

Roberta Lourenço Ziolli e Wilson F. Jardim*

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13045-970 - Campinas - SP

Recebido em 13/2/97; aceito em 23/7/97

MECHANISM REACTIONS OF PHOTODEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS CATALYZED BY TiO₂. Conventional technology used in the treatment of wastewater has been pointed as a major environmental problem for sustainable development, since minimization is not addressed accordingly. Advanced oxidation processes (AOP), based on the formation of hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$), a powerful oxidant agent, have been considered to be a potential technology for the destruction of many toxic compounds. Photocatalysis using solar light, an AOP, has been studied for nearly 20 years and recently attracted great interest as a clean-up technology. However, solar detoxification processes have not yet achieved commercial success. This article presents an overview of reaction mechanisms at the surface of semiconductors used as photocatalysts (specially TiO₂), when heterogeneous photocatalysis is used to remove hazardous compounds from contaminated sites.

Keywords: photocatalysis; hydroxyl radical; TiO₂.

HISTÓRIA

Ao longo da história, a busca por uma melhor qualidade de vida foi se traduzindo em consumo, e conseqüentemente na geração de grandes quantidades de resíduos. Como consequência, foram desenvolvidas tecnologias para minimizar o impacto causado por estes resíduos que, em sua grande maioria, baseiam-se apenas na resiliência de fase dos poluentes sem contudo destruí-lo. É o caso de tratamento de efluentes à base de carvão ativado, onde a descontaminação ocorre pela adsorção dos poluentes, ou seja, transferindo o poluente do líquido para o sólido. Assim como a adsorção, grande parte dos processos de tratamento "end of pipe" hoje usados é questionável quando analisados sob a ótica da sustentabilidade ambiental. No entanto, tecnologias que caminham simultaneamente com o desenvolvimento sustentável não são facilmente alcançáveis, principalmente a curto e médio prazos.

Verifica-se então que, entre as tecnologias atualmente empregadas para tratamento de resíduos e as tecnologias desejáveis, baseadas na sustentabilidade ambiental (concepção ainda idealizada), existe um grande abismo científico e tecnológico.

Dentre as soluções apontadas para tal problema ambiental, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), os quais são baseados na geração de radical hidroxila como oxidante. A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos POAs, e é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como TiO₂, ZnO, ou CdS, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do "band gap" do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO₂ e H₂O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. Esta tecnologia teve início aproximadamente há duas décadas atrás¹⁻⁵ sendo reconhecida pela primeira vez como tecnologia que poderia ser aplicada à remediação ambiental em 1983, onde foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de TiO₂^{6,7}. Desde então, a fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e

inorgânicos, apresentando a vantagem de poder fazer uso da energia solar como fonte de irradiação.

Porém, apesar da incontestável vantagem do processo no que diz respeito às altas taxas de degradação obtidas por cientistas e pesquisadores da área na destruição de vários tipos de compostos como chorume⁸, surfactantes⁹⁻¹¹, corantes¹²⁻¹⁶ e na remoção de prata em águas residuais de processos fotográficos¹⁷, estes resultados ainda não são considerados suficientes pelo setor tecnológico para a comercialização desta técnica. Na verdade, a maior dificuldade enfrentada para que a fotocatalise atinja níveis de comercialização está centrada no problema de ampliação de escala, ou seja, sair da escala de bancada para piloto e industrial, problema este crônico no nosso país. Em nosso laboratório, usando reatores de até 5 L de volume total, uma solução 1,0 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ de fenol em água destilada foi completamente oxidada em menos de 2 horas de irradiação¹⁸. Já quando o substrato utilizado foi uma amostra real de derivados de petróleo brasileiro em água de mar, a taxa de degradação alcançou níveis bastante altos (90 %) num período de 7 dias de irradiação¹⁹.

Atualmente a fotocatalise heterogênea usando semicondutores poderia ser aplicada para uma faixa relativamente pequena de compostos e misturas com um custo relativamente igual ao de tratamentos convencionais. Para sua aplicação numa faixa mais larga de compostos e misturas, ainda são necessários mais estudos nesta área para que através de um conhecimento mais profundo dos mecanismos envolvidos possam ser criadas soluções que sejam capazes de otimizar o processo de tal maneira a torná-lo viável comercialmente. Um ponto a ser ressaltado é que esta técnica vem de encontro com uma tecnologia sustentável no sentido de minimização de resíduos, uma vez que o tratamento de grandes volumes de efluentes dificultaria sua aplicação. Este artigo faz um levantamento do mecanismo geral de ação do TiO₂ na fotocatalise heterogênea de compostos orgânicos, o que é raramente discutido na literatura especializada, procurando assim melhor subsidiar uma discussão da técnica visando o uso desta tecnologia em larga escala.

INTRODUÇÃO

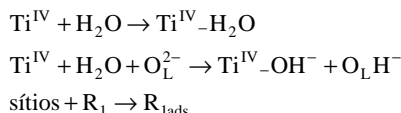
Enquanto muitos estudos têm sido feitos sobre a cinética de fotodegradação de compostos orgânicos, o mecanismo de reação

destes processos é ainda obscuro existindo muitas divergências entre os pesquisadores. A principal controvérsia é com relação à identificação da espécie iniciadora do processo de oxidação, ou seja, se a etapa inicial ocorre através da lacuna (do inglês "hole", que também tem sido traduzido como buraco) fotogerada ou via radical hidroxila (OH). Publicações mais recentes têm proposto a possibilidade de outras espécies como oxigênio singlete ou ânion superóxido serem os iniciadores dos processos fotocatalíticos. Outro ponto polêmico é a fase em que ocorre a fotooxidação: se em solução, nas proximidades do catalisador, ou se adsorvido na própria superfície do semicondutor. Há divergências ainda com relação ao envolvimento ou não de água no mecanismo de degradação de alguns compostos orgânicos, inclusive quanto à origem do radical hidroxila envolvido na fotomineralização de substratos orgânicos.

MECANISMO GERAL DAS REAÇÕES MEDIADAS POR SEMICONDUTORES NA FOTOCATÁLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

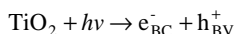
O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações abaixo^{20,21}.

Equações 1: Adsorção na partícula do catalisador (aqui usando o TiO₂ como exemplo)

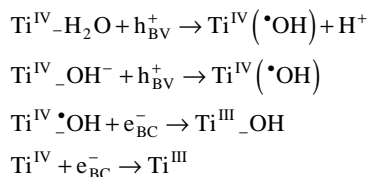


onde R₁ é um substrato

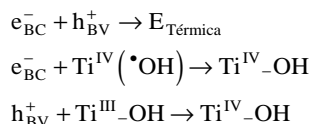
Equação 2: Excitação do semicondutor



Equações 3: Manutenção das cargas



Equações 4: Recombinação das cargas



onde:

- h⁺ = lacuna fotogerada;
- e⁻ = elétron fotogerado;
- BV = banda de valência do semicondutor;
- BC = banda de condução do semicondutor;
- O²⁻_L = oxigênio do retículo do TiO₂.

Para se compreender o mecanismo da reação do TiO₂ na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos é necessário a compreensão de mecanismos em três sistemas distintos que podem ser estudados pela química do estado sólido, química de interface e química de solução. A idéia é iniciar pelo semicondutor puro e isolado, para se chegar aos produtos finais de uma fotodegradação completa, ou seja, CO₂ e H₂O.

Todo processo se inicia com a absorção de fótons em um sólido, gerando pares elétron/lacuna (e⁻/h⁺). Para se obter a atividade catalítica esperada, o sólido em questão deve ser um semicondutor ou um isolante porque os metais dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia esta utilizada nas reações fotoquímicas. Tais estados excitados favorecem a fotodecomposição das ligações atômicas internas do sólido, excluindo, dessa forma, a maioria dos materiais semicondutores da utilização em fotocatalise.

O TiO₂ é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise, e por esta razão, várias propriedades já foram exaustivamente estudadas^{20,22,23}. Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO₂ são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO₂, partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas²⁴⁻²⁶ (Figura 1). Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada.

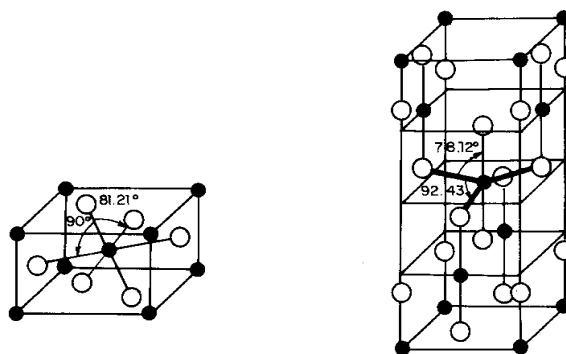


Figura 1. Cella unitária de TiO₂. (a) rutilo e (b) anatase.

Wong et alii (1995)²⁷ fizeram uma comparação entre os produtos obtidos da fotooxidação de CH₃Cl, na ausência de água, utilizando TiO₂ nas formas rutilo e anatase (P25 Degussa), através de espectroscopia na região do infravermelho. Com rutilo, os produtos da fotooxidação foram H₂CO, CO, H₂O e HCl, e com anatase os produtos obtidos foram CO₂, CO, H₂O (como grupos OH de superfície) e HCl. As diferenças nos produtos obtidos, que já eram esperadas uma vez que a fotocatalise heterogênea é um processo de superfície, são provavelmente devido a uma distribuição diferente dos sítios de superfície para os dois tipos de estrutura do TiO₂.

Embora tais diferenças existam, optou-se neste trabalho por discutir processos que possam contribuir para uma maior compreensão do(s) mecanismo(s) de reação do TiO₂ sem restrição da estrutura (rutilo ou anatase) porque, embora a forma anatase seja a mais fotoativa, investigações da estrutura na forma rutilo são bem mais frequentes na literatura. No entanto, é importante ressaltar que quando necessário será especificado o uso de uma ou outra forma e que nenhuma extrapolação dos dados será feita quando não for adequada.

O TiO₂ pode ser preparado a partir de diferentes sais (sulfato, cloreto) os quais podem deixar sobre sua superfície quantidades de impurezas aniônicas que afetam as propriedades do óxido. O comportamento de adsorção de uma superfície de TiO₂ livre de defeitos é bem diferente da superfície real na qual a presença de defeitos conduz a uma maior atividade fotocatalítica. A superfície livre de defeitos é composta de colunas de átomos de oxigênio (sobre a camada de superfície) ligados em ponte com os

átomos de titânio. Dois tipos de sítios de defeitos podem ser produzidos pela remoção de um átomo de oxigênio da ponte ou um átomo de oxigênio do retículo do TiO_2 . A figura 2 representa um modelo estrutural da superfície do TiO_2 rutilo sendo que os defeitos apontados são: sítios de vacância de oxigênio ponte; sítios de vacância de oxigênio do retículo; e sítios duplos de vacância de oxigênio ponte. As vacâncias de oxigênio conferem propriedades de oxidação-redução além de favorecer processos de adsorção sobre a superfície de TiO_2 . A adsorção é importante para compreender a reatividade da superfície porque a presença de prótons (H^+) e grupos hidroxila (OH) induz características de acidez ou basicidade de Bronsted²⁹.

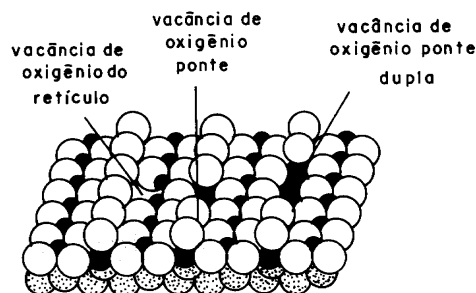


Figura 2. Modelo estrutural da superfície do TiO_2 rutilo²⁸.

Os processos de adsorção e dessorção em sistemas aquáticos são determinados pelas propriedades do adsorvente e do soluto (adsorbato). Vários fatores da estrutura do soluto são relevantes, entre eles, o comprimento da cadeia, estrutura do anel e grupos polares. Além das características do adsorvente e do adsorbato, fatores externos afetam o processo de adsorção tais como o pH, temperatura e agitação.

Em meio aquoso, tanto água molecular como dissociada estão ligadas na superfície do TiO_2 através de um mecanismo de adsorção dissociativa (Equações 1).

A figura 3 (a) representa a superfície na ausência de grupos hidroxila. Quando o átomo de oxigênio da molécula de água aproxima-se do átomo de titânio da superfície, forma-se o complexo representado em (b). Na adsorção dissociativa o átomo de hidrogênio da molécula de água migra para o átomo de oxigênio adjacente no retículo do óxido. A adsorção dissociativa ocorre primariamente em sítios de defeitos onde a adsorção molecular favorece o átomo de titânio próximo ao defeito^{24,29}.

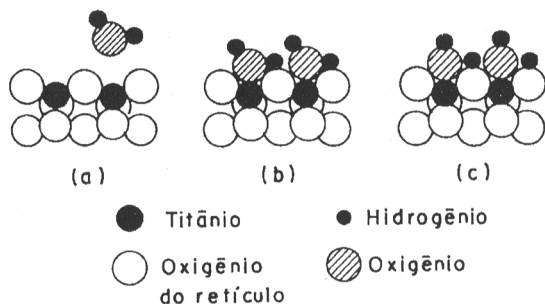


Figura 3. Grupos hidroxila sobre a superfície do TiO_2 ²¹.

Moléculas do composto orgânico, representadas por R_1 na equação 1, também são adsorvidas sobre os sítios ativos do TiO_2 como esquematizado na figura 4 que usa como modelo uma molécula de fenol. Uma vez que a superfície do TiO_2 é hidrofílica, dificulta a adsorção de alguns compostos orgânicos favorecidos por adsorção hidrofóbica.

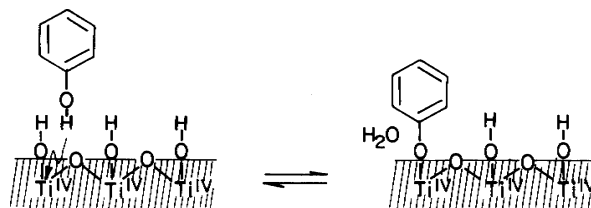


Figura 4. Adsorção de fenol na superfície do TiO_2 ³⁰.

Quando o sistema é irradiado inicia-se o primeiro passo da fotocatalise heterogênea que é a absorção de um fóton de energia maior ou igual a energia do "band gap" do TiO_2 (3,2 eV) para produzir elétrons (e^-) na banda de condução e lacunas (h^+) na banda de valência do semiconductor (Equação 2). Estas duas espécies podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície (Equações 4), desativando o fotocatalisador através da liberação de energia térmica. Ou ainda, as lacunas fotogeradas (h^+) podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos sobre a superfície do óxido para produzirem radicais hidroxila. E os elétrons fotogerados podem interagir com centros de Ti^{IV} reduzindo-o a Ti^{III} (Equações 3). A figura 5 esquematiza uma partícula de um semiconductor e os processos de excitação, manutenção das cargas e recombinação.

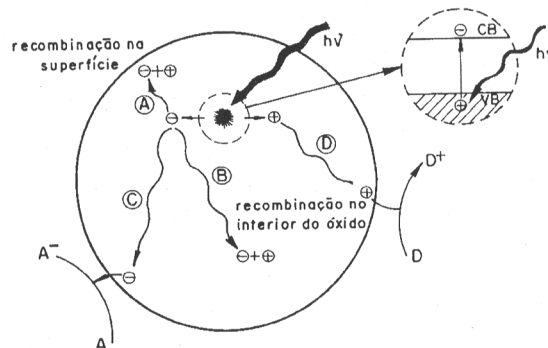
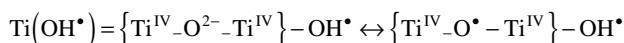


Figura 5. Esquema da partícula de um semiconductor²³.

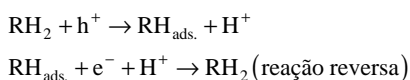
A lacuna trapeada pelos grupos OH da superfície são usualmente representadas por $\cdot\text{OH}$, embora haja evidências que oxigênio do retículo cristalino diretamente abaixo do hidróxido adsorvido é o fundamental captador de h^+ e, por isso, sua natureza exata possa ser mais semelhante a representação que segue abaixo, na qual há ressonância entre o grupo hidroxila e o oxigênio do retículo³¹.



A formação de $\cdot\text{OH}$ na superfície requer a abstração de um elétron do adsorbato alterando a ligação $\text{Ti}^{IV}\text{-OH}$. Imediatamente depois de sua formação, o radical hidroxila permanece associado com os sítios Ti^{IV} .

Os processos de recombinação do par e^-/h^+ e transferência interfacial de cargas, são competitivos e a prevalência de um ou outro inibirá ou não a atividade fotocatalítica do semiconductor. Nesse sentido, o oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação. A função do oxigênio em fotocatalise heterogênea será discutida mais adiante.

Além de o fotocatalisador apresentar sua atividade catalítica inibida pelo conhecido processo de recombinação do par e^-/h^+ , Gerischer (1995)³² propôs um outro mecanismo que afeta o rendimento quântico que é a reação reversa dos elétrons na superfície do catalisador com o primeiro produto de oxidação direta via h^+ :



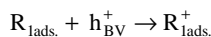
Até este ponto: adsorção, excitação, recombinação e captação pela superfície do catalisador, a maioria dos pesquisadores concorda entre si. Mas, muitas divergências existem tanto com relação às entidades que iniciam a oxidação do composto orgânico como em que fase esta ocorre.

DISCUSSÃO

I. Mecanismo direto (h^+_{BV})

O mecanismo de oxidação direta da lacuna fotogerada na banda de valência (antes que ela seja captada na superfície do TiO_2) e o composto orgânico é o menos aceito, embora o potencial de oxidação para muitos compostos orgânicos esteja acima do potencial da banda de valência do TiO_2 anatase (+2,6 V vs NHE). Então, pelo menos termodinamicamente, poderiam oxidar-se diretamente através das lacunas geradas no TiO_2 (Equação 5).

Equação 5: Oxidação direta

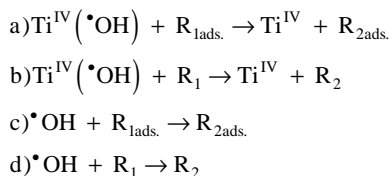


Os pesquisadores que admitem a oxidação direta (via h^+) justificam que a lacuna fotogerada atua como um oxidante através de transferência de elétrons, enquanto a oxidação indireta (via $\cdot\text{OH}$) comporta-se como radical livre abstraindo átomos de H da molécula orgânica ou adicionando-se às ligações duplas C=C, quando presentes. O mecanismo envolvendo via direta de lacunas positivas (h^+) foi postulado para explicar a oxidação fotocatalisada por TiO_2 de oxalato e íons tricloroacético, com falta de átomos de hidrogênio abstraíveis ou insaturações³³. Outros pesquisadores³⁴⁻³⁶ também têm assumido um mecanismo via oxidação direta para vários compostos orgânicos como etapa primária da oxidação.

II. Mecanismo indireto ($\cdot\text{OH}$)

A maioria dos pesquisadores considera que a oxidação ocorre indiretamente através do radical hidroxila na superfície do semicondutor (Equações 6) o qual é gerado pela lacuna trapeada na superfície do TiO_2 ^{20,21,37,38}.

Equações 6: Oxidação por meio de radical $\cdot\text{OH}$

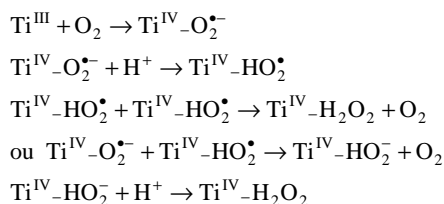


onde R_1 é um substrato e R_2 o substrato oxidado.

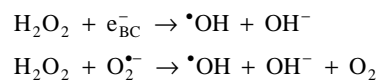
O mecanismo acima proposto é sustentado por evidências experimentais, tais como natureza de intermediários de reação hidroxilados e espécies $\cdot\text{OH}$ detectadas por EPR. No entanto, há ainda controvérsias com relação à origem destes radicais $\cdot\text{OH}$ na superfície do catalisador, por serem desconhecidas as funções exatas do O_2 e da H_2O e o mecanismo detalhado da fotorreação. Anpo et alii (1991)³⁹ sugeriram que radicais hidroxila são formados não apenas via lacunas fotogeradas e água adsorvida em sítios de Ti^{IV} na superfície, mas também via elétrons e oxigênio (oxigênio é adsorvido exclusivamente sobre sítios Ti^{III}) como mostrado pelas equações 7. É proposto que moléculas de oxigênio

dissolvido atuam como sequestradores de elétrons para formar íons superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), precursores de peróxido de hidrogênio o qual pode dissociar-se em radicais $\cdot\text{OH}$; tanto $\cdot\text{OH}$, como HO_2^{\cdot} e H_2O_2 são espécies detectadas em solução aquosa de TiO_2 irradiada.

Equações 7: Produção de radicais $\cdot\text{OH}$ via O_2

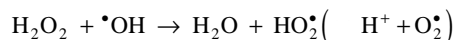


Efeitos favoráveis e indesejáveis são esperados do peróxido de hidrogênio em processos fotocatalíticos. Os efeitos favoráveis são decorrentes da redução do H_2O_2 diretamente pelos elétrons da banda de condução ou indiretamente via íon-radical superóxido, gerando radical $\cdot\text{OH}$:



Efeitos desfavoráveis podem ser observados se o H_2O_2 atuar como sequestrador de h^+ visto que ele compete com a oxidação da H_2O para formação do radical $\cdot\text{OH}$ ou oxidação do composto orgânico para o correspondente cátion-radical.

O H_2O_2 pode também ser desfavorável para a fotodegradação do composto orgânico ao produto desejado por reagir com o radical $\cdot\text{OH}$, consumindo-o e gerando a espécie HO_2^{\cdot} que é menos reativa que $\cdot\text{OH}$, entretanto esta reação é menos comum.



Finalmente, H_2O_2 pode competir com o composto orgânico pelos sítios de adsorção no fotocatalisador (este fenômeno obviamente depende da natureza química do composto orgânico) além de poder modificar as camadas superficiais do óxido semicondutor, o que certamente afeta o processo fotocatalítico da superfície⁴⁰.

Outro ponto polêmico refere-se à fase em que a oxidação do composto orgânico ocorre: se o radical hidroxila gerado permanece adsorvido na superfície do catalisador ou se é liberado da superfície para reagir em solução com o composto orgânico, que também pode estar adsorvido ou livre.

Há várias possibilidades para a reação entre os compostos orgânicos e os radicais hidroxila na superfície do fotocatalisador. O radical hidroxila pode atacar uma molécula adjacente adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; difundir pela superfície e posteriormente reagir com o adsorbato ou molécula em solução; e pode liberar-se da superfície do semicondutor e migrar para a solução como radical livre.

Não há diferença mecanística entre os casos (a) e (c) e entre os casos (b) e (d) das equações 6. Não é possível distinguir entre as reações de um radical adsorvido e as reações de um radical livre muito próximo da superfície do fotocatalisador. Por causa da sua alta reatividade, o radical não é capaz de difundir muito longe da superfície antes de reagir. Entretanto, é plausível assumir que o radical hidroxila esteja presente como um radical difusível.

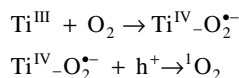
III. Mecanismo envolvendo ambas espécies (h^+ e $\cdot\text{OH}$)

Uma proposta mais recente e abrangente vem de estudos realizados por Richard e Boule (1995)⁴¹. Foi estudado o envolvimento de espécies como radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), lacuna fotogerada (h^+),

oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e íon-radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) em transformações fotocatalíticas com ZnO em meio aquoso. O autor concluiu que ambas as espécies oxidantes, $\cdot\text{OH}$ e h^+ , estão envolvidas na fotocatalise com ZnO, e que estas duas espécies apresentam diferentes regioseletividade com derivados fenólicos: $\cdot\text{OH}$ oxida em *orto* e *para* mas principalmente em *orto* e a oxidação por h^+ ocorre em *para*.

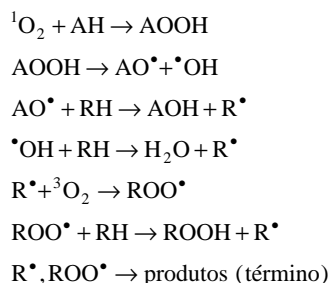
Oxigênio singlete poderia formar-se em fotocatalise de acordo com o mecanismo abaixo (Equações 8).

Equações 8: Formação de oxigênio singlete



A reatividade química do oxigênio singlete tem sido extensivamente estudada. Ele pode interagir com substratos (receptores) para gerar peróxidos, os quais podem iniciar um processo radicalar em cadeia (Equações 9).

Equações 9: Oxidação envolvendo $^1\text{O}_2$



onde AH é o receptor de $^1\text{O}_2$ e RH é um composto com hidrogênio ativo.

Os resultados experimentais obtidos por Richard e Boule (1995)⁴¹ indicaram entretanto, que a oxidação por oxigênio singlete é um caminho insignificante nas transformações fotocatalíticas com ZnO. A mesma conclusão foi obtida com o íon-radical superóxido o qual apresenta baixa reatividade química em água.

IV. Mecanismo via espécies $\text{O}_2^{\cdot-}$ e O_2^{2-}

Casos mais específicos sugerem outras espécies, diferentes das já citadas (h^+ e $\cdot\text{OH}$), como entidade iniciadora da oxidação. Lu et alii (1995)⁴², Lu et alii (1995)²⁸ e Wong et alii (1995)²⁷ verificaram que a fotooxidação de CH_3Cl sobre TiO_2 rutilo pode ser realizada na ausência de $\cdot\text{OH}$ e H_2O na superfície mas não na ausência de O_2 e que os átomos de oxigênio no produto de oxidação (CO) eram provenientes do oxigênio adsorvido e não do oxigênio (ou água) do retículo cristalino.

Os mecanismos via $\cdot\text{OH}$ e h^+ até aqui propostos e discutidos para fotocatalise heterogênea não se aplicam para os resultados obtidos por Lu (1995)⁴² nos quais não foi observada oxidação de CH_3Cl pelo $\cdot\text{OH}$, apesar de este composto possuir hidrogênio abstraiável. Os autores sugerem que o processo de fotooxidação na interface gás/sólido segue um mecanismo de reação diferente. Nesse novo mecanismo proposto as vacâncias de oxigênio (os defeitos - sítios de Ti^{III}) na superfície do semiconductor são os sítios fotocatalíticos. A produção de estados excitados de oxigênio e/ou íons negativos de oxigênio é a etapa de oxidação primária no processo e é induzido pela excitação do band gap do TiO_2 . O_2 molecular adsorve-se nos sítios de Ti^{III} e, sob irradiação UV, o O_2 adsorvido pode atuar como receptor de e^- e h^+ capturando e^- para produzir $\text{O}_2^{\cdot-}$ e/ou O_2^{2-} ou capturando h^+ para produzir O_2

neuro. As espécies aniônicas são quimicamente reativas em meio gasoso e capazes de oxidar os compostos orgânicos e o O_2 molecular neutro é desorvido da superfície (figura 6).

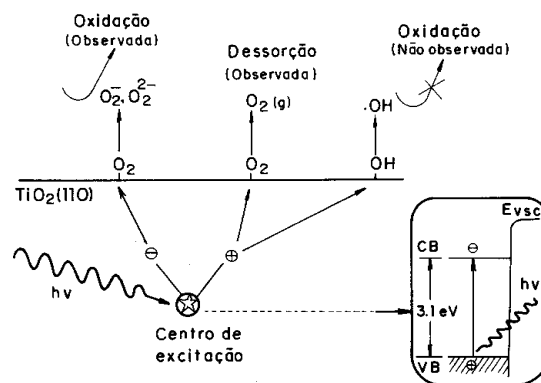
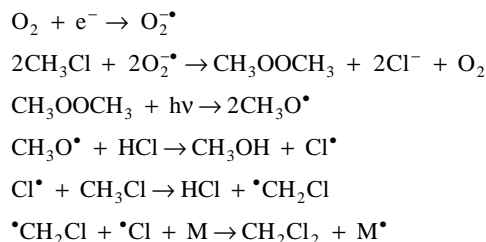


Figura 6. Representação do mecanismo inicial da oxidação de CH_3Cl mediada por TiO_2 rutilo proposto por Lu et alii (1995)⁴².

Wong et alii (1995)²⁷ obtiveram CH_2Cl_2 como intermediário da fotooxidação de CH_3Cl mediada por TiO_2 80 % anatase e sugeriram um mecanismo (abaixo) via radical livre não envolvendo H_2O , nem radicais $\cdot\text{OH}$ e h^+ , mas apenas O_2 , concordando com o proposto por Lu et alii (1995)⁴².



onde M é uma terceira molécula presente no sistema e que atua como coadjuvante neste processo, da mesma maneira que o nitrogênio atua na formação do ozônio estratosférico.

Até este ponto, foram discutidas as possíveis espécies oxidantes primárias do processo fotocatalítico utilizando TiO_2 . Mas, o processo de oxidação completa do composto orgânico resulta na formação de CO_2 e H_2O e o mecanismo das reações que leva a estes produtos não é conhecido e dependerá da natureza do substrato além de outros fatores.

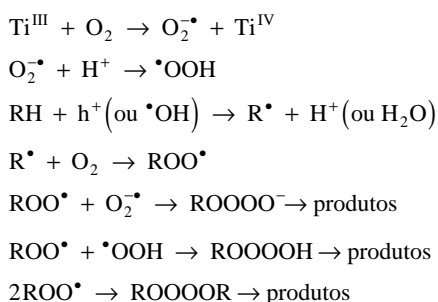
É consenso entre os pesquisadores que um fator crucial para uma completa mineralização é a presença de O_2 . Acredita-se que a função do O_2 é mais que meramente um sequestrador de e^- impedindo a recombinação do par e^-/h^+ . Entretanto, a extensão da participação do O_2 nos processos de fotooxidação não é bem definido. Anpo et alii (1991)³⁹ sugeriram o envolvimento de espécies radiculares derivadas do O_2 (formadas pela captura de e^- fotogerados) na fotooxidação de compostos orgânicos. Além da proposta de Lu et alii (1995)⁴² onde o oxigênio é a espécie oxidante primária, tem sido sugerido que o oxigênio é responsável por dar continuidade às reações iniciadas por h^+ ou $\cdot\text{OH}$, reagindo com os produtos da oxidação primária e formando peróxidos que levam a CO_2 e H_2O .

Um mecanismo para as etapas seguintes de oxidação do composto orgânico e que aceita como espécies oxidantes iniciais h^+ e $\cdot\text{OH}$ foi proposto por Schwitzgebel et alii (1995)⁴³ mostrando que elétrons e moléculas de O_2 participam da oxidação fotocatalítica e que h^+ e $\cdot\text{OH}$, embora necessários, sozinhos são oxidantes ineficientes. Os autores propõem que tais espécies

(h^+ e $\cdot OH$) são apenas oxidantes primários, não sendo capazes de dar continuidade a reação para levar a uma completa oxidação, e que O_2 tem duas funções na continuidade da oxidação: ele aceita os elétrons fotogerados no TiO_2 e é reduzido a radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$ ou HO_2^{\cdot}) concordando com Anpo et alii (1991)³⁹; e pode combinar com os radicais orgânicos, gerados sobre a h^+ ou pelas reações via $\cdot OH$ com o composto orgânico, para produzir um radical alquilperoxil (ROO^{\cdot}).

O radical superóxido sozinho é um agente oxidante inefetivo, e combina com os radicais alquilperoxil para formar um tetraóxido instável que se decompõe posteriormente. O mecanismo é constituído por 3 etapas: é iniciado por h^+ ou $\cdot OH$, propagado por radicais e prossegue por autooxidação. No mecanismo proposto (Equação 10) um radical orgânico, produzido quando uma h^+ ou $\cdot OH$ abstrai hidrogênio de um composto alifático, reage com O_2 dissolvido para formar um radical, o qual reage com o íon-radical superóxido (produzido pela redução de oxigênio pelos elétrons fotogerados) para formar um tetraóxido que se decompõe nos produtos. O tetraóxido pode também ser formado pela reação do radical com o radical hidroperoxila proveniente da abstração de H por $O_2^{\cdot -}$ ou por dois radicais. O oxigênio é essencial para estas reações de oxidação. Na ausência de ar mas na presença de um acceptor de elétrons ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} Fe^{3+}$), as espécies h^+ ou $\cdot OH$ não produziram quantidades significantes de produtos de oxidação.

Equações 10: Oxidação do composto orgânico



A oxidação procederia pela reação de Russell por 2 mecanismos: (1) o tetraóxido formado por 2 radicais alquilperoxila decompõem em cetona, álcool e oxigênio molecular e (2) o radical alquilperoxila reage com o radical $\cdot OOH$ para formar o tetróxido que se decompõe em cetona, água e oxigênio molecular (figura 7).

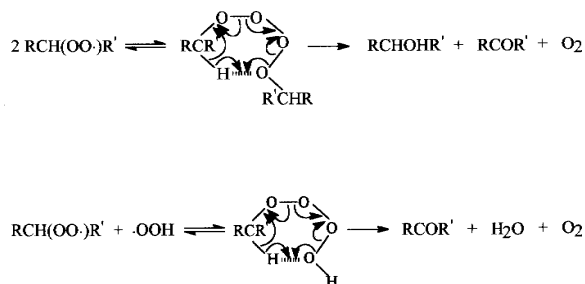


Figura 7. Mecanismo de Russell⁴³.

Um outro mecanismo que envolve a participação do O_2 , mas não via formação do intermediário tetraóxido, foi proposto por Barreto et alii (1995)³⁷ através da degradação de éter metil-tercio-butílico. O mecanismo inicia-se pela abstração de um átomo de hidrogênio por radical hidroxila ligado à superfície do TiO_2 para formar um radical orgânico o qual então reage com O_2 para formar um radical alquil peroxila. Esta reação

iniciaria uma reação em cadeia na qual o radical alquil abstrai um hidrogênio α de uma molécula orgânica insaturada próxima para formar um peróxido orgânico e mais um radical peroxila que dará continuidade à reação (figura 8).

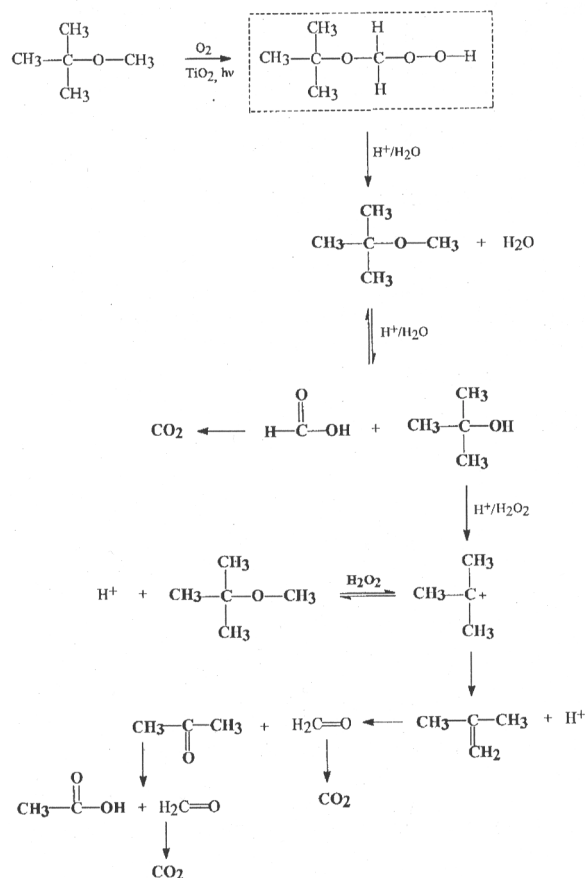


Figura 8. Mecanismo de degradação de éter metil-tercio-butílico mediada por TiO_2 ³⁷.

As fórmulas em negrito na figura 8 representam os compostos onde houve confirmação experimental positiva obtida por Barreto et alii (1995)³⁷ e o quadro pontilhado é um passo proposto mas não identificado.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora a grande maioria dos estudos de degradação fotocatalítica utilizando TiO_2 tem proposto que o passo primário no mecanismo oxidativo ocorre através do ataque do radical $\cdot OH$ sobre o substrato, não é possível adotá-lo como mecanismo exclusivo. Mecanismos de oxidação direta via lacunas fotogeradas e via estados excitados do oxigênio são também possíveis, embora com menor frequência.

Alguns pesquisadores, entre eles Richard e Boule (1995)⁴¹ e Stafford et alii (1994)⁴⁴, sugerem que tais processos ocorrem simultaneamente e são regioseletivos. Outros, como Fox e Dulay (1993)²², relatam que o mecanismo depende da fase em que a reação ocorre (sólido/líquido ou sólido/gás) e sugere que em solventes inertes (como acetonitrila) a oxidação ocorre (i) diretamente através da lacuna fotogerada, (ii) em meio aquoso, através dos radicais hidroxila ligados na superfície e, (iii) em meio gasoso pelo oxigênio singlete. Sun e Pignatello (1995)³¹ apontam que estas diferenças na espécie iniciadora da oxidação estão ligadas ou são determinadas pela natureza dos compostos orgânicos e ao pH.

De fato, a contribuição de um ou outro mecanismo, em geral,

dependerá de muitos mais fatores tais como das cargas da superfície (pHzpc) e propriedades do substrato tais como pKa e estrutura. É porque o sistema possui tantas variáveis que fica difícil a determinação do mecanismo do TiO₂ nos processos fotocatalíticos de compostos orgânicos existindo, por isso, tantas controvérsias entre os pesquisadores. São pontos comuns que a fotocatalise heterogênea é um processo de superfície e o que o oxigênio molecular é essencial nos processos fotocatalíticos.

Independentemente do mecanismo seguido, a fotocatalise tem se mostrado como uma tecnologia bastante promissora no abate de poluentes, e juntamente com outros tipos de processos oxidativos emergentes certamente deverão substituir, a médio prazo, muitas das chamadas tecnologias convencionais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao RHAЕ pelo apoio financeiro, e a um assessor anônimo pelas sugestões.

REFERÊNCIAS

- Childs, L. P.; Ollis, D. F.; *J. Catal.* **1981**, *67*, 35.
- Frank, S. N.; Bard, A. J.; *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1484.
- Izumi, I.; Fan, F. R. F.; Bard, A. J.; *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 218.
- Reiche, H.; Dunn, W. W.; Bard, A.; *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2248.
- Serpone, N.; Borgarello, E.; Harris, R.; Cahill, P.; Borgarello, M.; Pelizzetti, E.; *Sol. Energy Mater.* **1986**, *14*, 121.
- Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, 628.
- Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *J. Catal.* **1983**, *83*, 404.
- Bekbölet, M.; Lindner, M.; Weichgrebe, D.; Bahnemann, D. W.; *Sol. Energy Mater.* **1996**, *56*, 455.
- Hidaka, H.; Yamada, S.; Suenaga, S.; Kubota, H.; Serpone, N.; Pelizzetti, E.; Grätzel, M.; *J. Photochem. Photobiol.* **1989**, *47*, 103.
- Hidaka, H.; Zhao, J.; *Coll. Surf.* **1992**, *67*, 165.
- Hidaka, H.; Zhao, J.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2226.
- Davis, R. J.; Gainer, J. L.; O'Neal, G.; Wu, I.-W.; *Wat. Environ. Res.* **1994**, *66*, 50.
- Hustert, K.; Zepp, R. G.; *Chemosphere* **1992**, *24*, 335.
- Pelizzetti, E.; Minero, Carlino, M.; Vincentin, M.; Pramauro, E.; Dolci, M.; *Chemosphere* **1992**, *24*, 891.
- Chen, L.-C.; Chou, T.-C.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1520.
- Matthews, R. W.; *Wat. Res.* **1991**, *25*, 1169.
- Huang, M.; Tso, E.; Datye, A. K.; Prairie, M. R.; Stange, B. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 3084.
- Alberice, R. M.; *Dissertação de Mestrado*. Campinas, UNICAMP, 1992.
- Zioli, R. L.; Tese de Doutorado em preparação, 1995.
- Hoffmann, M. R.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- Turchi, C. S.; Ollis, D. F.; *J. Catal.* **1990**, *122*, 178.
- Fox, M. A.; Dulay, M. T.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 341.
- Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr, J. T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- Bredow, T.; Jug, K.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 285.
- Bredow, T.; Jug, K.; *Surf. Sci.* **1995**, *327*, 398.
- Mo, S. D.; Ching, W. Y.; *Phys. Rev. B.* **1995**, *51*, 13023.
- Wong, J. C. S.; Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Fan, J.; Yates Jr., J. T.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 335.
- Lu, G.; Linsebigler, A.L.; Yates Jr., J.T.; *J. Chem. Phys.* **1995b**, *102*, 4657.
- Goniakowski, J.; Noguera, C.; *Surf. Sci.* **1995**, *330*, 337.
- Serpone, N.; *Sol. Energy Mater.* **1995**, *38*, 369.
- Sun, Y.; Pignatello, J.J.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 2065.
- Gerischer, H.; *Electrochim. Acta.* **1995**, *40*, 1277.
- Mao, Y.; Schöneich, C.; Asmus, K.D.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10080.
- Carraway, E.R.; Hoffman, A.J.; Hoffmann, M.R.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 786.
- Draper, R.B.; Fox, M.A.; *Langmuir.* **1990**, *6*, 1396.
- Pelizzetti, E.; *Sol. Energy Mater.* **1995**, *38*, 453.
- Barreto, R.D.; Gray, K.A.; Anders, K.; *Wat. Res.* **1995**, *29*, 1243.
- Riegel, G.; Bolton, J.R.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4215.
- Anpo, M.; Chiba, K.; Tomonari, M.; Coluccia, S.; Che, M.; Fox, M.A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 543.
- Pichat, P.; Guillard, C.; Amalric, L.; Renard, A.C.; Plaidy, O.; *Sol. Energy Mater.* **1995**, *38*, 391.
- Richard C., Boule, P.; *Sol. Energy Mater.* **1995**, *38*, 431.
- Lu, G.; Linsebigler, A.L.; Yates Jr., J.T.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7626.
- Schwitzgebel, J.; Ekerdt, J.G.; Gerischer, H.; Heller, A.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5633.
- Stafford, U.; Gray, K.A.; Kamat, P.V.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6343.