

Estimativa do rendimento quântico de formação de radicais hidroxilas como método de avaliação da fotoatividade do TiO₂.

Paulo S. Batista^{1,*} (PG), Danilo R. de Souza^{1,2} (PQ), Rodolfo V. Maximiano⁴ (IC), Paulo S. Muller Jr (TC)³ Newton M. B. Neto^{1,4} (PQ), Antônio E. H. Machado¹ (PQ). * tio2materials@gmail.com

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Laboratório de Fotoquímica

Av. João Naves de Ávila, 2121 – Bloco 5K, CEP 38408-100 Uberlândia, MG.

² Universidade Federal da Bahia – Campus Barreiras, Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável.

³ Nanobrax, Soluções Tecnológicas e Prestação de Serviços Ltda.

⁴ Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, Laboratório de Óptica não-Linear e Pulsos Curtos.

Palavras Chave: TiO₂, rendimento quântico, radicais hidroxila, fotocatalise heterogênea, POA.

Introdução

A Fotocatalise Heterogênea pertence ao conjunto dos Processos Oxidativos Avançados. Tem sido empregado na promoção da mineralização da matéria orgânica presente em águas residuárias e efluentes industriais¹. Em vista disso, o desenvolvimento de novos materiais catalisadores tem ganhado grande atenção². A diversidade de materiais obtidos e a sua posterior caracterização para fins fotocatalíticos encontram, na estimativa do rendimento quântico de formação de radicais hidroxila³ ($\Phi_{HO\cdot}$), uma ferramenta para avaliação da atividade fotocatalítica desses materiais⁴. No presente trabalho, a oxidação do metanol a formaldeído, empregando fotocatalisador de TiO₂, e a conseqüente quantificação por espectroscopia UV-VIS desse formaldeído gerado, tem se mostrado como uma ferramenta acessível na estimativa da atividade fotocatalítica do TiO₂.

Resultados e Discussão

O $\Phi_{HO\cdot}$ mostrou-se dependente da concentração do substrato orgânico (sistemas 1 e 5). A constante cinética de pseudo primeira ordem para o HO \cdot , altamente oxidante³, indica que além da concentração, a afinidade pelo substrato orgânico também influencia na estimativa da formação desses radicais (sistemas 1 e 4). A afinidade entre radical formado e substrato é mais intensa em sistemas com maior potencial de oxidação, e o ataque privilegia regiões moleculares de maior densidade eletrônica. Segundo os valores estimados na **Tabela 1**, considerando o par metanol-formaldeído nas mesmas concentrações, encontrou-se uma variação de aproximadamente 20 vezes no valor estimado para o $\Phi_{HO\cdot}$ e para a constante cinética de formação de radicais hidroxila. Utilizou-se nos testes o TiO₂ P25 Evonick-Degussa, nas mesmas condições de fotólise. Comparando-se as constantes cinéticas de pseudo primeira ordem para descoloração do corante *New Coccine* (NC), nota-se que há pouca diferença na velocidade de descoloração nos dois sistemas, mesmo estando o corante (sistema 2) submetido a uma relação

molecular 30 vezes menor com relação ao metanol. Contudo, a velocidade de remoção de carbono orgânico presente em solução (mineralização), para esse mesmo sistema 2, apresenta-se cerca de 2,3 vezes menor, quando comparado ao sistema contendo somente o corante (sistema 3).

Tabela 1. Estimativas de $\Phi_{HO\cdot}$ para o TiO₂ P25 em diferentes sistemas, com suas respectivas constantes cinéticas de formação de radicais, descoloração e mineralização.

Sistema	$\Phi_{HO\cdot}$ (M/Einstein)	k _{HO\cdot} (min ⁻¹)	k _{descoloração} (min ⁻¹)	k _{mineralização} (min ⁻¹)
1	1,1x10 ⁻²	2,9x10 ⁻²	-	15,4x10 ⁻⁴
2	1,3x10 ⁻²	3,4x10 ⁻²	5,7x10 ⁻²	18,1x10 ⁻⁴
3	-	-	5,0x10 ⁻²	43,1x10 ⁻⁴
4	5,2x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻³	-	6,5x10 ⁻⁴
5	2,7x10 ⁻²	2,0x10 ⁻²	-	-

Sistema: 1-[Metanol]=15,6x10⁻⁴M. 2-[Metanol]=15,6x10⁻⁴M + [NC]=4,5x10⁻⁵M. 3-[NC]=4,5x10⁻⁵M. 4 -[Formaldeído]=10,6x10⁻⁴M. 5 -[Metanol] = 2M.

Conclusões

A estimativa do rendimento quântico de formação de radicais hidroxila mostrou-se dependente da natureza do substrato orgânico. A presença de metanol como co-substrato orgânico diminui a velocidade de mineralização do corante *New Coccine*. A escolha do substrato orgânico afeta a estimativa atividade fotocatalítica do TiO₂.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq, FAPEMIG e Nanobrax.

¹ Palmisano, G.; Augugliaro, V.; Pagliaro, M.; Palmisano, L. *Chem. Commun.* **2007**, 3425–3437

² Machado, A. E. H.; Miranda, J. A.; Freitas, R. F.; Duarte, E. T. F. M.; Ferreira, L. F.; Albuquerque, Y. D. T.; Ruggiero, R.; Sattler, C.; Oliveira, L. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2003**, 155, 231-241.

³ Machado, A.E.H., Velani, V., Maciel Velani, H.M., Sattler, C., Schmücker, M. *Int. J. Photoenerg.* **2008**, ID 482373.

⁴ Wang, C.; Rabani, J.; Bahnemann, D.W.; Dohrmann, J. K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, 148, 169-176.