

# Investigação dos processos de fotoquímicos do fluoreno sobre TiO<sub>2</sub> e em solução aquosa.

Denise de Sales Cordeiro\* (PG), Haroldo Kenzo Tomita (IC), Paola Corio (PQ).

denise@iq.usp.br

Instituto de Química – Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748 -- São Paulo – SP.

Palavras Chave: fotodegradação, Raman, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

## Introdução

As transformações sofridas pelas diversas substâncias liberadas no ambiente podem levar à formação de produtos com propriedades toxicológicas bastante diferentes da substância original. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) fazem parte de uma família de compostos de grande interesse ambiental porque apresentam propriedades mutagênicas e carcinogênicas, sendo considerados poluentes prioritários<sup>1</sup>. As reações fotoquímicas têm um papel importante no destino final de espécies químicas na atmosfera, e nesse sentido, estudos do comportamento fotoquímico dos HPA são relevantes para o esclarecimento de aspectos do comportamento dessas substâncias no ambiente. Neste trabalho, técnicas espectroscópicas foram usadas para monitorar os intermediários formados nos processos de degradação fotoinduzida do fluoreno, um representante da classe dos HPA.

## Resultados e Discussão

A fotodegradação do fluoreno foi estudada de duas formas: na presença e na ausência de um fotocatalisador (TiO<sub>2</sub>). Para a realização do processo fotocatalítico foi feita uma pré-adsorção desta molécula sobre TiO<sub>2</sub> e este material foi exposto à radiação ultravioleta (254 nm). Após tempos pré-determinados obteve-se espectros Raman afim de acompanhar a formação dos produtos (figura 1a). Variações na estrutura do fluoreno podem ser observadas após cerca de 30 minutos de exposição à radiação UV. Observa-se o surgimento de um modo vibracional em 1710 cm<sup>-1</sup>, característico do estiramento carbonila ( $\nu_{C=O}$ ), e revela a fotooxidação do HPA. Vale ressaltar que em tempos intermediários, o que se tem é uma mistura do composto original (fluoreno) e de seu produto de fotodegradação. Após 19 horas de irradiação percebe-se o total desaparecimento de modos vibracionais característicos de compostos orgânicos, sugerindo a ocorrência de um processo de mineralização em escala considerável: não observamos mais os sinais do fluoreno ou de seu produto inicial de degradação.

A figura 1b mostra as mudanças ocorridas nos espectros UV-VIS durante a irradiação do fluoreno em solução aquosa na ausência de TiO<sub>2</sub>. Observa-se que

o processo de fotólise do fluoreno envolve o rápido surgimento de uma banda de absorção em 258 nm – após 2,5 minutos de irradiação. Segundo a literatura, essa banda é característica da 9-fluorenona<sup>2</sup>. Em maiores tempos de irradiação, essa banda desaparece, indicando a decomposição do intermediário inicialmente formado.

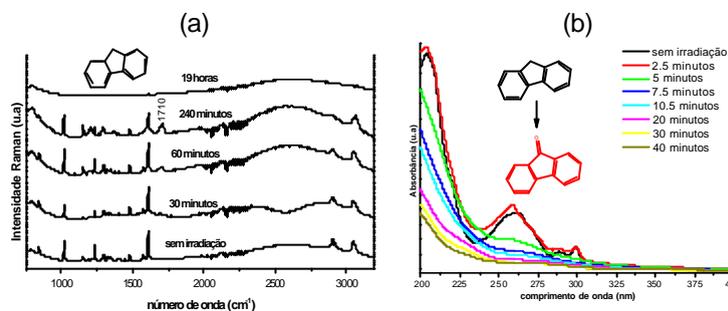


Figura 1. (a) Espectros FT-Raman ( $\lambda_{exc.} = 1064$  nm) do fluoreno sobre TiO<sub>2</sub> em função do tempo de incidência à radiação UV; (b) Espectros UV-Vis de solução aquosa de fluoreno em função do tempo de exposição à radiação UV.

A 9-fluorenona é também a espécie que se formou também no processo de fotodegradação na presença de TiO<sub>2</sub>, uma vez que o surgimento do modo vibracional em 1710 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ ) e o desaparecimento do modo vibracional em 2905 cm<sup>-1</sup> - característico do estiramento CH alifático - sugerem que a carbonila se formou na posição 9.

## Conclusões

O estudo dos processos fotoquímicos envolvendo o fluoreno sobre TiO<sub>2</sub> e em solução aquosa revela a ocorrência de um mecanismo de oxidação degradativa que leva a formação inicial de 9-fluorenona.

## Agradecimentos

Agradecemos o apoio da Fapesp, CNPq e Capes.

<sup>1</sup> Olivella, M. A. *et al. Sci. Total Environ.* **2006**, 335, 156.

<sup>2</sup> Devaux, A.; Minkowski, C.; Calzaferri, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2391.