergências sobre o mecanismo responsável pela degradação; sendo as principais controvérsias sobre a espécie que inicia a reação (lacuna ou  $\cdot OH$ ), a fase em que ocorre a fotooxidação (em solução ou adsorvido no catalisador) e envolvimento ou não da água. Alguns dos mecanismos propostos mais populares são direto, indireto, envolvendo ambas as espécies e via espécies de estados excitados de oxigênio (ZIOILLI, 1998).

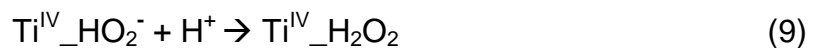
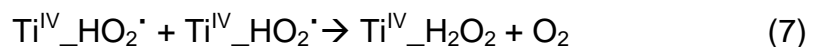
O mecanismo direto, que envolve a reação entre a lacuna fotogerada e o composto orgânico, é o menos aceito apesar de ser termodinamicamente estável para muitos compostos (ZIOILLI, 1998).

O mecanismo indireto é o mais aceito pelos pesquisadores e fundamenta-se na reação do substrato com radicais hidroxila gerados na lacuna do semicondutor, reação que ocorre na superfície do mesmo. Essa proposta é sustentada por evidências experimentais, no entanto há dúvidas quanto à origem dos radicais. A

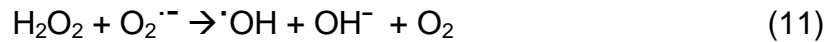
oxidação por meio do  $\cdot\text{OH}$  está representado nas reações 1-4, onde  $\text{R}_1$  é o substrato e  $\text{R}_2$  o substrato oxidado (ZIOILLI, 1998).



Os radicais hidroxila podem ser formados tanto pela reação entre lacuna da BV e água adsorvida (em sítios  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ) na superfície como via elétrons da BC e oxigênio adsorvido (nos sítios  $\text{Ti}^{\text{III}}$ ). O oxigênio, ao adquirir um elétron, é transformado em íon superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) precursor de peróxido de hidrogênio (reações 5 a 9) cuja dissociação produz radicais hidroxila (ZIOILLI, 1998).



O peróxido de hidrogênio pode exercer efeito favorável ou desfavorável à fotocatalise. Considera-se que o efeito é favorável quando são gerados radicais  $\cdot\text{OH}$ , pela redução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diretamente pelos elétrons fotogerados ou indiretamente via íon-radical superóxido, reação 10-11. O efeito é desfavorável quando a  $\text{H}_2\text{O}_2$  compete com a oxidação da água e ou do composto orgânico ao trapear a lacuna da BV. Além disso, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode reagir com  $\cdot\text{OH}$  produzindo espécies  $\text{HO}_2^{\cdot}$  menos oxidantes ou pela adsorção em sítios ativos do catalisador em detrimento do composto orgânico, modificando ou não a superfície do óxido. Outro detalhe polêmico é quanto à fase em que ocorre a oxidação, pois tanto o radical  $\cdot\text{OH}$  como o composto orgânico podem estar adsorvidos ou em solução; porém não é possível distinguir entre reações entre espécies adsorvidas, em solução ou um reagente em cada fase (ZIOILLI, 1998).



Mais recentemente foi proposto o mecanismo envolvendo as duas espécies – elétron e lacuna- onde as transformações fotocatalíticas ocorrem via radical hidroxila, lacuna fotogerada, oxigênio singlete e íon radical superóxido. No entanto, a oxidação por oxigênio singlete é insignificante na degradação fotocatalítica (ZIOELLI, 1998).

Por fim, o mecanismo via espécies  $\text{O}_2^{\cdot-}$  e  $\text{O}_2^{\cdot 2-}$  -que ocorre para casos mais específicos- não necessita de  $\cdot\text{OH}$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , somente de  $\text{O}_2$ . Os sítios catalíticos nesse caso são as vacâncias de oxigênio e a etapa primária é a formação de espécies excitadas de oxigênio induzidas pela excitação do *band gap* do  $\text{TiO}_2$ . O oxigênio se adsorve nos sítios  $\text{Ti}^{(\text{III})}$  e, pela irradiação da luz, pode capturar o elétron formando  $\text{O}_2^{\cdot-}$  e  $\text{O}_2^{\cdot 2-}$  ou utilizando a lacuna para formar  $\text{O}_2$  neutro. Em seguida, as espécies aniônicas reativas oxidam os compostos orgânicos e o oxigênio molecular neutro é dessorvido (ZIOELLI, 1998).

Embora o mecanismo de fotocatalise *via* radical hidroxila seja o mecanismo mais aceito na comunidade científica, não se pode descartar a contribuição das outras propostas. A proporção entre os diferentes mecanismos, ou diferentes espécies iniciadoras, depende de diversos fatores, como a fase em que a reação ocorre, a natureza dos compostos orgânicos, o pH, cargas de superfície do semicondutor, entre outros (ZIOELLI, 1998). Por isso, é necessário que se estude cada sistema separadamente.

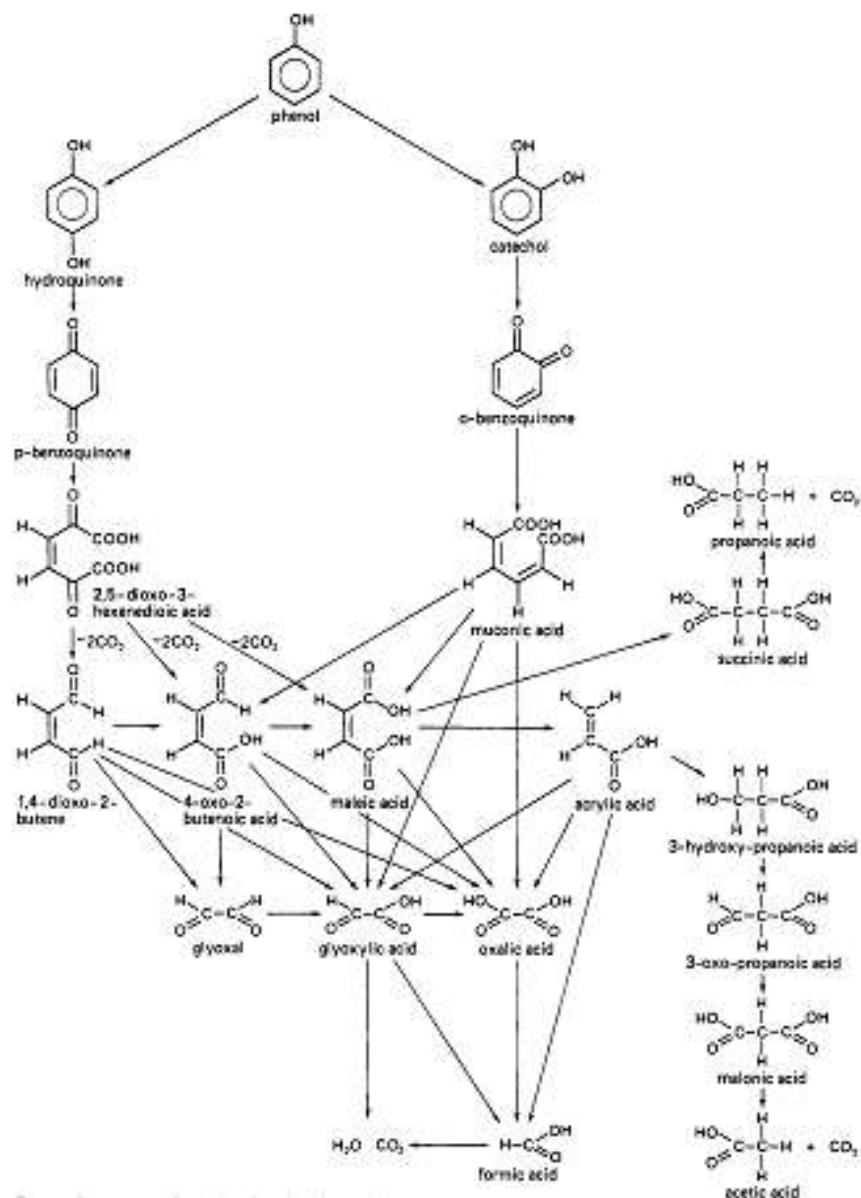
### 3.2.2. Mecanismo da Degradação Fotocatalítica do Fenol

O anel aromático fenólico sofre geralmente adições eletrofílicas, também é facilmente oxidado por espécies radicalares, em especial pelo radical hidroxila. A análise do mecanismo pelo qual ocorre a degradação do fenol é necessária à medida que podem ser formados ao longo da reação contaminantes mais tóxicos que o substrato em questão. Adicionalmente, a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em altas concentrações no efluente inicial de compostos fenólicos aumenta a sua toxicidade. Por esses motivos, é necessário o conhecimento pleno do caminho entre a espécie fenólica e a completa mineralização (TAMBANI, 2011).



Devlin e Harris estudaram a oxidação de solução aquosa de fenol com oxigênio à alta temperatura e pressão e propuseram um mecanismo, figura 6, baseado nas espécies identificadas por cromatografias líquida e gasosa. Além disso, intermediários contendo anéis aromáticos não foram observados quando a reação ocorreu com excesso de oxigênio (DEVLIN, 1984).

Figura 6 – Caminho reacional da oxidação do fenol por oxigênio molecular.



Fonte: DEVLIN, 1984

Scheck e Frimmel observaram a degradação utilizando UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dos compostos fenol e ácido salicílico. No caso do fenol, eles concluíram que os radicais hidroxila da hidrólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são os responsáveis pela decomposição. Propuseram

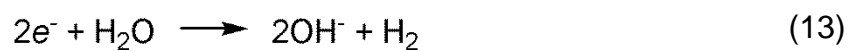
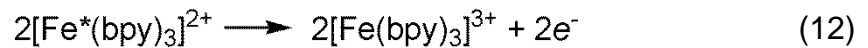
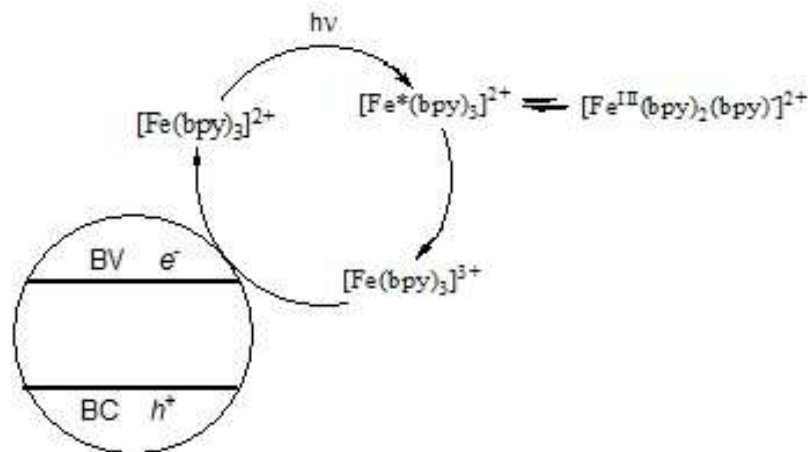
então que, inicialmente, ocorre a abstração do hidrogênio pela hidroxilação do anel. A clivagem de benzoquinonas – não detectadas visto que são instáveis na presença de oxidantes fortes- forma compostos alifáticos como ácido mucônico. A oxidação das espécies ácidas alifáticas continua até atingir a completa mineralização, formando seis moléculas de dióxido de carbono (TAMBANI, 2011).

### 3.2.3. Complexos Metálicos Oxirredutores

Fatores que contribuam para a diminuição da taxa de recombinação são características importantes já que a eficiência dos catalisadores é de apenas 5%, das cargas que chegam à superfície sem se recombinar (GRACIEN, 2007). Uma alternativa é utilização de complexos metálicos oxirredutores que além desse efeito, também podem proporcionar a formação de precursores de radicais hidroxila.

Diversos estudos utilizando complexos de metais de transição como Cr (PALMISANO, 1988), Mn, Co (GRACIEN, 2007) entre outros foram desenvolvidos para melhorar a eficiência de catalisadores de  $\text{TiO}_2$  nas últimas décadas. Coordenados a esses metais de transição pode haver diversos tipos de ligantes. Bernardes (2010) desenvolveu fotocatalisadores de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  dopados com  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na degradação do pesticida Diuron. Alternativamente, poder-se-ia utilizar um metal de transição economicamente mais viável – como o ferro - que produzisse materiais de alta atividade.

O ciclo catalítico do complexo  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ , onde o ferro se encontra inicialmente com estado de oxidação +2, está representado na figura 7. Inicialmente, ocorre a excitação pela absorção de um fóton; essa espécie pode sofrer transferência eletrônica metal-ligante, onde o número de oxidação do ferro fica +3. Então, duas espécies  $[\text{Fe}^*(\text{bpy})_3]^{+2}$  reagem liberando 2 elétrons, como na reação 12, formando  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{+3}$ , que regenera o complexo inicial ao se combinar com o elétron disponível na BC do semicondutor. Os elétrons liberados produzem espécies  $\text{OH}^-$  ao se encontrarem com moléculas de água, como representado na reação 13.

Figura 7 – Ciclo do complexo catiônico  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

### 3.3. Método Sol-gel

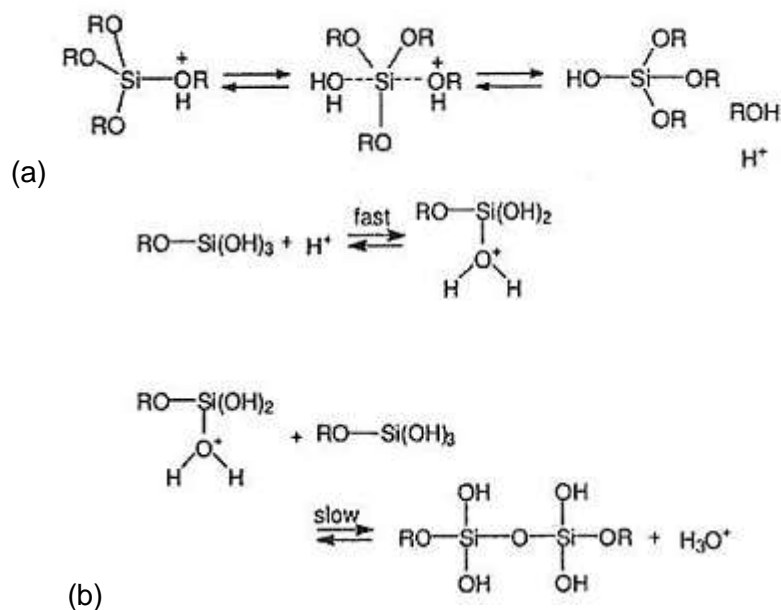
A fim de contornar a desvantagem da baixa área superficial do  $\text{TiO}_2$  pode-se utilizar um suporte para o mesmo. A sílica é muito utilizada como suporte para sistemas com diversos tipos de aplicação por ser estável em uma faixa grande de temperatura e pressão e inerte à maior parte dos meios.

A sílica consiste em grupos siloxanos (Si-O-Si) presentes no interior e grupos silanóis (Si-OH) superficiais. Esse polímero inorgânico amorfo pode ser preparado pelo método *sol-gel*, partindo-se de precursores alcóxidos. A modificação superficial pode ser realizada por condensação de alcóxissilanos e/ou na preparação da sílica (NASSAR, 2002).

Durante a reação, diversos intermediários ocorrem os quais formam sol ou gel; dando origem ao nome do processo. Inicialmente obtém-se uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (sol), essas partículas crescem com o avanço da reação, aumentando até coalescerem e formarem clusters. Esses clusters formam uma macromolécula do tamanho do recipiente que a contém, ou seja, um gel cujo sistema semissólido – constituído por duas fases, onde a fase líquida está dispersa em dimensões coloidais nos poros do sólido. O ponto de gel pode ser identificado pela viscosidade constante em função do tempo (CELZARD, 2002).

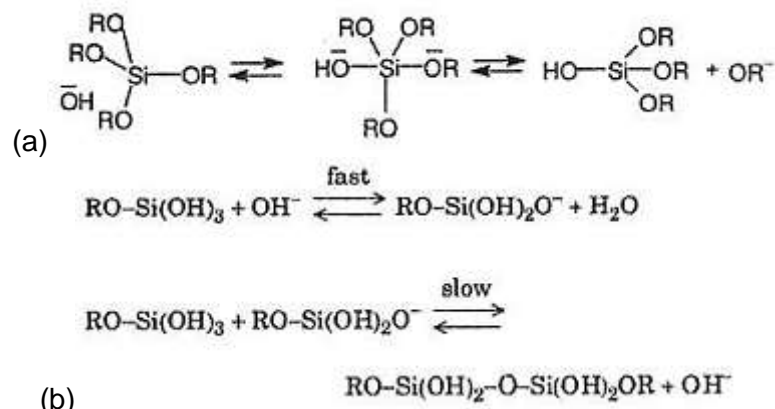
O mecanismo de preparação do sol-gel inicia pela hidrólise do composto metal-orgânico, normalmente um alcóxido  $M(OR)_n$  onde M é um metal ou metaloide e R, um grupo alquila. No caso da hidrólise do  $Si(OC_2H_5)_4$  ou TEOS, os intermediários são resultados da hidrólise parcial do mesmo; a hidrólise completa formando  $Si(OH)_4$  não é observada já que instantaneamente a segunda etapa inicia. A segunda etapa é a condensação onde, pela reação entre dois grupos silanóis ou um silanol e um grupo etóxil, há eliminação de água ou etanol. Tanto a hidrólise como a condensação são reações de substituição nucleofílica bimolecular podendo ser catalisadas por ácido (figura 8) ou por base (figura 9) (BUCKLEY, 1994).

Figura 8 – Mecanismo da formação da sílica gel catalisado por ácido composto por (a) hidrólise e (b) condensação.



Fonte: BUCKLEY, 1994

Figura 9 – Mecanismo da formação da sílica gel catalisado por base composto por (a) hidrólise e (b) condensação.



Fonte: BUCKLEY, 1994

O mecanismo via catálise ácida é caracterizado pela rápida protonação dos grupos –OH e –OR enquanto via catálise básica ocorre primeiramente o ataque nucleofílico ao Si. Em condições de baixo pH (hidrólise lenta), a sílica assume a forma de moléculas lineares que são ocasionalmente reticuladas; em condições inversas de pH (hidrólise rápida), a sílica formada é mais ramificada (BUCKLEY, 1994).

Outro fator que afeta a morfologia da sílica gel é a remoção do solvente. A remoção gradual do solvente, evaporação, forma xerogel – resultado de um colapso na rede resultando em uma ramificação adicional devido ao contato de grupos –OH e –OR que não reagiram anteriormente. A evacuação supercrítica forma sistemas de baixa densidade e boa propriedade de isolante térmico, denominados aerogéis. Os xerogéis são mais densos que aerogéis, porém tem maior área superficial e são frequentemente microporosos (BUCKLEY, 1994).

### 3.3.1. Surfactantes

As micelas formadas por surfactantes, tanto iônicos como não iônicos, são interessantes moldes na preparação de materiais mesoporosos de sílica. Isso acontece espontaneamente em meio aquoso, pela deposição do material sobre a superfície do surfactante durante as etapas de hidrólise e condensação. No fim do processo o surfactante pode ser removido, finalizando um material com maior área superficial, como na figura 10 (BERNARDES, 2010).

Figura 10 – Formação de materiais utilizando como molde um surfactante.



Fonte: BERNARDES, 2010

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Materiais

- 2,2'-bipiridina Merck
- $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  p.a. Reagen
- NaCl p.a.
- Metanol p. a. Vetec
- CTAB 98% Vetec
- HCl p.a. Nuclear
- TEOS 98% Aldrich
- Isopropóxido de titânio (IV) puro Aldrich
- Fenol p.a. Vetec
- Aeróxido  $\text{TiO}_2$  P25 Evonik

### 4.2. Equipamentos

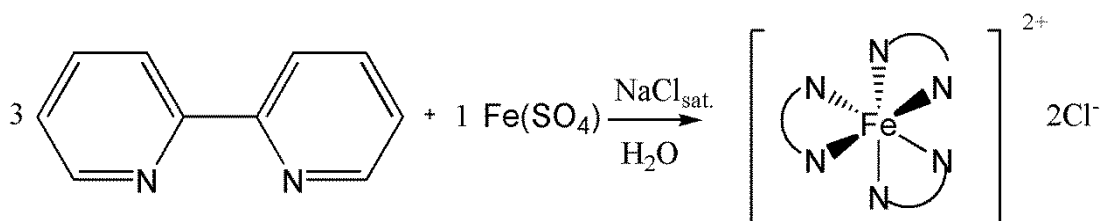
- Balança analítica FA2104N BioPrecisa
- ROTA-evaporador Fisatom 1205
- Agitador magnético IKA C-MAG HS7
- Filtro quantitativo JP40 faixa branca J Prolab
- Lâmpada vapor de mercúrio American General de 125 watts, 220 volts e base E-27
- Filtros microporosos Chromafil Xtra CA-45/25 com tamanho de poro 0,45  $\mu\text{m}$  e 25 mm de diâmetro
- Estufa DeLeo
- Forno Mufla BRAVAC
- Centrífuga Spectrafuge Labnet modelo C1310 com velocidade 6000 rpm

### 4.3. Síntese do Complexo

O complexo dicloreto de tris(2,2'-bipiridina)ferro (II) –  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  - foi sintetizado conforme descrito por Sato et al., 1976. Inicialmente, foram colocados 1,06 mmol (0,300 g) de sulfato de ferro (II) heptahidratado e 3,2 mmol (0,5049 g) de 2,2'-bipiridina em um balão reacional de 100 mL com agitação. Observou-se a

formação de um sólido rosa mesmo antes de se adicionar o solvente e, em seguida, água foi acrescentada com uma seringa até que todo sólido solubilizasse. Por fim, a solução escureceu até atingir a cor roxa escura. Após ocorrer mudança na cor do sistema, solução aquosa saturada em NaCl (aproximadamente 0,7 g) foi vertida sobre o sistema a fim de trocar o ânion sulfato por cloreto. A solução ficou agitando durante a noite. A reação está esquematizada na figura 11.

Figura 11 – Reação de formação do dicloreto de tris(2,2'-bipiridina)ferro (II).



O solvente foi evaporado em banho-maria e o sólido restante, solubilizado em metanol. Então, filtrou-se para que o NaCl não dissolvido fosse separado do complexo. Reduziu-se o volume do solvente em ROTA-evaporador e o complexo foi cristalizado à temperatura ambiente.

#### 4.4. Caracterização do complexo

O ponto de fusão (PF) foi determinado utilizando um equipamento Buchi modelo M-565 de 250°C a 300°C com aquecimento de 2°C/min, com amostra previamente compactada em um empacotador de amostra Buchi modelo M-569. Preparou-se uma solução 1 mmol/L em água mili-Q para estabelecer a condutividade e se utilizou um DIGIMED modelo DM31. A identificação dos grupos funcionais foi feita através de espectroscopia no infravermelho em pastilha de KBr utilizando um equipamento Varian modelo 640-IR com 32 *scans* e resolução de 4 cm. Identificaram-se as transições eletrônicas utilizando espectrofotômetro UV-Vis Varian modelo Cary 50 Conc no intervalo 200-800 nm e velocidade média de varredura.



#### 4.5. Síntese dos Materiais

Os catalisadores  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  foram sintetizados via processo *sol-gel*. Como meio de comparação, catalisadores de  $\text{SiO}_2$  também foram sintetizados visto que o  $\text{TiO}_2$  é o responsável pela fotocatalise. Em um béquer de 100 mL foram dissolvidos 0,73 g (2,0 mmol) de brometo de cetil-tri-metilamônio (CTAB) em 10 mL de HCl aproximadamente 2 mol/L e 20 mL de água. Após, adicionaram-se 3,2 mL de tetraetilortossilicato, TEOS (14,35 mmol). O conteúdo foi homogeneizado por 10 min com agitação e deixado em banho de óleo em temperatura de 50°C e agitação até solidificar. Os materiais  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  foram preparados pelo mesmo método, porém foi adicionado 2,1 mL de isopropóxido de titânio- TiIP (7,09 mmol)- após a solução com TEOS homogeneizar. Todos os materiais foram sintetizados em duplicata. O material foi moído e seco em estufa à 120°C por 1h. Por fim, foram calcinados à 500°C por 4h para eliminar o surfactante e induzir a fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , fase ativa para fotocatalise. Os sólidos ficaram armazenados em dessecador durante o período de testes.

Os materiais foram divididos em duas porções e, a uma delas, o complexo  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  foi impregnado. A impregnação foi realizada pela adição de 5% em massa do complexo ao catalisador e 3-4 mL de água mili-Q, ficando em agitação por 22h. Após esse período, o sólido foi filtrado até que o filtrado ficasse incolor. Então, foi deixado em descanso durante a noite e seco em estufa a 120°C por 1h. Esses materiais também foram guardados em dessecador.

#### 4.6. Caracterização dos Materiais

Inicialmente, realizou-se espectroscopia na região do infravermelho em pastilha de KBr utilizando um equipamento Varian modelo 640-IR com 32 *scans* e resolução de 4 cm. A área específica bem como volume e tamanho de poros foram determinados em um equipamento de BET Micromeritics TriStar II, após tratamento durante 24h à 150°C sob vácuo em estação de desgasificação à vácuo da amostra Micromeritics VacPrep 061. As fases do semicondutor foram estudadas por meio de difração de raio-X utilizando goniômetro tipo D500 da marca Siemens entre 2 e 80 graus.

#### 4.7. Planejamento Fatorial

Utilizou-se um planejamento fatorial fracionário  $2^{3-1}$  para otimizar o tipo de sistema catalítico (material,  $H_2O_2$ ) mais eficiente na degradação do contaminante fenol. Na tabela 2 são enunciados os fatores estudados e os materiais correspondentes a cada nível.

Tabela 2 – Fatores estudados no planejamento fatorial.

Fator	Nível inferior (-)	Nível Superior (+)
TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>
[Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ausente	0,5 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3%

Fatores como pH, concentração de CTAB, proporção Si/Ti, temperatura de calcinação, quantidade de catalisador, entre outros, também poderiam ser variados (AHAMED, 2010) mas não são objetos desse estudo no momento.

Na tabela 3 estão os experimentos realizados de acordo com o planejamento escolhido. Cada experimento foi realizado uma vez para cada amostra e uma segunda vez com a correspondente duplicata.

Tabela 3 – Planejamento fatorial  $2^{3-1}$ .

Experimento	Fatores		
	TiO <sub>2</sub>	[Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
A	-	-	+
B	+	-	-
C	-	+	-
D	+	+	+

#### 4.8. Testes Catalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando 200 mL de fenol 20 mg/L, 20 mg de catalisador e lâmpada UV, como na figura 12. Toda superfície interna da caixa foi coberta com papel alumínio a fim de maximizar a radiação incidente na solução.

Figura 12 – Esquema do sistema para os testes catalíticos.



Fonte: Bernardes, 2010

Previamente, preparou-se 500 mL de solução estoque de fenol 1000 mg/L em água para ser utilizada em todas as reações. Para cada teste, 250 mL de solução aquosa de fenol 20 mg/L foram preparados a partir da solução estoque. Apenas 200 mL foram adicionados ao frasco reacional e os 50 mL restantes foram reservados para o controle do pH e da concentração inicial. A solução de contaminante ficou sob agitação em velocidade média com 20 mg de catalisador por 30 min no escuro, tempo necessário para haver adsorção máxima de fenol na superfície do mesmo (MATOS, 1998). Findado esse período, a lâmpada UV foi ligada e o  $H_2O_2$  adicionado nos experimentos que necessitavam do mesmo; a reação se desenvolveu durante mais 1h30min. Alíquotas de 3 mL foram retiradas nos seguintes instantes: solução de fenol 20 mg/L ( $t = -30$  min), solução após 30 min agitando no escuro ( $t = 0$  min) e a cada 15 min com irradiação ( $t = 15-90$  min). Cada alíquota foi centrifugada por 2 min, filtrada com filtros microporosos e armazenada em frascos âmbar. A degradação foi controlada utilizando espectrofotômetro de UV-Vis e, então, as amostras foram congeladas. As condições de análise utilizadas no espectrofotômetro UV-Vis Varian modelo Cary 50 Conc foi com intervalo 200-800 nm e velocidade média de varredura.

#### 4.9. Curva de Calibração

Soluções estoque aquosas de 250 e 100 mg/L foram preparadas e diluídas para concentrações de fenol de 20; 16; 10; 8; 5; 4; 2,5 e 1 mg/L. Foi realizado o

espectro de UV-Vis (figura 13) de cada solução e então, para o comprimento de onda de 269 nm, traçou-se a curva de calibração (figura 14).

Figura 13 – Espectro de ultravioleta-visível das soluções de fenol em diferentes concentrações: 1 (—); 2,5 (—); 4 (—); 5 (—); 8 (—); 10 (—); 16 (—) e 20 mg/L (—).

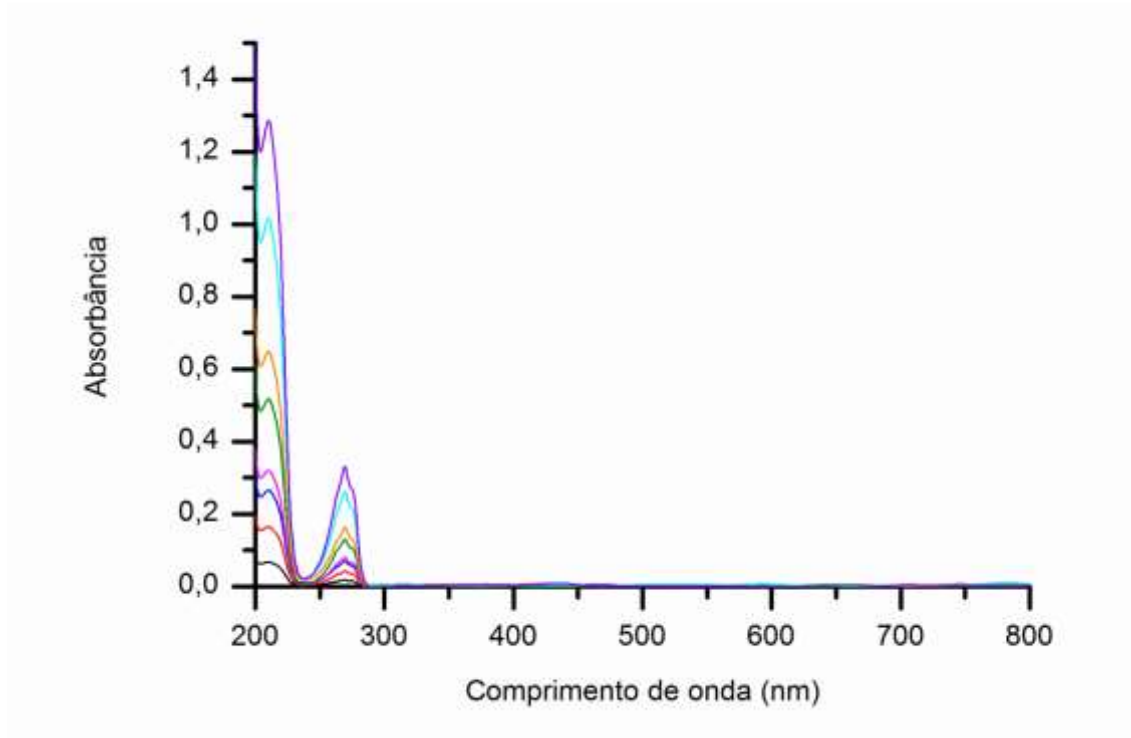
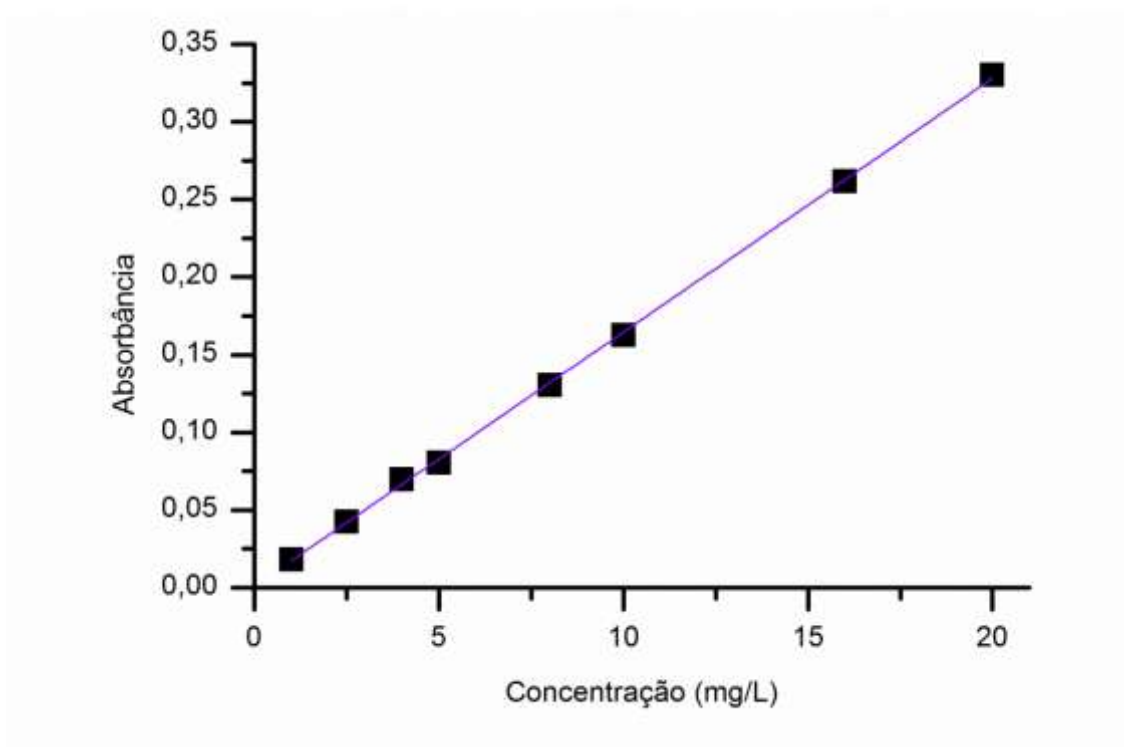


Figura 14 – Curva de calibração do fenol.



A regressão linear com interseção (0,0) definida produziu a equação 14 que correlaciona concentração (C) e absorção (A) para uma solução aquosa de fenol que segue a lei de Beer.

$$A = 0,0164 C \quad (14)$$

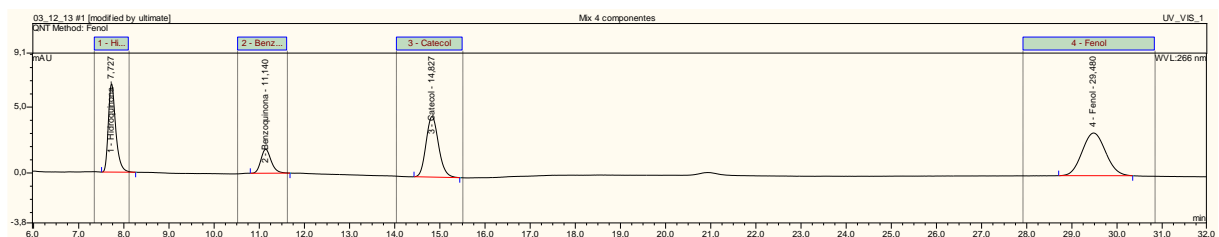
Com coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) de 0,9996.

#### 4.10. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Análises adicionais por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para identificar os principais produtos de degradação do fenol foram realizadas. Utilizou-se um cromatógrafo marca Dionex modelo UltiMate 3000, coluna C18 marca Acclaom.120 de 5  $\mu\text{m}$  e 4,6 x 25 mm. O método escolhido foi baseado em Rodrigues (2001) utilizando modo isocrático à 25°C com injeção de 20  $\mu\text{L}$ , vazão de 0,6 mL/min, fase móvel de metanol:água 30:70 v/v, detector de UV-Vis em 266 nm e tempo de análise de 32 min.

Os padrões escolhidos foram fenol e seus principais produtos de degradação: hidroquinona, catecol e *p*-benzoquinona. Foram preparadas soluções de 20 mg/L de cada padrão e uma mistura com 5 mg/L de cada componente, cujo cromatograma está na figura 15.

Figura 15 – Cromatograma de uma mistura de fenol, hidroquinona, catecol e *p*-benzoquinona.



Como pode ser observado, os padrões fenol, catecol, *p*-benzoquinona e hidroquinona tiveram tempos de retenção de 29,53; 14,85; 11,18 e 7,73 min, respectivamente. Devido à boa resolução dos picos, esse método fixado foi considerado eficiente na separação entre os substratos desejados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização do Complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

A caracterização do complexo foi realizada por espectroscopia no infravermelho e no ultravioleta, ponto de fusão e condutividade.

#### 5.1.1. Ponto de Fusão

O complexo não fundiu na temperatura analisada, mas entre 150°C e 200°C houve a desidratação do mesmo. Um fenômeno interessante ocorreu em 258°C e 264°C já que houve mudança de cor para rosa e para vermelho, respectivamente. Essa transição é atribuída à perda de 2/3 dos ligantes bipyridina coordenados, formando  $[\text{Fe}(\text{bpy})]\text{Cl}_2$  como reportado na literatura (SATO, 1975), confirmada pela presença de um sólido branco na parte superior do capilar.

#### 5.1.2. Condutividade

Uma solução de  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  1 mmol/L em água mili-Q foi preparada e a condutividade obtida foi de 226  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C; enquanto para a água pura foi de 0,59  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C. Comparando com dados obtidos na literatura, que corresponde a uma condutividade de 235-273  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para um composto com proporção cátion:ânion de 1:2 (ANGELICI, 1979), a relação de  $1[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{+2}$  para  $2\text{Cl}^-$  pode ser confirmada bem como o número de oxidação do átomo metálico.

#### 5.1.3. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro de infravermelho do complexo obtido e do ligante 2,2'-bipyridina estão representados na figura 16 e a atribuição das principais bandas para cada um, nas tabelas 4 e 5, respectivamente.

Figura 16 – Espectro no infravermelho do complexo (—) e do ligante (—).

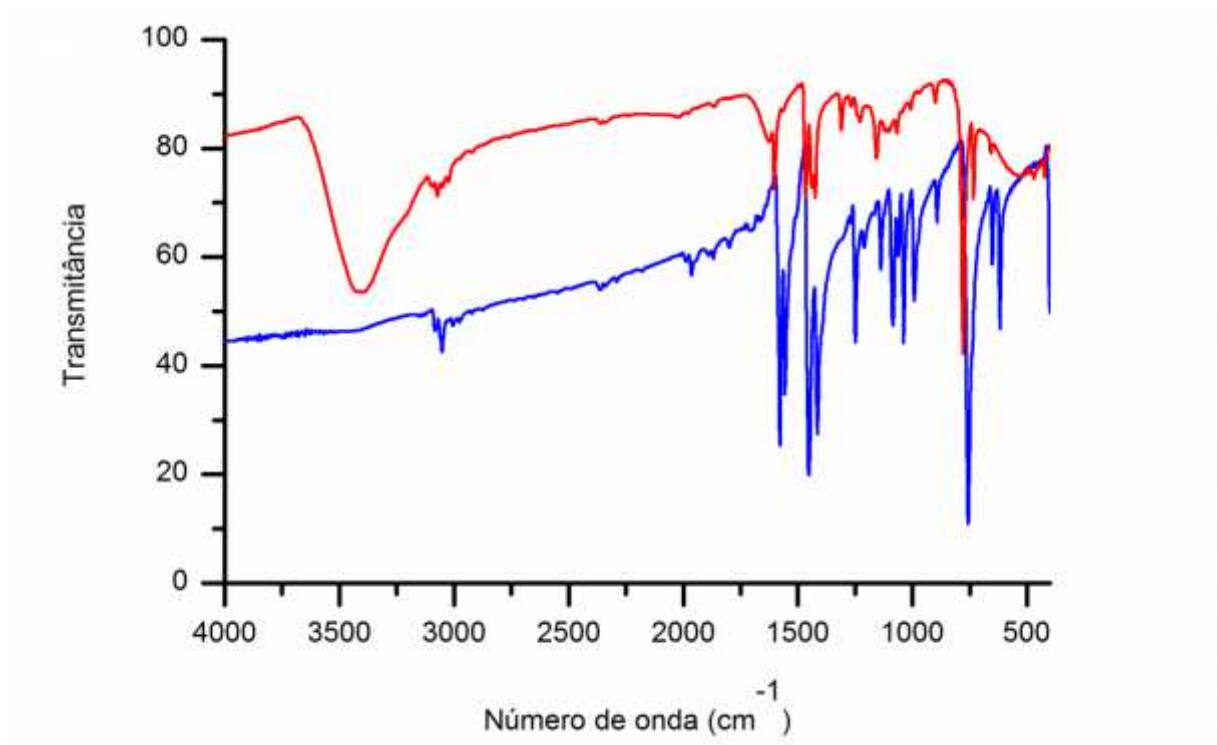


Tabela 4 – Atribuição das principais bandas no infravermelho para o complexo.

Atribuição	Número de onda experimental (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda teórico (cm <sup>-1</sup> ) (STRUKL, 1971)
H <sub>2</sub> O adsorvida	3413	-
$\nu_{C-H}$	3020-3105	3030-3105
$\nu_{anel}$ (C=C e C=N)	1600	1600
$\nu_{anel}$	1465	1460
$\nu_{anel}$ e $\delta_H$	1426 e 1308	1425 e 1308
$\delta_H$ no plano	1157	1153
$\delta_H$ fora do plano	775 e 729	762 e 735

Tabela 5 – Atribuição das principais bandas no infravermelho para o ligante.

Atribuição	Número de onda experimental (cm <sup>-1</sup> )	Número de onda teórico (cm <sup>-1</sup> ) (STRUKL, 1971)
$\nu_{\text{anel-H}}$	3092-3049	3086-3052
$\nu_{\text{anel}}$ (C=C e C=N)	1577	1579
$\nu_{\text{anel}}$ e $\delta_{\text{H}}$	1454 e 1410	1448 e 1401
$\nu_{\text{anel}}$	1250	1248
$\delta_{\text{anel-H}}$ no plano	1086	1083
$\delta_{\text{H}}$ fora do plano	1035	1039
Respiração do anel	992	991
$\delta_{\text{H}}$ fora do plano (4 H adjacentes)	755	753
$\delta_{\text{anel}}$ no plano	617	618
Torção do anel	399	398

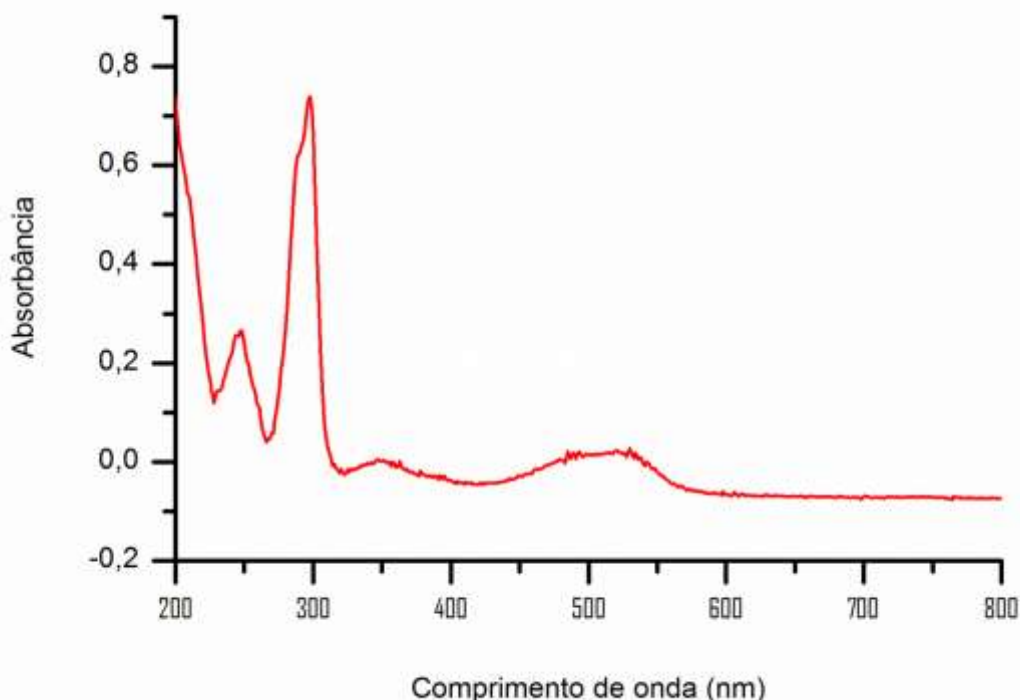
Através dessa análise podemos concluir que o complexo foi sintetizado com êxito e que suas bandas correspondem às descritas na literatura. Além disso, ocorre um deslocamento para maiores números de onda das vibrações correspondentes às ligações do anel bipyridínico, indicando uma maior energia necessária nesse movimento ocasionada pela rigidez do sistema.

#### 5.1.4. Espectroscopia no Ultravioleta-visível

O espectro na região do ultravioleta obtido para uma solução aquosa do complexo está representado na figura 17.



Figura 17 – Espectro no ultravioleta-visível do complexo.



Na região do ultravioleta-visível ocorrem as transferências eletrônicas intrínsecas do complexo metálico, que variam com o metal de transição, o tipo de ligante e a proporção metal:ligante. No caso de complexos de  $\text{Fe}^{+2}$  com ligante 2,2'-bipiridina há duas estruturas possíveis de  $[\text{Fe}(\text{bpy})_x]^{2+}$  com  $x$  igual a 1 ou 3. No caso do  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  acima de 300 nm, a transição eletrônica característica máxima ocorre em 523 nm e para o  $[\text{Fe}(\text{bpy})_1]^{2+}$ , em 435 nm (WILLIAMS, 1955). Logo, como o máximo de absorção do composto obtido ocorre em aproximadamente 528 nm, confirma-se que o metal está ligado a três ligantes bipiridina.

Os compostos de  $\text{Fe}(\text{II})$  coordenados à ligantes diiminos apresentam cor vermelha intensa devido à transferência de carga metal-ligante. A estabilidade desses compostos está associada à retrodoação  $\pi$  oriunda dos orbitais preenchidos  $t_{2g}$  do ligante diimina. O espectro de transferência de carga apresenta bandas em 521, 350 e 298 nm atribuídas à interação  $d \rightarrow \pi_1$ ,  $d \rightarrow \pi_2$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ , respectivamente (LEVER, 1984). Além disso, o ligante bipiridina absorve em 248 nm conforme a base de dados NIST.

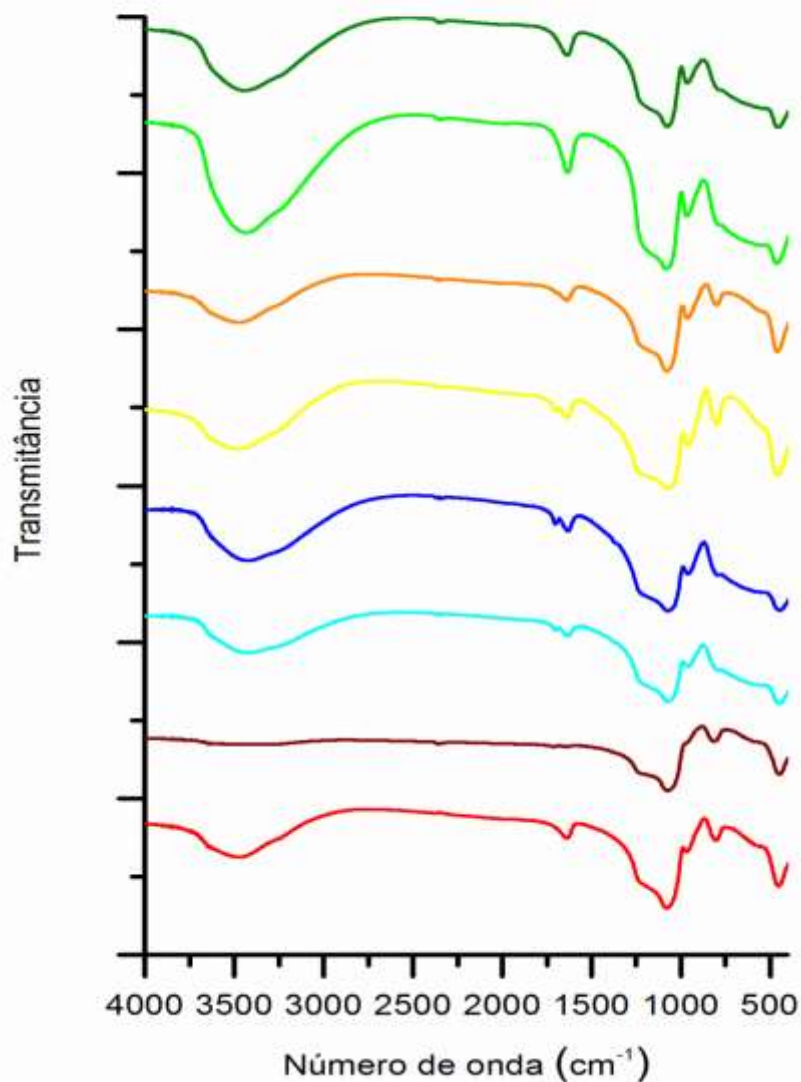
## 5.2. Caracterização dos Materiais

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e por difração de raio-X.

### 5.2.1. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro na região do infravermelho de todos os materiais e das duplicatas está na figura 18.

Figura 18 – Espectro na região do infravermelho dos materiais: aSiO<sub>2</sub> (—), bSiO<sub>2</sub> (—), aSiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (—), bSiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (—), aSiO<sub>2</sub> + [Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (—), bSiO<sub>2</sub> + [Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (—), aSiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> + [Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (—), bSiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> + [Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> (—), com a e b materiais idênticos.



As principais bandas dos materiais bem como a atribuição estão na tabela 6.

Tabela 6 – Atribuição das principais bandas no infravermelho para os materiais.

Material	aSiO <sub>2</sub>	aSiO <sub>2</sub> +	aSiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	aSiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> +
Atribuição		[Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>		[Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>
$\nu_{OH}$ de grupos silanóis e água adsorvida	3481	3416	3486	3448
$\delta_{HOH}$ de H <sub>2</sub> O	1638	1636	1638	1640
$\nu_{SiOSi}$ assim.	1085	1069	1077	1077
$\nu_{SiOTi}$ e $\nu_{Si-OH}$	966	962	955	957
$\nu_{SiOSi}$ sim.	807	811		
$\nu_{CH}$ fora do plano			791	787
$\nu_{anel}$ siloxano	455	449	460	457
Material	bSiO <sub>2</sub>	bSiO <sub>2</sub> +	bSiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	bSiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> +
Atribuição		[Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>		[Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>
$\nu_{OH}$ de grupos silanóis e água adsorvida	3500	3434	3440	3471
$\delta_{HOH}$ de H <sub>2</sub> O	1634	1630	1634	1638
$\nu_{SiOSi}$ assim.	1073	1077	1083	1077
$\nu_{SiOTi}$ e $\nu_{Si-OH}$	971	966	955	959
$\nu_{SiOSi}$ sim.	816	803		
$\nu_{CH}$ fora do plano			791	799
$\nu_{anel}$ siloxano	449	447	464	463

Uma banda larga é observada entre 3400-3500 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento O-H de grupos silanóis de superfície e da água adsorvida, que é confirmada pela banda de deformação em torno de 1635 cm<sup>-1</sup>. A rede da sílica apresenta estiramento de Si-O-Si em torno de 810 e 1080 cm<sup>-1</sup> simétrico e assimétrico, respectivamente. Em torno de 450 cm<sup>-1</sup> há evidência do estiramento de anéis siloxanos, unidade SiO<sub>4</sub> tetraédrica. Com a incorporação do titânio na rede de sílica, há um aumento na intensidade da banda em 965 cm<sup>-1</sup> e deslocamento para menores números de onda dependendo da razão Si/Ti. A sílica pura tem uma pequena banda nessa região associada ao estiramento Si-OH dos grupos silanóis superficiais, que se soma ao estiramento Si-O-Ti para as amostras que possuem TiO<sub>2</sub> deslocando para menores comprimentos de onda. Isso mostra que o titânio foi realmente incorporado à rede, porém a análise quantitativa da razão Si/Ti por espectroscopia vibracional é questionada por muitos pesquisadores. Em aproximadamente 790 cm<sup>-1</sup> há evidência de uma banda associada à deformação C-H fora do plano do anel da bipyridina e,

apesar dessa ser a única banda do complexo não encoberta pelas da rede da sílica, a coloração rósea do material corrobora com o sucesso da impregnação (DAVIS, 1997).

### 5.2.2. Área Específica

Na tabela 7 estão os valores de área específica obtida, pelo método BET, para cada material.

Tabela 7 – Área específica dos materiais.

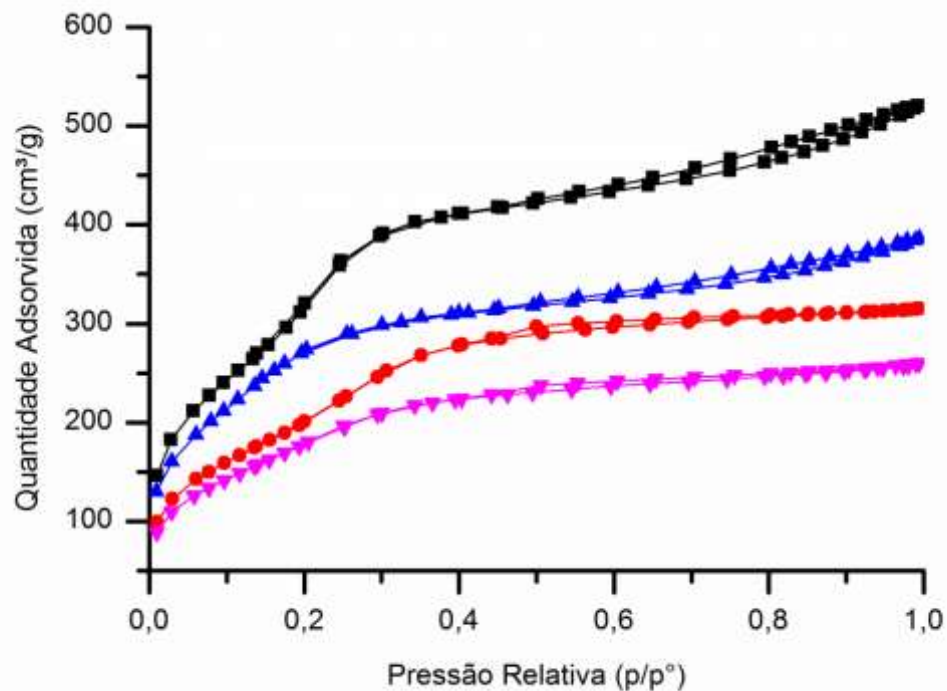
Material	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	
	Material A	Material B
SiO <sub>2</sub>	1090	1098
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	693	708
SiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	943	903
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	565	618

Ao ocorrer incorporação de TiO<sub>2</sub> na rede da sílica, a área específica diminuiu 30%, como era esperado. Ao impregnar o complexo nos materiais também houve diminuição da área específica pela obstrução dos poros pelo mesmo. Esses resultados, no entanto, são muito significativos quando comparados à área específica do catalisador comercial P25 de apenas 50 m<sup>2</sup>/g. Espera-se que o aumento da área possa possibilitar um maior contato entre o catalisador e o substrato, melhorando a eficiência.

### 5.2.3. Isotermas de Adsorção/ Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de fisissorção de nitrogênio sobre os catalisadores são apresentadas na figura 19.

Figura 19 – Isotermas de adsorção/ dessorção de nitrogênio dos materiais  $\text{SiO}_2$  (■),  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  (▲),  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (●) e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  (▼).

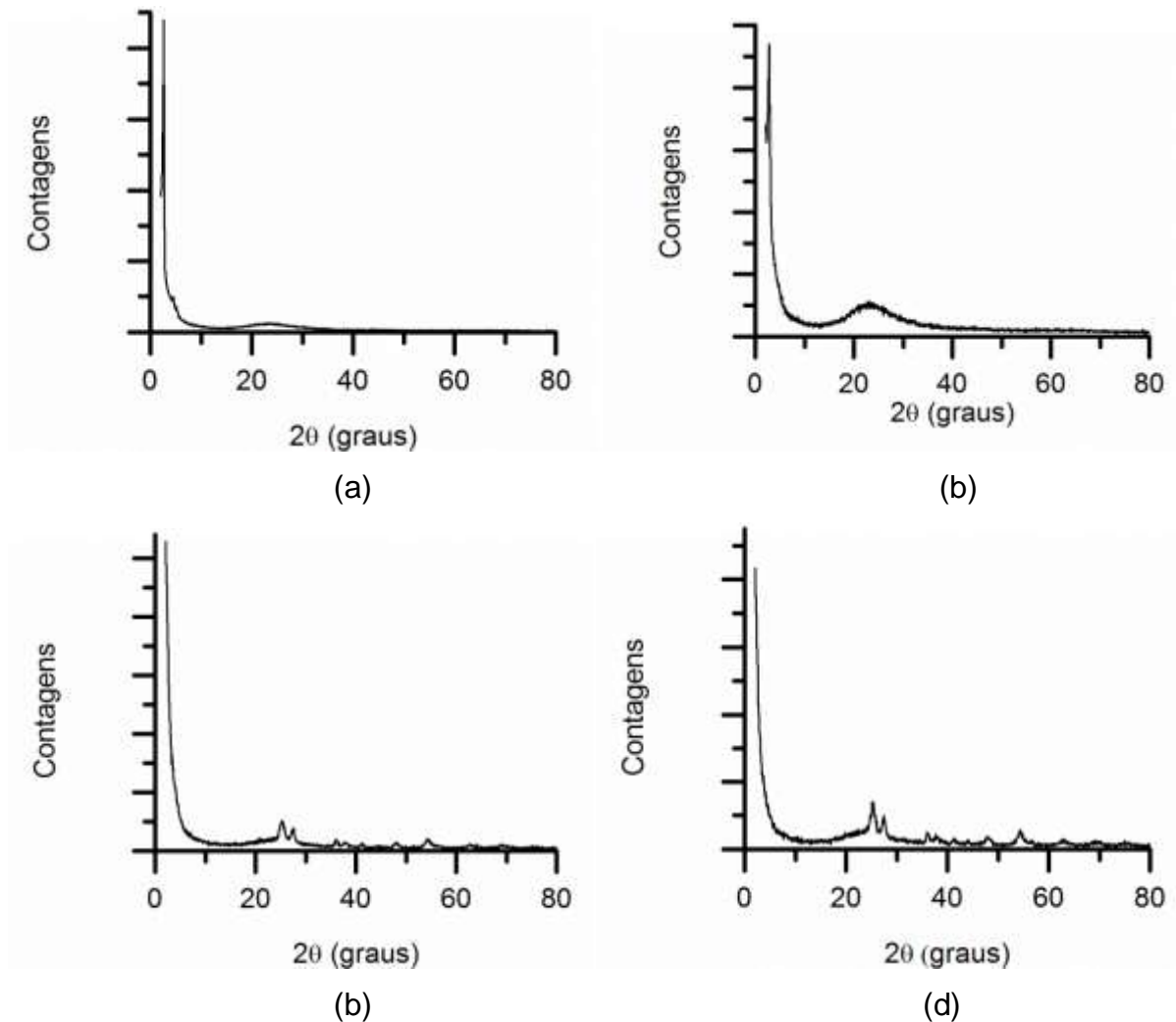


As histereses, obtidas para todos os materiais, são características do tipo IV (SING, 1985) associadas à condensação capilar em mesoporos. Além disso, ocorre uma diminuição da quantidade adsorvida pela incorporação do complexo na estrutura, que ocupa os poros do mesmo.

#### 5.2.4. Difração de Raio-X

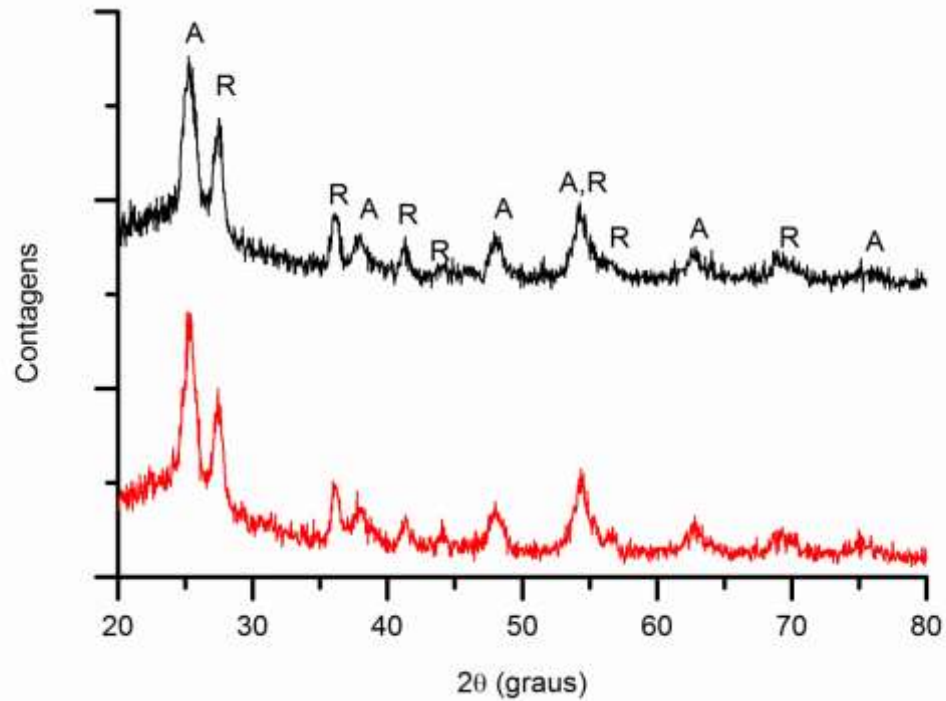
Uma amostra de cada tipo foi analisada por difração de raio-X para que se pudesse identificar as fases que as compunham e o efeito da adição do complexo sobre as mesmas. Os difratogramas são apresentados na figura 20.

Figura 20 – Difratoograma de raio-X dos materiais  $\text{SiO}_2$  (a),  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  (b),  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (c) e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  (d).



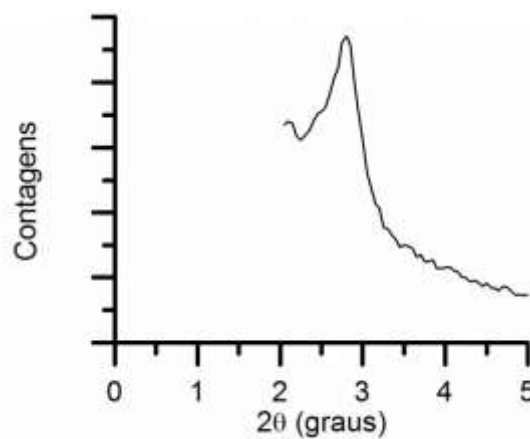
Pelos difratogramas, vê-se que não houve diferença entre as fases das amostras com e sem impregnação de complexo. A sílica apresentou perfil amorfo, como era esperado; e as amostras com  $\text{TiO}_2$  apresentaram picos referentes às fases anatase (RRUFF ID: R120064) e rutilo (RRUFF ID: R050031) como observado na figura 21.

Figura 21 – Difratoograma de raio-X dos materiais  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (—) e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  (—) com identificação das fases anatase (A) e rutilo (R).



O pico ascendente próximo a 2,8 graus – bem definido para as amostras de  $\text{SiO}_2$ - é característico de materiais mesoporosos, como ampliado na figura 22.

Figura 22 – Ampliação do pico característico de materiais mesoporosos.



### 5.3. Testes Fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados para quatro sistemas distintos A, B, C e D onde o catalisador empregado foi  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ , respectivamente. Nos sistemas A e D foi adicionado  $\text{H}_2\text{O}_2$  a fim de estudar o efeito do mesmo no sistema.

#### 5.3.1. Reprodutibilidade

Inicialmente, realizaram-se os testes de fotodegradação catalítica do fenol com os materiais sintetizados de acordo com o planejamento fatorial e os espectros de UV-Vis obtidos para cada um e sua duplicata estão nas figuras 23-26. Para todos os casos, as análises foram realizadas nos tempos de -30 min (—), 0 min (—), 15 min (—), 30 min (—), 45 min (—), 60 min (—), 75 min (—) e 90 min (—).

Figura 23 – Espectro de UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de  $\text{SiO}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

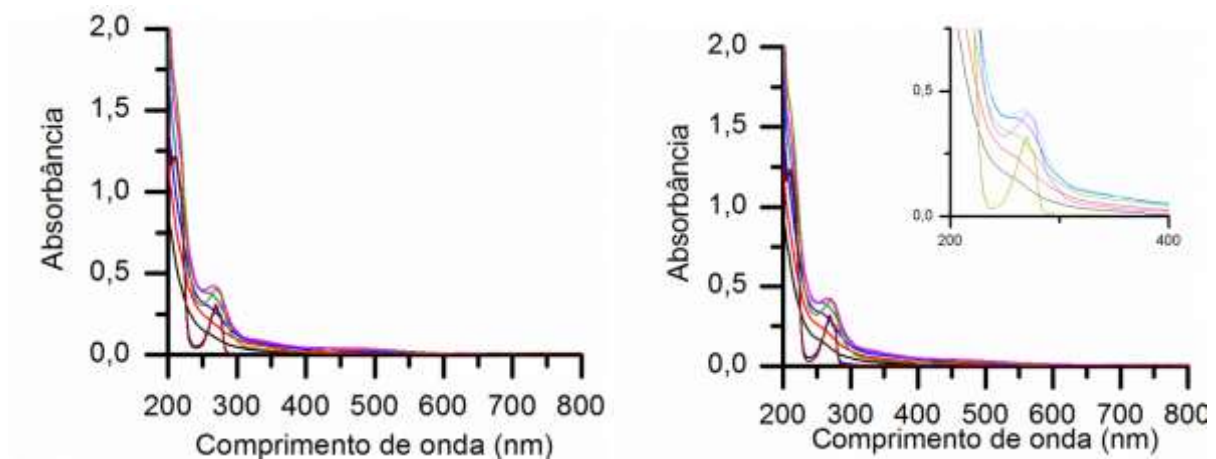




Figura 24 – Espectro de UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ .

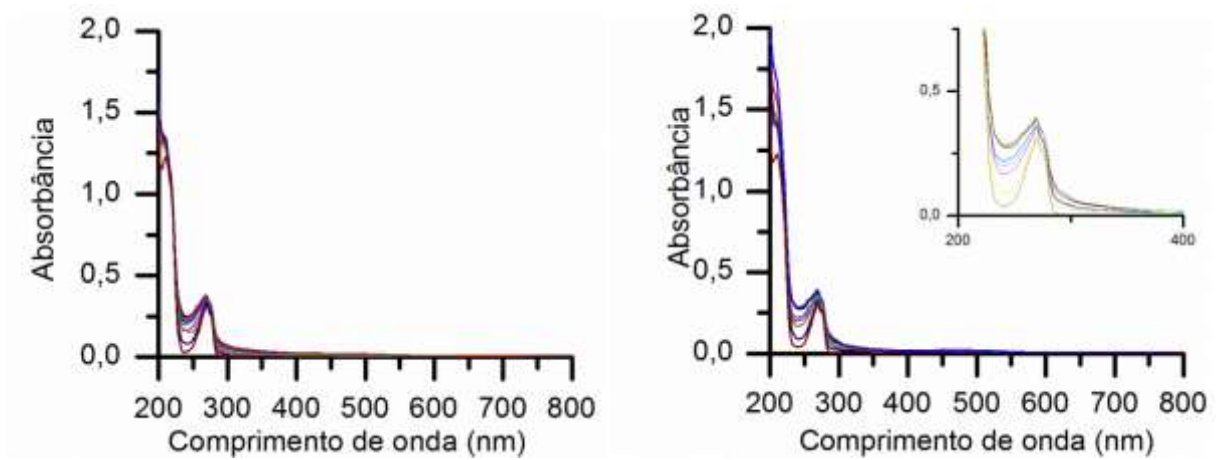


Figura 25 – Espectro de UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ .

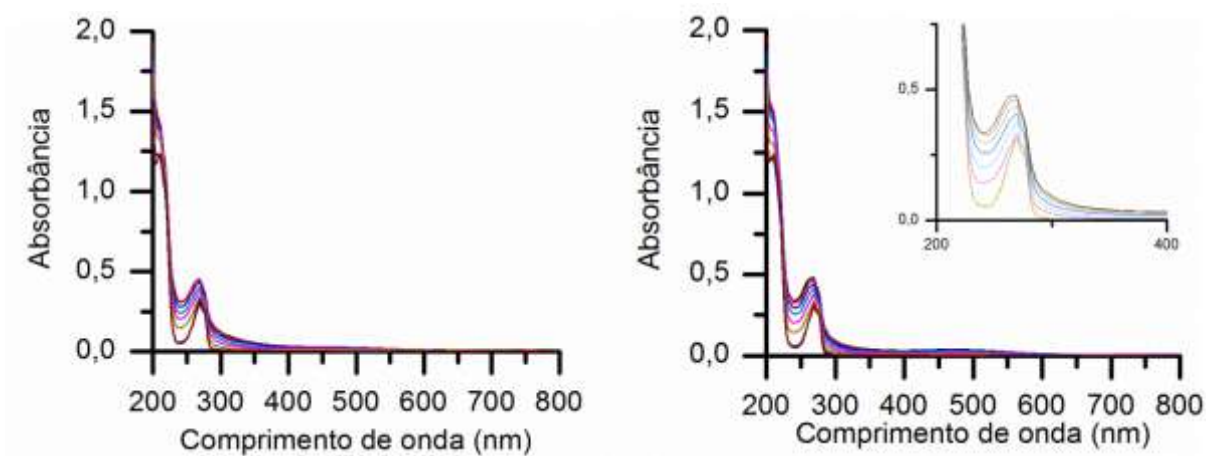
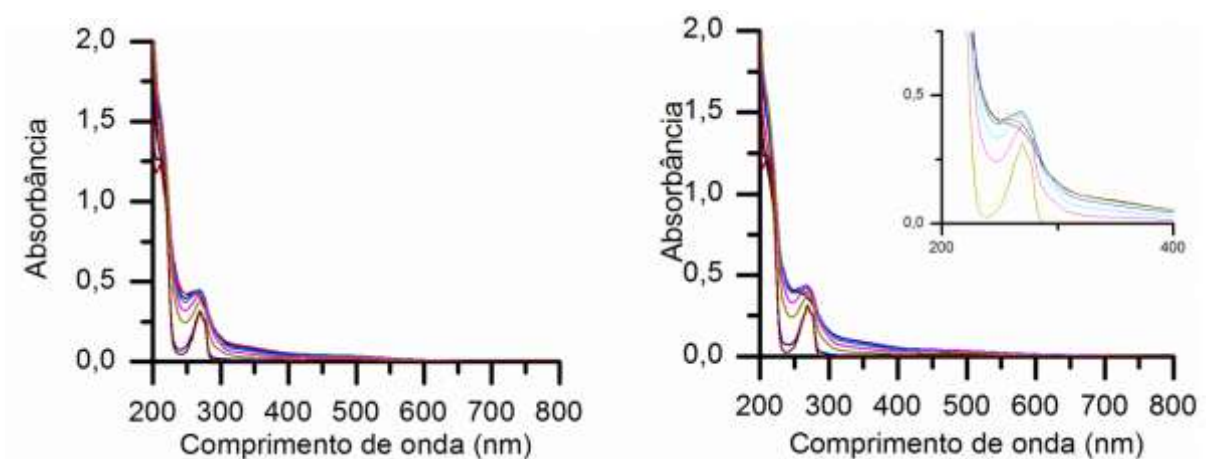


Figura 26 – Espectro de UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

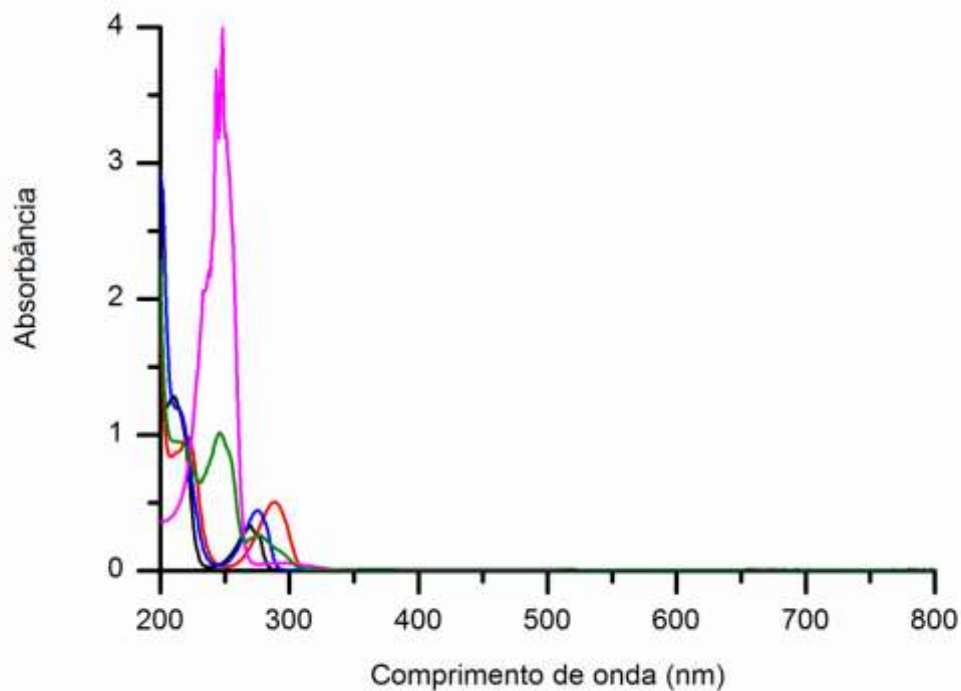


Quando comparados os testes entre as duplicatas observa-se que para tempos de reação igual obtiveram-se perfis semelhantes, com pequena variação na absorbância do mesmo devido ao erro intrínseco ao equipamento. Logo, há reprodutibilidade entre os testes e, conseqüentemente, entre os materiais sintetizados, confirmando a viabilidade de produção de materiais pelo método *sol-gel*.

### 5.3.2. Fenol e Subprodutos

A partir dos espectros apresentados, observa-se um aumento na intensidade da banda referente à máxima absorção do fenol em 269 nm devido à formação de subprodutos como catecol, hidroquinona e *p*-benzoquinona. Na figura 27 é apresentado o espectro de UV-Vis de soluções de fenol 20 mg/L, seus subprodutos de degradação na mesma concentração e de uma mistura com 5 mg/L de cada componente.

Figura 27 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol (—), hidroquinona (—), catecol (—), *p*-benzoquinona (—) e da mistura de todos os componentes (—).



Devido às bandas muito próximas entre os produtos, não foi possível quantificar a concentração de fenol em cada tempo de degradação. Além disso, a baixas concentrações, ocorre - além do aumento da intensidade da banda - um alargamento do pico de fenol com a presença dos subprodutos. Rodrigues (2001) realizou a deconvolução dos picos para determinar a concentração de fenol a partir de uma curva de calibração, porém esse tratamento não foi possível nesse trabalho devido ao pico ascendente em 200 nm.

### 5.3.3. Atividade dos Materiais

A fim de avaliar a influência do  $H_2O_2$  na fotodegradação do fenol e da fotólise, realizaram-se testes utilizando três sistemas distintos: UV,  $H_2O_2$  e  $H_2O_2/UV$ ; os espectros de absorção no UV-Vis estão nas figuras 28-30.

Figura 28 – Espectro no UV-Vis da solução de fenol utilizando somente luz UV.

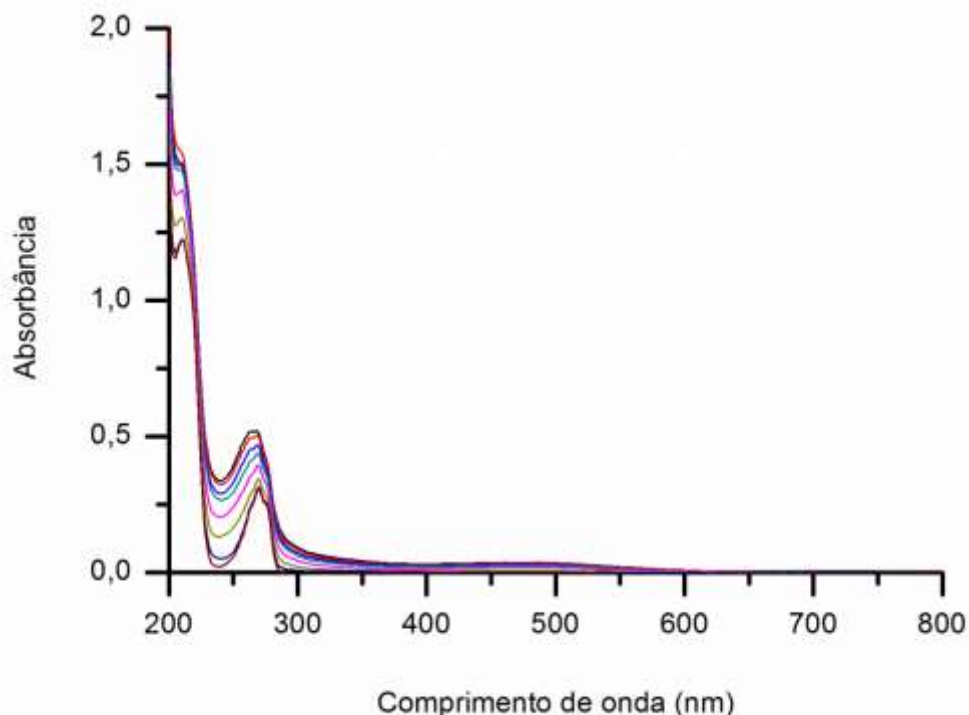


Figura 29 – Espectro de UV-Vis da solução de fenol utilizando somente  $H_2O_2$ .

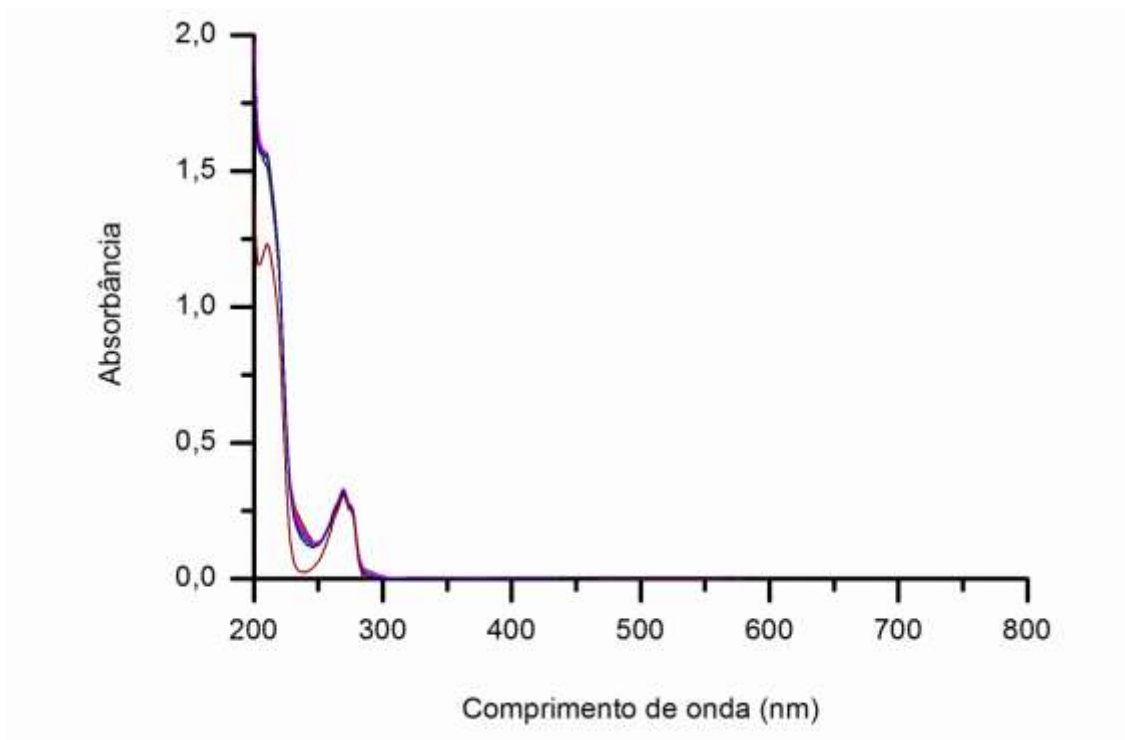
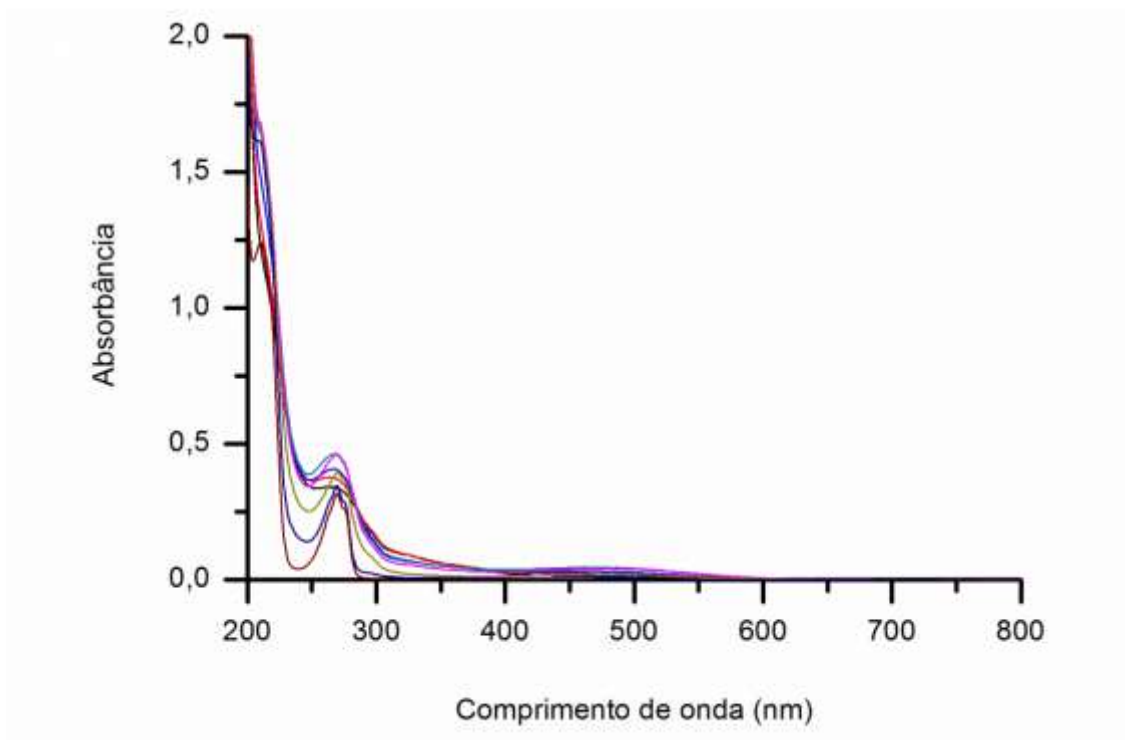


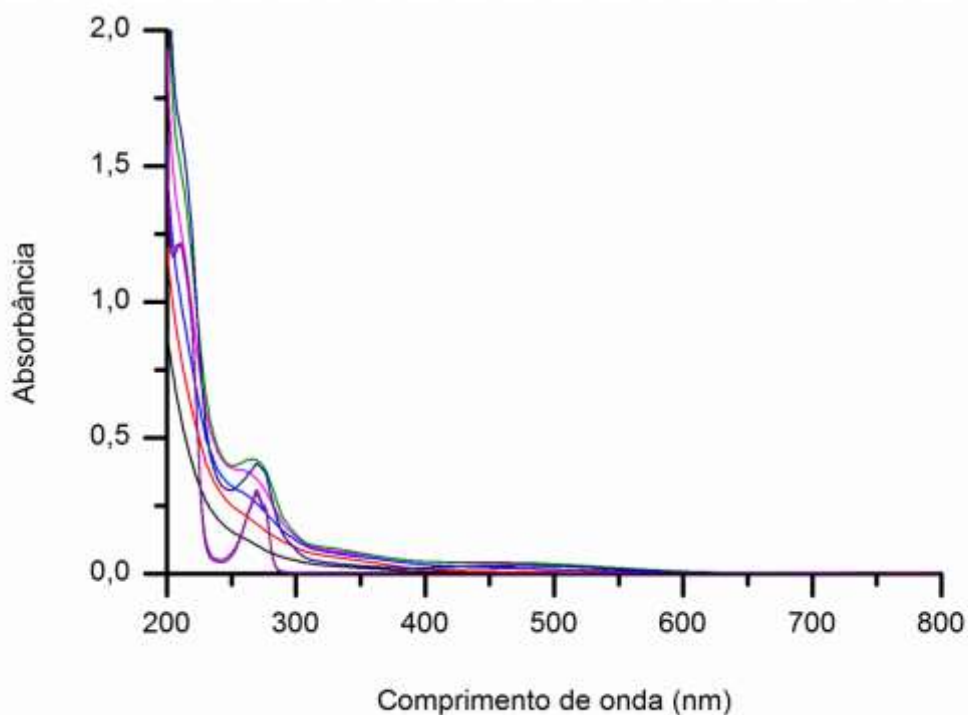
Figura 30 – Espectro de UV-Vis da solução de fenol utilizando lâmpada UV e  $H_2O_2$ .



Ao se realizar o experimento somente com luz, observou-se que houve uma degradação significativa do produto cujo efeito foi muito acentuado quando peróxido de hidrogênio foi adicionado ao sistema. Por outro lado, a degradação de fenol não ocorreu em um sistema com  $\text{H}_2\text{O}_2$  no escuro devido à falta de energia necessária para a formação de radicais  $\cdot\text{OH}$  pela quebra homolítica do mesmo.

Os espectros dos sistemas componentes do planejamento fatorial, denominados A, B, C e D, são apresentados nas figuras 31-34. Para todos os casos, as análises foram realizadas nos tempos de -30 min (—), 0 min (—), 15 min (—), 30 min (—), 45 min (—), 60 min (—), 75 min (—) e 90 min (—).

Figura 31 – Espectro de UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de  $\text{SiO}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (sistema A).

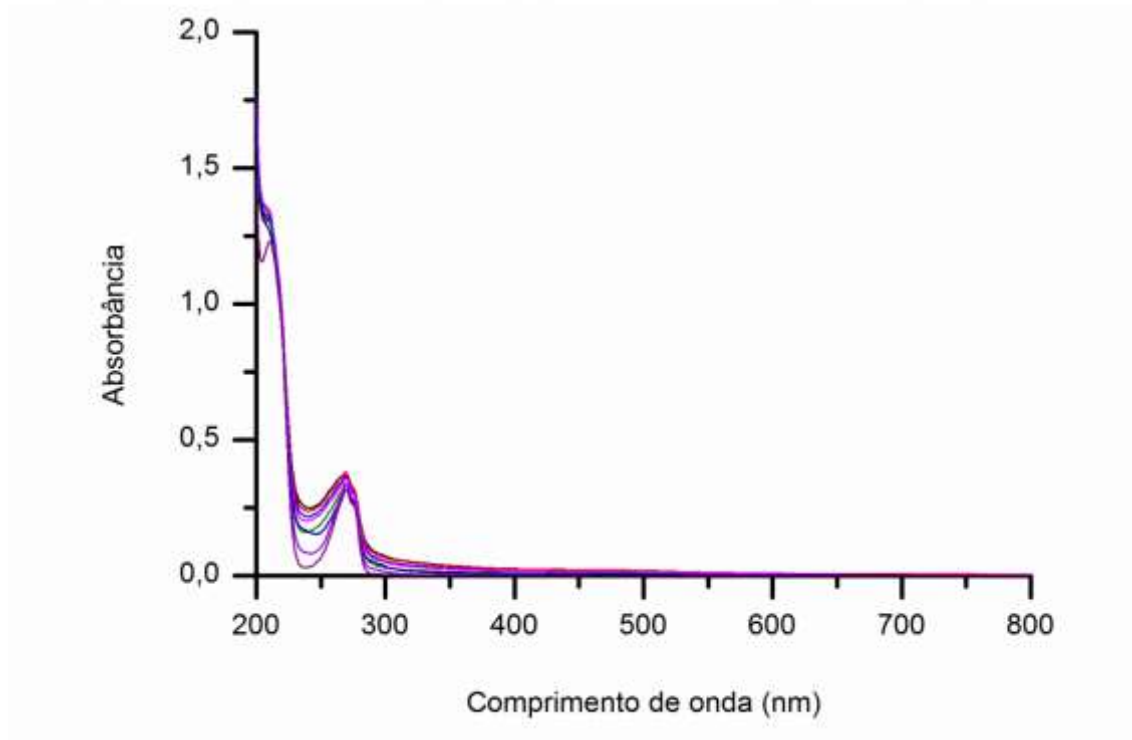


Já que a análise quantitativa da degradação do fenol não foi possível por UV-Vis, uma análise qualitativa pode ser feita por comparação de cada espectro com o sistema análogo sem catalisador.

Primeiramente observa-se que ocorre uma diminuição da concentração de fenol e seus subprodutos para o sistema A-  $\text{SiO}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ - (figura 31) em comparação ao sistema análogo  $\text{H}_2\text{O}_2$  com luz e sem sílica (figura 30) mostrando

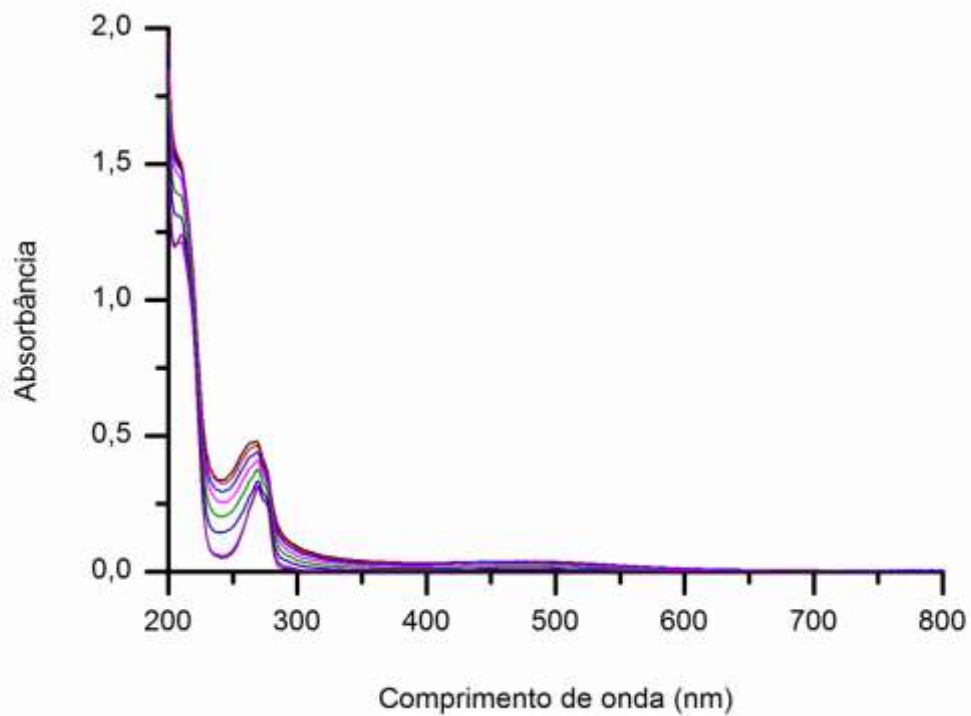
que, apesar da sílica não ter atividade catalítica, a proximidade das espécies  $\cdot\text{OH}$  e fenol adsorvidas aumentou a velocidade de degradação do contaminante.

Figura 32 – Espectro de UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (sistema B).



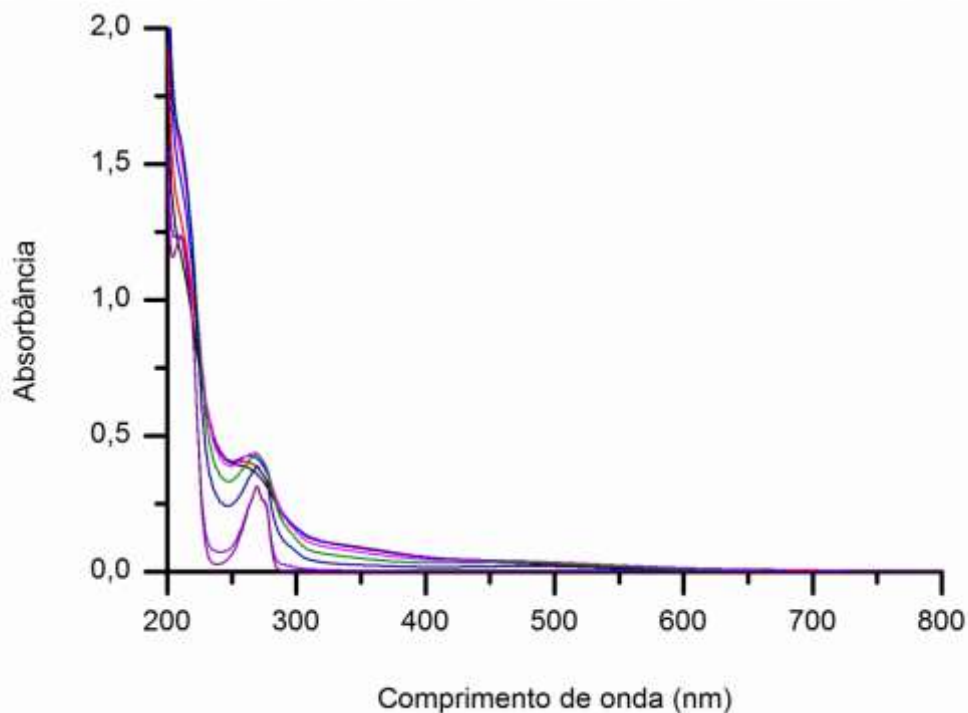
Para o sistema de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (figura 32) há pouco aumento na intensidade de absorção; mas há, mesmo assim, um alargamento do pico. Isso demonstra que há formação de subprodutos do fenol que são rapidamente degradados, em comparação à lâmpada UV sozinha (figura 28).

Figura 33 – Espectro de UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  (sistema C).



A comparação entre os espectros com luz UV (figura 28) e do catalisador de  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  (figura 33) revela que a absorção é menor para o sistema que apresenta catalisador, mostrando que esse apresenta atividade. Aparentemente, essa atividade é menor em relação ao catalisador de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  (figura 32), sugerindo que o sistema do complexo metálico é capaz de realizar reações de oxirredução que levem o fenol aos produtos de decomposição, mas essas reações são menos eficientes que o semicondutor  $\text{TiO}_2$ .

Figura 34 – Espectro de UV-Vis da solução de fenol utilizando catalisador de  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (sistema D).



Por fim, o sistema D -  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (figura 33) apresenta atividade próxima ao sistema de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (figura 30) com perfil das curvas, visualmente, diferentes. Portanto, esse sistema se apresentou eficiente para a degradação do fenol.

Podem-se classificar os catalisadores em ordem crescente de atividade na decomposição do fenol em:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV,  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2/\text{UV}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . Vale ressaltar que a decomposição ocasionada pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  é proveniente da decomposição do mesmo, ou seja, ao acabar a fonte de  $^{\bullet}\text{OH}$  a decomposição fica estacionada. Por outro lado, a degradação de qualquer contaminante *via* fotocatalise heterogênea utilizando um óxido metálico, como  $\text{TiO}_2$ , obedece uma cinética de *pseudo* primeira ordem visto que só depende da concentração de fenol. A fonte de  $^{\bullet}\text{OH}$  para essas reações é a água e o oxigênio do ar que se encontram em grande excesso, comparados ao fenol, e assim não influenciam na velocidade de degradação.



Para se determinar quantitativamente a concentração de fenol degradada em 90 min de análise, as amostras foram analisadas por HPLC e os cromatogramas são apresentados nas figuras 35-38.

Figura 35 – Cromatograma da solução de fenol degradada com  $\text{SiO}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 0 min (—) e 90 min (—).

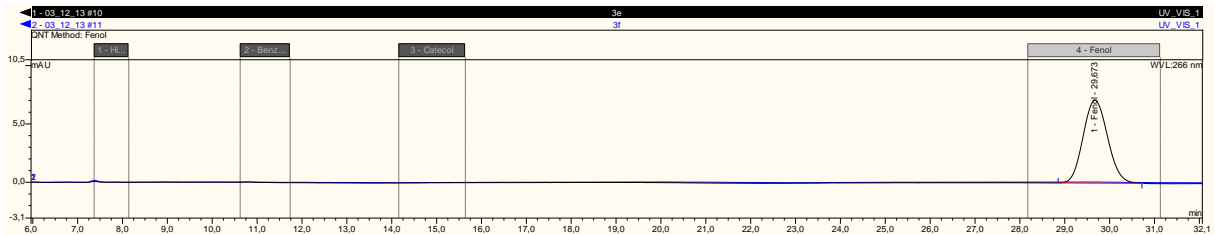


Figura 36 – Cromatograma da solução de fenol degradada com  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  em 0 min (—) e 90 min (—).

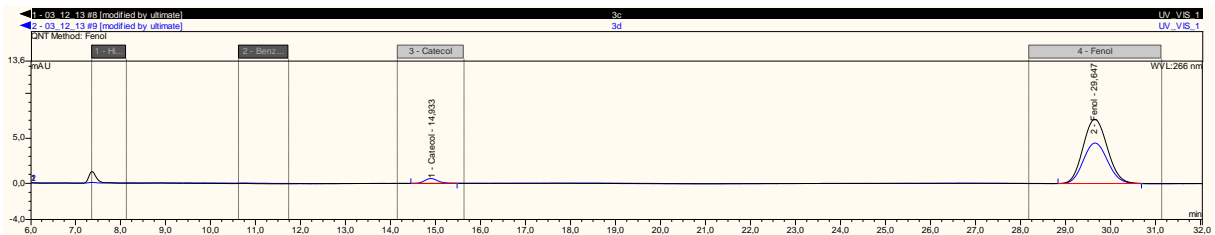


Figura 37 – Cromatograma da solução de fenol degradada com  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  em 0 min (—) e 90 min (—).

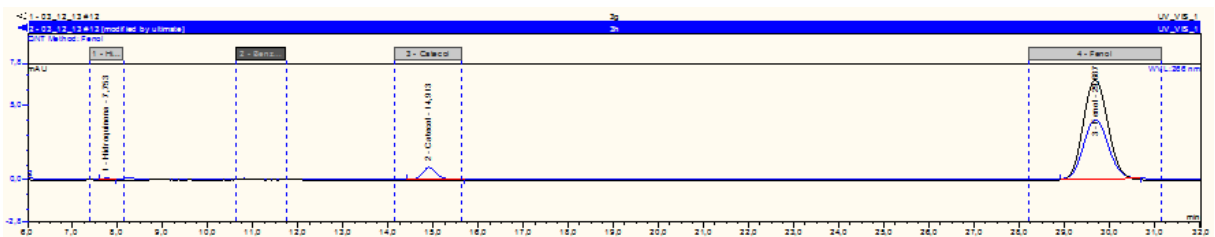
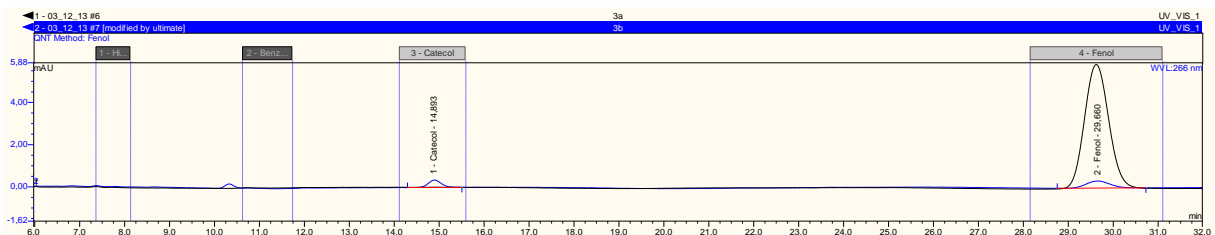


Figura 38 – Cromatograma da solução de fenol degradada com  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 0 min (—) e 90 min (—).



Na tabela 8, estão os valores de tempo de retenção e da área sob cada pico dos produtos identificados em cada análise do planejamento fatorial, bem como dos padrões.

Tabela 8 – Tempo de retenção e área dos picos dos cromatogramas dos padrões e dos sistemas fotocatalíticos.

	$t_R$ (F)	Área(F)	$t_R$ (C)	Área(C)	$t_R$ (H)	Área(H)	$t_R$ (B)	Área(B)
Mistura	29,48	1,953	14,83	1,474	7,727	1,2639	11,14	0,479
Fenol (F) 20 ppm	29,53	4,587	-	-	-	-	-	-
Catecol (C) 20 ppm	-	-	14,85	4,312	7,793	0,0669	-	-
Hidroquinona (H) 20 ppm	-	-	-	-	7,727	1,3482	11,17	0,518
<i>p</i> -Benzoquinona 20 ppm	-	-	-	-	7,747	0,2401	11,18	4,252
SiO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> t = 0 min	29,67	4,479	-	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> t = 90 min	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> t = 0 min	29,65	4,458	14,93	0,001	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> t = 90 min	29,65	2,84	14,9	0,179	7,753	0,0078	-	-
SiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> t = 0 min	29,68	4,26	-	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> t = 90 min	29,69	2,503	14,91	0,275	7,753	0,0074	-	-
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> t = 0 min	29,63	3,664	-	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> + [Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> t = 90 min	29,66	0,205	14,89	0,118	-	-	-	-

Através desses dados, podemos calcular a quantidade de fenol degradada em 90 min, considerando o fator de resposta unitário, pela simples divisão entre as áreas. A quantidade de fenol restante após 90 min de irradiação de luz para os diferentes sistemas do planejamento fatorial está na tabela 9.

Tabela 9 – Respostas geradas para o planejamento fatorial  $2^{3-1}$ .

Experimento	Fatores			Resposta (% de fenol degradado)
	TiO <sub>2</sub>	[Fe(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
A	-	-	+	100
B	+	-	-	36,3
C	-	+	-	41,25
D	+	+	+	94,4

Podemos observar que o principal produto de degradação presente após 90 min é o catecol; porém, no sistema onde houve degradação de 36,3% (utilizando SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) e de 41,25% (utilizando SiO<sub>2</sub> + [Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>) há uma pequena quantidade detectada de hidroquinona. Isso indica que para menores porcentagens de degradação ou menor tempo há a formação de hidroquinona além do catecol. Um estudo mecanístico poderia ser realizado pela análise de todas as alíquotas, retiradas a cada 15 min durante a reação, a fim de determinar os subprodutos de degradação e os tempos em que eles começam a ser formados bem como findam.

Os dados obtidos por HPLC mostram que as conclusões do espectro no UV-Vis da amostra de SiO<sub>2</sub> + [Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> não foram menos ativas que SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>; possivelmente, porque houve formação de subprodutos que alargaram o sinal, conduzindo a interpretação equivocada.

Aplicando o planejamento fatorial, o efeito para cada parâmetro estudado TiO<sub>2</sub>, [Fe(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de -5,28; -0,33 e 58,43 - respectivamente. Por essa análise, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seria o único fator que influenciaria positivamente na degradação; os outros fatores retardariam o processo. Porém, isso não é verdade, o que ocorre é a introdução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no ciclo do TiO<sub>2</sub> (de acordo com a equação 10) e do complexo e, assim, os fatores não podem ser avaliados pois não são totalmente independentes. Logo, o planejamento fatorial fracionário não é uma ferramenta confiável para avaliar o efeito do catalisador nesse caso. Outro fator é a alta concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

adicionada ao sistema, mascarando o efeito dos outros compostos, sendo necessário um estudo adicional variando a concentração do mesmo.

## CONCLUSÕES

Os materiais  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  foram sintetizados e caracterizados. Quando aplicados na degradação fotocatalítica de fenol, apresentaram atividade; sendo que o melhor catalisador foi o  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ . Observou-se que a melhor metodologia para avaliar os produtos de fotodegradação é o HPLC, pois por espectroscopia no UV-Vis obteve-se somente resultados qualitativos.

O planejamento fatorial fracionário não foi o método mais adequado para avaliar a influência desse sistema, pois os fatores são correlacionados, visto que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  participa do ciclo catalítico dos materiais.

## PERSPECTIVAS

- Difração de raio-X de monocristal do complexo sintetizado para determinação de distâncias e ângulos de ligação e planos cristalinos.
- Espectroscopia Mössbauer do complexo para confirmar o número de oxidação do metal.
- Distribuição de poros dos materiais.
- Microscopia eletrônica de transmissão e varredura dos materiais.
- Composição dos materiais, quantidade de Ti e Fe incorporados à rede, por absorção atômica.
- Variação de parâmetros como proporção Si/Ti, pH, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entre outros a fim de encontrar o sistema onde a degradação do fenol seja acelerada.
- Testar materiais na fotodegradação de outros contaminantes, como por exemplo, corantes.
- Teste colorimétrico das soluções de fenol a fim de poder quantificar por espectroscopia no UV-Vis.
- Testar amostra real, por exemplo, um efluente de indústria papelreira.

## REFERÊNCIAS

AHMED, S et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: **A review on current status and developments**, *Desalination*, v. 261, p. 2-18, 2010.

ANGELICI, R. J. **Técnica y Síntesis em Química Inorgánica**. España: Editorial Reverté, 1979. 267 p.

BELESSI, V. et al. Structure and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.73, p. 292-299, 2007.

BERNARDES, A. A. **Síntese e Caracterização de Materiais SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> e sua Aplicação na Degradação Fotocatalítica de Herbicidas**. 2010. 128 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, 2010.

BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M. The Sol-Gel Preparation of Silica Gel. **Journal of Chemical Education**, v. 71, n.7, p.599-602, 1994.

CARTAXO, M. A. M. **Degradação electroquímica de pesticidas e outros poluentes orgânicos**. 2012. 173 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.

CAVALCANTI, J. V. F. L. et al. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2051-2057, 2009.

CELZARD, A.; MARÊCHÉ, J. F. Applications of the Sol-Gel Process Using Weel-Tested Recipes. **Journal of Chemical Education**, v. 79, n.7, p. 854-859, 2002.

DAVIS, R. J.; LIU, Z. Titania-Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 11, p. 2311-2324, 1997.

DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J. Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 23, n.4, p. 387-392, 1984.

FOX, M. A.; DULAY, M. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

FREIRE, R. S. et al. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FUKUNAGA, M. T. **Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise Foto-Assistida**. 2003. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

GOUVÊA, C. A. K. **Remediação de Efluentes Derivados da Indústria Têxtil e Papeleira Utilizando Fotocatálise Heterogênea: Desenvolvimento, Caracterização e Otimização de Fotocatalisadores**. 2000. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

GRACIEN, E. B. et al. Photocatalytic activity of manganese, chromium and cobalt-doped anatase titanium dioxide nanoporous electrodes produced by re-anodization method. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 5287–5297, 2007.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

JARDIM, W. F. A Contaminação de Recursos Hídricos por Esgoto Doméstico e Industrial. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 144-146, 1992.



LEVER, A. B. P. **Inorganic Electronic Spectroscopy**. 2 Ed. New York: Elsevier Science Publisher, 1984. 864 p.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 2001. 289 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MATOS, J. et al. Ti-Containing Mesoporous Silica for Methylene Blue Photodegradation. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, p. 359-366, 2011.

MINATO, M. Y. **Estudo da Eficiência da Remoção do Fenol de Soluções Aquosas em Catodo de Carvão Ativado via Eletro-Fenton**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MO, S.; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, v. 51, n. 19, p. 13023-13032, 1995.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Rev Saúde Pública**, v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

NASSAR, E. J. et al. Influência da Catálise Ácida e Básica na Preparação da Sílica Funcionalizada pelo Método Sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.

NIST. Banco de dados: 2,2'-bipiridina. Disponível em <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C366187&Mask=400#UV-Vis-Spec>> Acesso em: 28 novembro 2013.

PALMISANO, L. et al. Activity of Chromium-Ion-Doped Titania for the Dinitrogen Photoreduction to Ammonia and for the Phenol Photodegradation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 23, p. 6710-6713, 1988.

RODRIGUES, M. B. **Degradação de Espécies Químicas de Relevância Ambiental Utilizando-se Processos Oxidativos Avançados**. 2001. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

RRUFF: Base de dados. Disponível em <<http://rruff.info/>> Acesso em: 30 novembro 2013.

SATO, H.; TOMINAGA, T. Mössbauer Studies of the Thermal Decomposition of Tris(2,2'-bipyridine)iron (II) Chloride and the Structures of the Isomers of 2,2'-Bipyridineiron (II) Chloride. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.49, n.3, p. 697-700, 1976.

STRUKL, J. S.; WALTER, J. L. Infrared and Raman Spectra of Heterocyclic Compounds – IV: The Infrared Studies and Normal Vibrations of Some 1:1 Transitions Metal Complexes os 2,2'-bipyridine. **Spectrochimica Acta**, v. 27A, p. 223-238, 1971.

STRUKL, J. S.; WALTER, J. L. Infrared and Raman Spectra of Heterocyclic Compounds – III: The Infrared Studies and Normal Vibrations of 2,2'-bipyridine. **Spectrochimica Acta**, v. 27A, p. 209-221, 1971.

SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

TAMBANI, P. C. **Estudo da Degradação de Fenol e seus Intermediários pelo Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 62, n. , p.131-140, 2005.

WILLIAMS, R. J. P. The Absorption Spectra of Home Complex Ions of Analytical Impurtunce. **Journal of the Chemical Society**, p. 137- 145, 1955.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.