**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Estudo de Aspectos do Comportamento
Fotoquímico e Eletroquímico de Hidrocarbonetos
Policíclicos Aromáticos.**

Dissertação de Mestrado

Denise de Sales Cordeiro

Orientadora: Prof^a Dr^a Paola Corio

São Paulo

2006

À Deus.

Aos meus pais, Juraci e Francisco.

Ao Alberto, com carinho.

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho, a valiosa ajuda de várias pessoas, de diversas formas, foi fundamental e eu não poderia deixar de registrar os meus sinceros agradecimentos:

À Prof^a Dr^a Paola Corio pela oportunidade concedida, pelos conhecimentos transmitidos, pela orientação, bem como seu carinho e amizade. Muito obrigada!

Ao Alberto pela colaboração para o desenvolvimento do trabalho, pelo carinho e atenção.

A toda a minha família. Em especial aos meus pais, Juraci e Francisco, que mesmo de longe são o meu porto seguro. A minha irmã Delaine pela amizade e carinho. O meu cunhado Max. Aos meus tios Antonio e Maria das Graças pelo apoio que me deram para mais essa etapa da minha vida. Ao meu sogro Luis e minha sogra Conceição de Lourdes pelo carinho. A todos esses pela força e confiança.

À Prof^a Márcia Temperine por ter me acolhido tão bem em seu laboratório.

Aos amigos Claudinei, Adalberto, Aline, Renata e Marise.

Aos amigos do GPQA: Lisiane, Giovana, Tilana, Rafael, Jean, Amira, Thiago, Haroldo, Mauro, Fernando, Luciene e Luciana.

Ao Prof. Renato Sanches pela cooperação e amizade.

Aos amigos do LEM: Carlos, Michele, Luiz, Gustavo Andrade, Celly, Gustavo Morari, Fábio, Marcelo, Ricardo Henrique, Rômulo, Guilherme, Yuri, Marcelo Morllote, Emerson, Paulinho, D. Elzita e Nivaldo.

Aos amigos da secretaria de pós-graduação: Cibebe, Milton, Emiliano e Marcelo.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Química pela oportunidade.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra, contribuíram para a execução deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>ii</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>iii</i>
ÍNDICE DE TABELAS	<i>vii</i>
LISTA DE ABREVIACÕES	<i>viii</i>
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	5
1.2. Fundamentos da espectroscopia Raman	14
1.3. Processos fotoquímicos	18
2. OBJETIVOS	22
3. PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1. Equipamentos	23
3.2. Materiais e reagentes	25
3.3. Métodos experimentais	25
3.3.1. Adsorção dos HPA sobre TiO ₂	25
3.3.2. Fotodegradação dos HPA sobre TiO ₂	26
3.3.3. Fotólise dos HPA	27
3.3.4. Espectroeletróquímica vibracional	28
3.3.5. Espectroeletróquímica de absorção no UV-VIS	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1. Caracterização vibracional dos HPA e do fotocatalisador TiO ₂	31
4.2. Adsorção do HPA ao fotocatalisador (TiO ₂): caracterização vibracional	36
4.3. Reatividade	38
4.3.1. Antraceno	38
4.3.1.1. Processo fotoquímico de degradação sobre TiO ₂	38

4.3.1.2. Estudo espectroeletroquímico	47
4.3.1.3. Comparação entre os processos fotocatalíticos e eletroquímicos	52
4.3.2. 9-nitroantraceno	53
4.3.2.1. O processo fotoquímico de degradação sobre TiO ₂	53
4.3.2.2. Estudos espectroeletroquímicos	55
4.3.3. Pireno	59
4.3.3.1. O processo fotoquímico de degradação sobre TiO ₂	59
4.3.3.2. O processo fotoquímico sobre sílica	62
4.3.3.3. Estudos espectroeletroquímicos	64
4.3.4. Fluoreno	71
4.3.5. Fenantreno	75
4.3.6. Fluoranteno e Criseno	78
5. CONCLUSÕES	81
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
7. CURRICULUM VITAE	88

RESUMO

Uma classe de compostos presente no material particulado atmosférico que desperta particular interesse e constitui-se em motivo de preocupação são os chamados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Estes caracterizam-se por possuir dois ou mais anéis aromáticos condensados e são formados pela queima de combustíveis orgânicos na presença de quantidade limitada de oxigênio. Além dos próprios HPA, são importantes, sob o ponto de vista ambiental, seus derivados nitrados e oxigenados. Sua identificação e quantificação são passos importantes no processo de se esclarecer os mecanismos que conduzem à formação desses derivados.

Neste trabalho, estudou-se reações fotoquímicas de HPA e nitro-HPA adsorvidos sobre o fotocatalisador dióxido de titânio (TiO_2) ou sobre sílica (SiO_2) através de técnicas de espectroscopia Raman. Foram conduzidos também estudos espectroeletroquímicos dos HPA através de espectroscopia eletrônica e Raman intensificada (efeito SERS) visando a caracterização vibracional dos produtos de processos faradâicos desses compostos sobre eletrodos, para comparação com os produtos de fotodegradação.

Os HPA estudados foram: antraceno, 9-nitroantraceno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno e criseno. Para o estudo das reações fotoquímicas foi feita uma pré-adsorção dos diversos HPA e nitro-HPA sobre TiO_2 ou SiO_2 , que foram então irradiados em 254 nm em intervalos de tempo pré-determinados. Verificou-se mudanças nas estruturas das moléculas em função da exposição à luz ultravioleta. Os resultados obtidos revelaram a formação de intermediários oxidados, com grupamentos C=O .

A combinação de dados da fotodegradação de HPA com seu estudo via eletroquímica – utilizando técnicas espectroscópicas para a identificação e caracterização de produtos – trouxe correlações importantes para esclarecer as transformações envolvidas nas etapas iniciais da fotodegradação dessas substâncias. A comparação das estruturas dos intermediários de fotodegradação e dos produtos de oxidação eletroquímica de HPA mostra que o início do processo fotocatalítico de HPA envolve uma etapa de oxidação de maneira análoga ao processo eletroquímico.

ABSTRACT

One class of chemicals that is present in the particulate matter in the atmosphere is of the so-called polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). They are object of special interest and concern due to their mutagenic properties and carcinogenic effects. PAH are characterized by the presence of two or more aromatic rings in their structure, and they are produced by the burning of organic fuels in a limited amount of oxygen. The study of the photochemical behavior of PAHs is relevant for clarifying some aspects of these complex systems. In this work, we perform experiments that include the UV irradiation of PAH, to observe which species are produced in such condition. Such investigations include the use of a photocatalysts, titanium dioxide – TiO_2 – and that will allow the comparison between degradation products in the absence and in the presence of catalysts.

Spectroscopic techniques were employed to monitorate the intermediates formed in the photoinduced degradation of PAH and their nitro derivates adsorbed or not on the photocatalyst TiO_2 . To perform the study of the photochemical reactions, the several PAH and nitro PAH were pre-adsorbed on TiO_2 or SiO_2 , and then irradiated in 254 nm, in pre-determined time intervals. Changes in the structure of the molecules were observed after the exposure to the ultraviolet radiation. Results thus obtained revealed the production of oxidized intermediates bearing the $\text{C}=\text{O}$ group.

The joint analysis of the photodegradation data with those produced by electrochemical means – using spectroscopic techniques to the identification and characterization of the products – lead to important correlations that helped to clarify the transformations that take place in the initial steps of the photodegradation of PAH. By comparing the structures of the intermediates formed both in the photodegradation processes and in the electrochemical oxidation of PAH, it was possible to conclude that the first part of the photocatalytical degradation of those PAH include an oxidation step that is analogous to the electrochemical process.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01.	Fórmulas estruturais de alguns HPA.	6
Figura 02.	Esquema do mecanismo de formação de HPA por pirólise.	7
Figura 03.	Mecanismo de eliminação metabólica do benzo[a]pireno e representação esquemática do aduto formado pela interação com o DNA.	13
Figura 04.	Esquema representativo dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e Anti-Stokes).	15
Figura 05.	Esquema representativo da partícula de um semicondutor.	19
Figura 06.	Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio utilizada nos experimentos de fotodegradação na presença de TiO ₂ .	24
Figura 07.	Esquema do experimento de fotodegradação dos HPA sobre TiO ₂ .	26
Figura 08.	Esquema do reator empregado no processo de fotólise.	27
Figura 09.	Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para a obtenção dos espectros SERS no espectrômetro Renishaw.	29
Figura 10.	Sistema eletroquímico para o estudo espectroscópico UV-VIS.	30
Figura 11.	Espectros FT-Raman do (a) fluoreno, (b) fenantreno, (c) antraceno, (d) 9-nitroantraceno, (e) fluoranteno, (f) pireno e (g) criseno sólidos ($\lambda_{exc.} = 1064 \text{ nm}$).	32
Figura 12.	Espectros Raman do (a) pireno, (b) benzo[a]pireno e (c) fluoranteno em duas radiações excitantes (632,8 e 1064 nm).	34
Figura 13.	Espectro FT-Raman do TiO ₂ comercial Degussa P25®.	35
Figura 14.	Espectro Raman do (a) TiO ₂ , (b) antraceno, (c) compósito antraceno-TiO ₂ (2% m/m) e (d) compósito antraceno-TiO ₂ (5% m/m).	37
Figura 15.	Fotodegradação do antraceno sob TiO ₂ (5% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV. (*) modos vibracionais do TiO ₂ .	39

Figura 16.	Curva da relação I/I_0 pelo tempo de exposição à radiação UV, onde I é a intensidade das bandas do antraceno em 753 e 1401 cm^{-1} , e do produto de fotodegradação em 1665 cm^{-1} , e I_0 é a intensidade da banda atribuída ao TiO_2 em 639 cm^{-1} .	40
Figura 17.	Fotodegradação do antraceno sob TiO_2 (5% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV.	41
Figura 18.	Esquema de formação dos intermediários da fotodegradação do antraceno (Paul e Sharon, 2000).	43
Figura 19.	Espectro Raman da 9,10-antraquinona ($\lambda_{\text{exc.}} = 514,5 \text{ nm}$). (Lee <i>et al.</i> , 2004).	43
Figura 20.	Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) de uma mistura constituída pelo antraceno e seu produto de degradação.	46
Figura 21.	Espectros Raman do antraceno sólido ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$) e do antraceno adsorvido sobre eletrodo de ouro ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).	49
Figura 22.	Espectros SERS do antraceno obtidos em eletrodo de ouro em solução aquosa de KCl (0,1 mol L^{-1}) nos potenciais indicados vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).	51
Figura 23.	Espectros Raman do antraceno adsorvido em TiO_2 (a) antes e (b) após exposição à radiação UV por 235 minutos (produto de fotodegradação) ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$); (c) espectro SERS do antraceno adsorvido sobre eletrodo de ouro no potencial de + 0,9 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ (produto de oxidação) ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$). Solução de trabalho: KCl 0,1 mol L^{-1} . ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$). * modos vibracionais do TiO_2 .	52
Figura 24.	Fotodegradação do 9-nitroantraceno em TiO_2 (2% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV.	54
Figura 25.	Espectros Raman do 9-nitroantraceno (a) sólido ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$) e (b) adsorvido sobre eletrodo de ouro ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).	56

Figura 26.	Espectros SERS do 9-nitroantraceno obtidos em eletrodo de ouro em solução aquosa de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) nos potenciais indicados vs. Ag/AgCl _(sat) ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).	57
Figura 27.	Espectros SERS do 9-nitroantraceno obtidos em eletrodo de ouro em solução aquosa de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) nos potenciais indicados vs. Ag/AgCl _(sat) ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$).	58
Figura 28.	Reação de redução do 9-nitroantraceno.	59
Figura 29.	Fotodegradação do pireno em TiO ₂ (2% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV.	60
Figura 30.	Mecanismo da fotooxidação do pireno catalisada pelo TiO ₂ em suspensão aquosa proposto por Wen <i>et al.</i> (2003).	62
Figura 31.	Espectros FT-Raman do pireno em sílica (2% m/m) em função do tempo de incidência de radiação UV.	64
Figura 32.	Esquema de reações envolvidas em processos de oxidação do pireno.	65
Figura 33.	(a) Espectros SERS (oxidação) do pireno obtidos em eletrodo de ouro em solução aquosa de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) nos potenciais indicados ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$). (b) Ampliação do espectro (a) na região de $2750 \text{ a } 3250 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento $-\text{CH}$ de aromático).	67
Figura 34.	Espectros SERS (redução) do pireno obtidos em eletrodo de ouro em solução aquosa de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) nos potenciais indicados ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).	69
Figura 35.	Oxidação eletroquímica do pireno acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado. Solução de trabalho: solução aquosa de pireno ($1,32 \text{ mg L}^{-1}$) em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	70
Figura 36.	Redução eletroquímica do pireno acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado. Solução de trabalho: solução aquosa de pireno ($1,32 \text{ mg L}^{-1}$) em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	71

Figura 37.	Fotodegradação do fluoreno em TiO_2 (2% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV.	72
Figura 38.	Fórmula estrutural da 9-fluorenona.	73
Figura 39.	Variação dos espectros eletrônicos de absorção de solução aquosa de fluoreno em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta.	74
Figura 40.	Fotodegradação do fenantreno em TiO_2 (2% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV.	76
Figura 41.	Reação de fotooxidação em meio aquoso do fenantreno catalisada por BiVO_4 , segundo Kohtani <i>et al.</i> (2005).	77
Figura 42.	Variação dos espectros eletrônicos de absorção de solução aquosa de fenantreno em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta.	78
Figura 43.	Fotodegradação do (a) fluoranteno e do (b) criseno sobre TiO_2 (2% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV (254 nm).	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01	Níveis típicos de HPA encontrados em amostras ambientais.	9
Tabela 02	Propriedades físico-químicas de HPA e nitro HPA.	10
Tabela 03	Carcinogenicidade de mutagenicidade de alguns HPA e nitro HPA.	11
Tabela 04	Principais modos vibracionais observados nos espectros Raman de diferentes HPA.	33
Tabela 05	Freqüências dos modos vibracionais característicos das duas principais formas cristalinas do TiO ₂ (Turkovic <i>et al.</i> , 1991 e Bonâncea, 2005).	36
Tabela 06	Dados de RMN de ¹ H (200 MHz, CDCl ₃) do antraceno e do intermediário II.	45

LISTA DE ABREVIATÖES

BC	Banda de valência
BV	Banda de condução
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SERS	“Surface Enhanced Raman Spectroscopy”
UV-VIS	Ultravioleta e visível
h	Constante de Plank
ν_0	Frequência vibracional do estado fundamental
e_v	Energia do modo vibracional
e^-	elétron
δ	Deslocamento químico
$\lambda_{\text{exc.}}$	Comprimento de onda da radiação excitante.
m	Mutipleto

1. INTRODUÇÃO

As transformações sofridas pelas diversas substâncias liberadas no ambiente, por fontes antropogênicas ou não, podem levar à formação de produtos com propriedades toxicológicas bastante diferentes da substância original. Os efeitos causados sobre o ambiente, e sobre a saúde humana, por esses compostos tóxicos são normalmente difíceis de se definir. A compreensão acerca dos processos de transporte de um contaminante entre as diversas esferas ambientais (solo/sedimentos – atmosfera – ambientes aquáticos), bem como a identificação de seu destino, são aspectos fundamentais para o monitoramento apropriado e para o controle de sítios contaminados. Existem muitos processos físicos, químicos e biológicos que influenciam o destino final de um contaminante no ambiente. Ao se estudar o comportamento dessas substâncias, há dois pontos importantes a se considerar: (1) a estabilidade química do contaminante, relacionada a sua velocidade de degradação, ou a sua persistência; e (2) sua mobilidade, ou seja, os mecanismos pelos quais a substância é transportada através do ambiente. Se a degradação for rápida, a mobilidade não será tão importante. Se o transporte for rápido, diferentes mecanismos de degradação podem ocorrer enquanto a substância em questão se desloca.

Os riscos à saúde que podem ser causados por um contaminante específico dependem tanto de suas características toxicológicas como do seu potencial poluidor, caracterizado por sua habilidade em contaminar um meio de interesse. Compostos que são transportados facilmente (por serem bastante solúveis em água, e apresentarem baixo poder de sorção) e que não são facilmente transformados (persistentes), em geral apresentam maiores potenciais

poluidores. Assim, é importante considerar os dois tipos de propriedades. Por exemplo, os maiores riscos à saúde estão geralmente associados a substâncias que são persistentes e muito tóxicas. Por outro lado, os efeitos nocivos vão ocorrer apenas se houver contato entre o receptor e o contaminante, ou seja, dependem das características de transporte.

Uma vez no ambiente, o comportamento de uma substância poluente pode ser descrito, resumidamente, pelas três seguintes possibilidades (Artiola *et al.*, 2004):

- (1) o poluente pode permanecer inalterado e no mesmo local;
- (2) o poluente pode ser transportado, passando entre as diferentes fases (ar, água ou solo) através de processos de volatilização, dissolução, adsorção, precipitação, e outros;
- (3) o poluente pode ser transformado através de processos químicos (óxido-redução, reações ácido-base, complexação, hidrólises, fotólises, etc.) ou biológicos (biodegradação).

A decomposição final de substâncias orgânicas levaria, idealmente, à formação de dióxido de carbono, água e, eventualmente, a substâncias como nitratos, sulfatos, etc. Como esses produtos são espécies inorgânicas, esse processo ideal resultaria na chamada *mineralização* das substâncias. Nas condições reais do ambiente, entretanto, são formados vários intermediários, com estabilidades variadas. Em muitos casos, a toxicidade dos intermediários é menor que a do composto original; porém, há casos em que ocorre o inverso. Justifica-se, portanto, o interesse em se conhecer detalhadamente o comportamento químico de substâncias poluentes. Nesta dissertação, o enfoque estará delimitado a uma importante classe de poluentes: os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

(HPA) – cujo comportamento constitui-se em caso exemplar das questões apresentadas até aqui.

Os HPA – compostos orgânicos com dois ou mais anéis aromáticos condensados – estão presentes tanto no material particulado em suspensão atmosférica quanto em outras matrizes ambientais, e apresentam propriedades mutagênicas e efeitos cancerígenos (Vasconcellos, 1998 e Netto *et al.*, 2000). No ambiente, estão expostos a fatores que podem transformá-los através de reações químicas, originando outros produtos que também podem ser prejudiciais à saúde humana. Por isso é de grande importância conhecer o comportamento dessa classe de compostos.

A agência de proteção ambiental dos EUA (EPA) prioriza o estudo de alguns HPA, entre eles: naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, fluoreno, criseno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno. Além dos próprios HPA, são bastante importantes, sob o ponto de vista ambiental, seus derivados dos tipos nitrados e oxigenados. Sua identificação e quantificação são passos importantes no processo de se esclarecer os mecanismos que conduzem à formação desses derivados.

A composição e a complexidade das misturas de HPA dependem das fontes emissoras. As misturas, em geral, são bastante complexas, com uma variedade de HPA em diferentes níveis de concentração (Netto *et al.*, 2000). A variabilidade da composição das misturas, a complexidade das amostras, as baixas concentrações que podem ser observadas, exigem a utilização de métodos analíticos altamente seletivos e de elevada sensibilidade.

Os métodos mais comumente usados para o estudo de HPA e seus derivados são baseados em técnicas cromatográficas ou em técnicas de

cromatografia associadas à espectrometria de massas (Sabaté *et al.*, 2001; Wen *et al.*, 2002 e Wen *et al.*, 2003). No entanto, metodologias baseadas em técnicas espectroscópicas e eletroquímicas apresentam um grande potencial a ser explorado neste estudo.

As aplicações analíticas de técnicas espectroscópicas em questões de química ambiental têm experimentado significativo aumento nos últimos anos. Existem várias razões para esse crescimento: a disponibilidade de instrumentos mais baratos e mais sensíveis; o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas intensificadas, com sensibilidade extremamente alta, capazes de atingir até mesmo resolução em nível de moléculas individuais; a necessidade de métodos alternativos, capazes de resolver problemas além do alcance de outras técnicas; os atrativos oferecidos por técnicas espectroscópicas associadas a técnicas de separação; as necessidades decorrentes do estudo de problemas de complexidade cada vez maior, que exigem combinações de diferentes técnicas. Entre as grandes vantagens das técnicas espectroscópicas vale ressaltar o fato de que, de maneira geral, são técnicas não destrutivas. Por essa e outras razões, têm sido muito usadas em aplicações *in situ* e em tempo real.

Como tendência recente, podemos observar que as técnicas de espectroscopia Raman têm sido acopladas a técnicas de separação para auxiliar não apenas na detecção, mas também na *identificação* de substâncias (He *et al.*, 2000).

A espectroscopia Raman apresenta uma série de características que a tornam conveniente para diversas aplicações:

- requer pouca preparação de amostras (o laser incide diretamente sobre a amostra);

- possibilita a análise de espécies em solução aquosa (a água tem pouca interferência);
- possibilita a utilização de fibras ópticas para análise remota (importante em aplicações ambientais, médicas e industriais);
- pode ser usada para uma vasta gama de materiais, orgânicos e inorgânicos;
- moléculas e espécies químicas apresentam uma *impressão digital* espectroscópica – isto é, o conjunto dos modos vibracionais das amostras estão univocamente relacionados à sua identidade química;
- permite a identificação e a quantificação de espécies químicas;
- possui alta sensibilidade.

Assim, procuramos apresentar de maneira geral as questões de pesquisa que encontram-se subjacentes a esta dissertação de mestrado. Na seqüência, serão apresentados com maiores detalhes aspectos importantes da química dos HPA, bem como fundamentos das técnicas espectroscópicas utilizadas, relevantes para a compreensão da metodologia e dos resultados obtidos.

1.1. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os HPA podem ser descritos como compostos orgânicos que possuem dois ou mais anéis aromáticos condensados (figura 01). São formados a partir da combustão incompleta ou pirólise da matéria orgânica (Netto *et al.*, 2000 e Lopes e Andrade, 1996).

Figura 01. Fórmulas estruturais de alguns HPA.

A formação de HPA é bastante complexa e variável, dependendo de fatores como pressão e temperatura. No entanto, uma via genérica para a reação de formação dessas substâncias é aceita: a polimerização via radicais livres, em várias etapas, até a formação de núcleos aromáticos condensados (figura 02) (Lopes e Andrade, 1996 e Richter e Howard, 2000).

Figura 02. Esquema do mecanismo de formação de HPA por pirólise (Lopes e Andrade, 1996 e Richter e Howard, 2000).

Os HPA são emitidos por fontes naturais e antropogênicas. A contribuição das fontes naturais é limitada restringindo-se, praticamente, à queima espontânea de florestas e emissões vulcânicas. As fontes antropogênicas representam o principal processo de emissão de HPA (Lopes e Andrade, 1996). Dentre elas podem ser citadas a exaustão de motores a diesel e gasolina, a exaustão de usinas de incineração de rejeitos, a fumaça de cigarro, além de vários processos industriais como produção de alumínio e a gaseificação do coque (Netto *et al.*, 2000).

Em presença de agentes nitrantes, tais como NO , HNO_3 e N_2O_5 , os HPA podem ser convertidos seus derivados nitrados, os nitro-HPA (Vasconcellos *et al.*, 1998). Estes são encontrados no ambiente como constituintes de uma mistura complexa de HPA e nitro-HPA (Li *et al.*, 2000).

Como exemplo da reatividade do material particulado na atmosfera, podemos citar a formação de nitroderivados de HPA. Estes nitro-HPA podem ser formados diretamente como subprodutos de combustões, e já foram identificados em partículas encontradas na fuligem de motores diesel, em produtos da exaustão de automóveis, em fumaça de madeira e em partículas inaláveis em ar poluído. A principal fonte de nitro-HPA, entretanto, não é a emissão direta, mas reações fotoquímicas atmosféricas envolvendo os HPA e óxidos de nitrogênio (Finlayson-Pitts e Pitts Jr., 1997). Esses derivados podem ser ainda mais tóxicos do que os próprios HPA. Os compostos 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno são componentes importantes no material particulado, embora não sejam formados diretamente por processos de combustão, mas em reações posteriores na atmosfera. Esses compostos são fortes agentes mutagênicos, sendo responsáveis por grande parte da atividade mutagênica das partículas respiráveis em suspensão no ar.

Assim como os HPA, os nitro-HPA são pouco solúveis em água e podem ocorrer tanto em fase gasosa quanto adsorvido em material particulado (Carrasco *et al.*, 2003). Há relatos na literatura que os nitro-HPA podem ser compostos carcinogênicos mais fortes do que os próprios HPA. Os HPA apresentam efeitos cancerígenos e/ou mutagênicos após transformação química ou metabólica, já os nitro-HPA podem ser agentes diretamente mutagênicos (Lopes e Andrade, 1996).

Os HPA podem ser encontrados em diversas matrizes ambientais, possuindo níveis de concentrações como podem ser observados na tabela 01 (Angerer *et al.*, 1997).

Tabela 01. Níveis típicos de HPA encontrados em amostras ambientais.

Amostra	Concentração
Ar	1,3 – 500 ng m ⁻³
Solo	0,8 ng kg ⁻¹ – 100 mg kg ⁻¹
Água	2,5 – 500 ng L ⁻¹
Plantas	< 150 µg kg ⁻¹
Alimentos	0,1 – 20 µg kg ⁻¹

A distribuição ambiental desses compostos entre água-ar-solo, e também entre as fases gasosas e aerossol na atmosfera, é determinada pelas suas propriedades físico-químicas. A pressão de vapor e outras propriedades físico-químicas importantes de HPA relacionadas a seu comportamento no ambiente estão indicadas na tabela 02.

Tabela 02. Propriedades físico-químicas de HPA e nitro-HPA*.

Substância	Estrutura molecular	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Pressão de vapor (Pa, 25°C)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	log K _{ow} ^a
Naftaleno		128	36,8	31	3,37
Fluoreno		166	0,71	1,9	4,18
Fenantreno		178	0,113	1,1	4,57
Antraceno		178	0,0778	0,045	4,54
Pireno		202	0,0119	0,132	5,18
Benzo[a]pireno		252	2,13x10 ⁻⁵	0,0038	6,04
Benzo[ghi]perileno		276	2,25x10 ⁻⁵	0,00026	6,5
Coroneno		300	1,98x10 ⁻¹⁰	0,00014	6,75
1-nitronaftaleno		173	6,38x10 ⁻⁶	18	3,32

* Adaptado de Netto *et al.*, 2000. ^aCoeficiente de partição octanol/água

As propriedades físico-químicas são importantes para se entender o comportamento ambiental e biológico de representantes da família dos HPA. Observa-se que a solubilidade dos HPA diminui com o aumento do número de anéis aromáticos da molécula, aumentando assim o caráter lipofílico. Este comportamento do caráter lipofílico é caracterizado também pelo coeficiente de partição octanol/água (tabela 02). Os HPA apresentam valores de K_{ow} superior a 2000, o que demonstra a grande afinidade lipofílica, a qual aumenta à medida em que se tem um número maior de anéis aromáticos na molécula.

Os HPA fazem parte de uma família de compostos de grande interesse ambiental porque apresentam propriedades mutagênicas e carcinogênicas, sendo listados pela União Européia como poluentes prioritários (Olivella *et al.*, 2006). A tabela 03 mostra o grau de carcinogenicidade e mutagenicidade de alguns HPA. Os efeitos carcinogênicos e mutagênicos crescem, de maneira geral, com o aumento do número de anéis aromáticos condensados.

Tabela 03. Carcinogenicidade e mutagenicidade de alguns HPA e nitro HPA.*

Composto	Carcinogenicidade (estudo em animais)	Mutagenicidade (teste Ames)
Fluoranteno	-	- / +
Pireno	-	-
Criseno	+	++
Benzo[a]pireno	++++	++++
1-Nitropireno	- / (+)	+++
3-Nitrofluoranteno	+	+++

- inativo; (+) muito fraco; + fraco; ++ moderado; +++ forte; ++++ muito forte.

*(Lopes e Andrade, 1996)

A emissão dos HPA ocorre principalmente na forma gasosa, mas uma porção significativa, os de pesos moleculares maiores, estão associados ao material particulado (Vasconcellos *et al.*, 1998). Este material particulado, dependendo do tamanho da partícula, pode trazer sérias conseqüências à saúde humana quando inalados. As partículas presentes no material particulado que apresentam diâmetros menores do que 10 μm (conhecidas pela sigla PM_{10}) têm sido objeto de crescente interesse, por serem partículas respiráveis. A queima de combustíveis orgânicos gera partículas na faixa PM_{10} , onde muitas possuem diâmetro menor do que 2 μm , capazes de penetrar profundamente nas vias respiratórias (Seinfeld, 1986).

O estudo da química dos HPA iniciou-se em 1931 com o isolamento do benzo[a]pireno do carvão, e sua subsequente síntese no mesmo ano. A sua identificação como uma nova substância química permitiu demonstrar seu potencial cancerígeno em animais (Lopes e Andrade, 1996).

Os primeiros indícios da carcinogenicidade dos HPA foram publicados em 1975, onde foi observada a maior incidência de casos de cânceres em limpadores de chaminés. Anos depois, esta atividade carcinogênica foi atribuída à presença de benzo[a]pireno nas amostras. Estudos posteriores mostraram que não era apenas o benzo[a]pireno que causava os tumores: outros membros da família dos HPA e seus nitro-derivados também contribuem para a atividade carcinogênica (Netto *et al.*, 2000).

Uma vez inseridos no corpo humano, por inalação, ingestão ou através da pele, os HPA são metabolizados e depois são excretados pela urina. Há a formação de epóxidos e, posteriormente, de compostos poliidroxilados que são mais solúveis em água (facilmente eliminados pela via urinária) (figura 03).

Contudo, um dos intermediários (III) formados pode reagir com a guanina do DNA formando um aduto e forçar a célula a erros na replicação do DNA, iniciando um processo mutagênico (Lopes e Andrade, 1996 e Netto *et al.*, 2000).

Figura 03. Mecanismo de eliminação metabólica do benzo[a]pireno e representação esquemática do aduto formado pela interação com o DNA (Lopes e Andrade, 1996).

Apresentamos a seguir algumas considerações acerca do uso de técnicas espectroscópicas na investigação de problemas ambientais, a fim de contextualizar as pesquisas que serão delineadas mais adiante.

1.2. FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Espectroscopia Raman ou Efeito Raman é uma técnica espectroscópica que envolve o espalhamento de radiação. Quando uma radiação monocromática é incidida sobre moléculas de uma amostra, que podem estar no estado sólido, líquido ou gasoso, há uma interação da radiação com as moléculas. Neste processo a radiação é espalhada, podendo ter a mesma frequência da radiação incidente (espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh) ou frequência ligeiramente modificada (espalhamento inelástico ou espalhamento Raman) (figura 04). Esta variação da frequência corresponde à diferença de energia entre dois níveis vibracionais, dando, portanto, informações sobre características vibracionais da molécula em questão.

O espalhamento Raman pode ocorrer de duas formas, dando origem aos espalhamentos anti-Stokes e Stokes. No espalhamento Raman anti-Stokes a radiação interage com a molécula em seu estado vibracional excitado, levando-a a um estado virtual, que pode ser ou não um nível energético próprio da molécula. Em seguida é espalhada com energia $h\nu_0 - e_v$, e a diferença da energia da radiação incidente ($h\nu_0$) e a energia da radiação espalhada corresponde à energia do modo vibracional (e_v). Já no espalhamento Raman Stokes esta interação ocorre com as moléculas no estado vibracional fundamental. Por apresentar

intensidade relativamente maior que o espalhamento anti-Stokes, a maior parte dos espectros Raman são obtidos na região Stokes (Sala, 1995).

Figura 04. Esquema representativo dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e Anti-Stokes).

Vale ressaltar que as duas regiões fornecem, a princípio, os mesmos dados vibracionais. A análise da região anti-Stokes, juntamente com a região Stokes, fornece informações importantes como, por exemplo, a temperatura da amostra - como pode ser visto pela equação 1, onde I_A é a intensidade de um modo vibracional na região anti-Stokes e I_S a intensidade na região Stokes (Sala, 1995).

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \exp\left(-\frac{e_v}{KT} \right) \quad (1)$$

Informações sobre os modos vibracionais de moléculas são dadas também pela espectroscopia de absorção no infravermelho, por isso se diz que a espectroscopia Raman e a espectroscopia de absorção no infravermelho são duas técnicas complementares para o estudo das propriedades vibracionais da matéria. São ditas complementares uma vez que estas provêm de fenômenos

físicos diferentes, e apresentam regras de seleção distintas. A espectroscopia de absorção no infravermelho é um processo de ressonância, sendo que o espectro é obtido quando a frequência da radiação incidente, multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois modos vibracionais da molécula. É necessário que o momento de dipolo intrínseco da molécula varie com a vibração. Já na espectroscopia Raman a atividade de um modo vibracional é determinada pela variação da polarizabilidade da molécula pela vibração (Sala, 1995).

Um grande desafio na aplicação de técnicas de espectroscopia Raman resulta da sua seção de choque extremamente pequena. O valor da seção de choque Raman é em geral relativamente pequeno, da ordem de $10^{-30} - 10^{-28} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$, significando que *ca.* de 1 em cada 10^9 fótons que incide sobre uma molécula produz o espalhamento Raman. Em outras palavras, o efeito Raman é um efeito muito pouco intenso, especialmente se comparado a outras técnicas espectroscópicas. Para efeito de comparação, valores típicos para as seções de choque para absorção no infravermelho e fluorescência são $\sim 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ e $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$, respectivamente.

Existem, porém duas situações nas quais a seção de choque Raman tem um grande aumento. São os conhecidos efeitos de intensificação Raman: Raman ressonante e Raman intensificado por superfície (SERS, *surface-enhanced Raman scattering*). A existência desses efeitos permite o uso da espectroscopia Raman de forma muito mais abrangente.

O efeito Raman ressonante consiste na intensificação, por algumas ordens de grandeza, da seção de choque Raman de modos vibracionais específicos.

Esse efeito ocorre quando o espectro é obtido com uma energia de excitação próxima à de uma transição eletrônica permitida da molécula.

Uma outra maneira de aumentar a seção de choque, aumentando de maneira significativa a sensibilidade da técnica, é quando a molécula em questão encontra-se adsorvida sobre uma superfície metálica nanoestruturada, tais como eletrodos tratados eletroquimicamente, microesferas cobertas por metais, filmes de ilhas metálicas, ou colóides metálicos. Trata-se do espalhamento Raman intensificado pela superfície, ou SERS. A existência desse efeito abre possibilidades de aplicação da espectroscopia vibracional para análise nas escalas de nano-, pico- e femtograma.

Esse efeito foi reconhecido pela primeira vez em 1977, a partir de observações da molécula de piridina adsorvida em um eletrodo de prata. A magnitude da intensificação do sinal Raman observado é tipicamente da ordem de 10^6 vezes. (Kneipp *et al.*, 1999).

No efeito SERS, o sinal Raman das espécies adsorvidas em superfícies metálicas é intensificado por diversas ordens de magnitude, facilitando a observação do espectro de um pequeno número de moléculas. A técnica SERS torna-se, portanto muito mais sensível do que o Raman normal (Sala, 1995). A área de SERS tem sido uma das que mais experimentou avanços dentre as pesquisas em espectroscopia Raman nos últimos anos.

Devido a suas características, muitas aplicações interessantes do efeito SERS estão sendo realizadas na área ambiental como ferramenta analítica. Duas de suas características o tornam bastante conveniente para ser utilizado neste campo: a extinção da fluorescência e a alta sensibilidade. Muitas moléculas de interesse ambiental, como os HPA, são fluorescentes, e por isso a utilização do

efeito SERS permite estender o grupo de compostos estudados por espectroscopia Raman. Além disso, a alta sensibilidade da técnica permite também que sejam obtidos espectros de moléculas em concentrações da ordem de 10^{-10} mol L⁻¹ (Faria *et al.*, 1999).

Para determinar compostos em concentrações da ordem de ppb (parte por bilhão) ou ppt (parte por trilhão) em amostras ambientais complexas, os sensores devem ter sensibilidade suficiente para diferenciar os diferentes compostos e identificar substituintes específicos. Em muitas situações, a combinação de diversas técnicas é necessária para identificação e quantificação. As características da espectroscopia Raman permitem que ela possa ser usada para a identificação e determinação quantitativa de espécies sem a necessidade de separação cromatográfica prévia. Diversas aplicações da espectroscopia Raman a problemas analíticos podem ser encontradas na literatura (Lyon *et al.*, 1998 e Mulvaney *et al.*, 2000).

1.3. PROCESSOS FOTOQUÍMICOS.

As reações fotoquímicas têm um papel importante no destino final de espécies químicas na atmosfera (Manahan, 2000). Nesse sentido, os estudos do comportamento fotoquímico dos HPA são relevantes para o esclarecimento de aspectos do comportamento dessas substâncias no ambiente – embora os HPA sejam relativamente estáveis à exposição à radiação UV. Por outro lado, processos fotocatalíticos envolvendo HPA adsorvidos em superfícies convenientes ocorrem com razoável eficiência, oferecendo um método potencialmente útil para a destruição desses materiais (Mao e Thomas, 1992).

O processo da fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, por luz solar ou artificial. A energia do fóton tem que ser igual ou superior à energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do semicondutor para provocar a transição eletrônica (excitação) (figura 05). Com isso tem-se a formação de sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas – oxidando compostos orgânicos, idealmente, a CO_2 e H_2O (Mills e LeHunte, 1997; Nogueira *et al.*, 1997; Zioli *et al.*, 1997 e Herrmann, 1999).

Figura 05. Esquema representativo da partícula de um semicondutor.

Dentre os semicondutores, um dos mais utilizados como fotocatalisador é o dióxido de titânio (TiO_2) devido a algumas propriedades convenientes: apresenta baixo custo, é bastante inerte e tem alta eficiência nos processos de fotocatalise (Linsebigler *et al.*, 1995; Santana *et al.*, 2003; Pellizzetti *et al.*, 1993 e O'Shea *et al.*, 1997). Entretanto, quando o TiO_2 é utilizado em aplicações de maior escala, o processo de degradação pode ser incompleto. É necessário, portanto, que se

conheça o que de fato está sendo formado no ambiente. É também importante que se saiba quais são os mecanismos envolvidos, e quais os produtos formados, para cada classe de poluentes.

Existe um número bastante significativo de trabalhos envolvendo o estudo de processos de fotodegradação por TiO_2 de diferentes moléculas, dentre as quais podemos destacar fenol, cloro-fenóis e outros compostos organoclorados e corantes – os quais são poluentes muito comuns em efluentes industriais (Hofmann *et al.*, 1995). A abordagem principal utilizada na maioria desses estudos consiste na caracterização da degradação e de seus parâmetros cinéticos através de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.

É relevante aqui mencionar que existem ainda relativamente poucos estudos sobre a fotodegradação de HPA na presença de TiO_2 – e permanecem aspectos contraditórios nesses relatos que merecem investigações (Sabaté *et al.*, 2001; Wen *et al.*, 2002 e 2003). Um desses estudos investiga a degradação fotoquímica de fluoreno em solução na presença e na ausência de TiO_2 , e sugere que o processo de degradação ocorre de maneira mais efetiva na ausência do semicondutor. A fotólise do fluoreno leva à formação e ao acúmulo de seu derivado oxigenado 9- fluorenona, o qual se mostra um intermediário resistente, sendo comumente identificado em concentrações significativas em amostras de origem ambiental (Casellas *et al.*, 1995). Por outro lado, um trabalho recente que reporta o estudo do processo de fotodegradação do pireno mostra que a presença do TiO_2 aumenta a eficiência do processo fotoquímico.

Dentre as razões que justificam a pequena quantidade de trabalhos na literatura a respeito da fotodegradação de HPA, podemos citar algumas dificuldades experimentais, causadas em parte pela baixa solubilidade dos HPA

em fase aquosa. Uma abordagem que utilizamos para contornar essa dificuldade consistiu em explorar a alta afinidade existente entre HPA e o TiO_2 . Assim, promovemos inicialmente a adsorção do HPA sobre partículas de TiO_2 em fase orgânica. As partículas do TiO_2 assim modificadas com os HPA de interesse foram utilizadas no estudo do processo fotoquímico de degradação dessas substâncias.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a investigação de aspectos relacionados ao comportamento fotoquímico e eletroquímico de HPA e nitro-HPA, através de técnicas espectroscópicas vibracionais e eletrônicas.

Entre os objetivos específicos incluem-se:

- Caracterizar os HPA e seus produtos fotoquímicos através da espectroscopia vibracional;
- Estudo de reações fotoquímicas (na presença e ausência de fotocatalisadores) envolvidas em processos de degradação de HPA e nitro-HPA;
- Estudo das reações eletroquímicas envolvendo HPA e nitro-HPA em solução aquosa;
- Monitorar os intermediários formados nos processos eletroquímicos e de degradação fotoinduzida de HPA e nitro-HPA através de técnicas espectroscópicas;
- Combinar dados da fotodegradação de HPA com seu estudo via eletroquímica para uma melhor compreensão das transformações envolvidas nas etapas iniciais da fotodegradação dessas substâncias.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. EQUIPAMENTOS

- Espectrômetro Micro-Raman da Renishaw System 3000, com detector do tipo CCD (*charge couple device*), resolução de 2 cm^{-1} , acoplado a um microscópio Olympus BTH 2, lente objetiva com aumento de 50 vezes;
- Laser He-Ne (Spectra Physic, modelo 127), radiação em 632,8 nm;
- Espectrômetro FT-Raman (Bruker, RFS 100) equipado com laser Nd: YAG, $\lambda = 1064\text{ nm}$ e detector de Ge refrigerado com N_2 líquido;
- Espectrômetro Shimadzu UV – 310 PC, com lâmpada de halogênio (infravermelho próximo e visível) e de deutério (ultravioleta), com detector do tipo fotomultiplicadora (ultravioleta e visível) e cela de PbS (infravermelho próximo);
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker operando a 200 MHz. Como solvente foi utilizado clorofórmio deuterado (CDCl_3);
- Potenciostato Galvanostato EG&G-PAR modelos 263A e 273A;
- Lâmpada de vapor de mercúrio modelo R51 *Mineralight*, cujo espectro de emissão é apresentado na figura 06;

- Lâmpada de vapor de mercúrio Philips de alta pressão de 125 W desprovida de bulbo externo. Tais lâmpadas apresentam uma fluência na região do UVA (320 a 400 nm) de $1,25 \text{ mW cm}^{-2}$ e na região do UVC (200 a 280 nm) de $0,361 \text{ mW cm}^{-2}$ (estes valores foram determinados posicionando-se a fonte luminosa exatamente a 20 cm do detector dos radiômetros – UV Light Meter Instrutherm, modelos MRUR 200 e MRUR 202).

Figura 06. Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio utilizada nos experimentos de fotodegradação na presença de TiO_2 .

3.2. MATERIAIS E REAGENTES

O fotocatalisador dióxido de titânio (TiO_2) utilizado foi o P25[®] (50m²/g; 15–30% rutila + 85–70% anatase, diâmetro de poro de aproximadamente 30 nm) da Degussa.

O antraceno (99 %), 9-niroantraceno (97 %), fenantreno (98 %), fluoreno (98 %), criseno (98 %) e fluoranteno (98 %) utilizados foram da Aldrich. O pireno (99%) foi da Fluka. Todos os HPA foram utilizados sem prévia purificação.

Todos os ensaios realizados foram feitos utilizando água deionizada.

3.3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.3.1. ADSORÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS SOBRE TiO_2

As moléculas de HPA foram adsorvidas em partículas de TiO_2 nas proporções em massa de 2% , 5% e 10% m/m HPA e TiO_2 .

A adsorção, para a proporção de 2% m/m, foi feita através do preparo de uma solução de 10 mL de éter etílico com 4 mg da molécula de interesse, na qual se adicionou 200 mg de TiO_2 . Esta mistura foi agitada, com o auxílio de um agitador magnético, até a completa volatilização do solvente. As demais proporções foram feitas de modo semelhante, modificando apenas a massa do HPA.

3.3.2. FOTODEGRADAÇÃO DOS HPA SOBRE TiO_2

A fotodegradação dos HPA foi realizada através da exposição do TiO_2 modificado (TiO_2 + HPA) à radiação ultravioleta (254 nm), conforme o esquema da figura 07.

Figura 07. Esquema do experimento de fotodegradação dos HPA sobre TiO_2 .

Neste experimento placas de vidro contendo o TiO_2 com moléculas de HPA adsorvidas foram irradiadas por uma lâmpada UV a uma distância de aproximadamente 10 cm. Em tempos pré-determinados, amostras do material em exposição à radiação foram retiradas e analisadas por espectroscopia Raman na radiação de 1064 nm.

Como análise complementar para a identificação dos produtos da fotodegradação foi realizada uma extração com acetato de etila do TiO_2 modificado depois de exposto à radiação UV. A amostra foi evaporada em rota evaporador giratório sobre pressão reduzida e em seguida dissolvida em CDCl_3 da Acros para posterior análise por RMN de ^1H .

3.3.3. FOTÓLISE DOS HPA

O estudo da fotólise foi feito de duas maneiras: em solução aquosa e em fase sólida.

Para a fotólise em solução aquosa, devido à baixa solubilidade dos HPA em água, foi preparada uma solução do HPA em 25% de etanol em água. Esta solução foi então colocada em um reator com capacidade para 400mL de solução (figura 08) e irradiada com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W como bulbo (externo) removido. A temperatura do reator foi controlada através da circulação de água.

Em intervalos de tempo, alíquotas da solução de HPA foram retiradas e analisadas no espectrofotômetro UV-VIS.

Figura 08. Esquema do reator empregado no processo de fotólise.

A fotólise em fase sólida foi realizada de duas maneiras. Na primeira, o padrão sólido do HPA foi exposto a radiação UV e em intervalos de tempo obtido

o espectro FT-Raman. O segundo experimento de fotólise de HPA foi feito de modo semelhante ao da fotodegradação sobre TiO_2 já citada. Neste experimento o HPA foi adsorvido sobre sílica gel, que não possui propriedades fotocatalíticas. Este material foi, então, irradiado por radiação UV como mostra o esquema da figura 07.

3.3.4. ESPECTROELETROQUÍMICA VIBRACIONAL

Para estudar o comportamento eletroquímico dos HPA por espectroscopia Raman *in situ* foram realizados experimentos em eletrodos de ouro. A célula espectroeletroquímica, utilizada no instrumento *Renishaw*, consiste em uma célula de teflon, na qual a radiação laser incide perpendicularmente ao eletrodo (figura 09). Neste experimento, empregou-se o eletrodo prata/cloreto de prata como eletrodo de referência e o eletrodo de platina como contra-eletrodo.

Nesta parte do trabalho utilizaremos o efeito de intensificação do sinal Raman pela superfície (SERS). Tal efeito é uma técnica muito importante na caracterização de produtos e intermediários de processos de oxidação e redução em interfaces eletrodo-solução. O efeito SERS ocorre apenas em superfícies metálicas com características específicas. A rugosidade é uma das condições necessárias para que a superfície seja SERS-ativa e uma das maneiras de se conseguir estas rugosidades é tratando-se o eletrodo eletroquimicamente através da aplicação de ciclos de oxidação e redução.

Figura 09. Esquema da célula espectroeletroquímica utilizada para a obtenção dos espectros SERS no espectrômetro Renishaw.

A preparação dos eletrodos SERS-ativos consistiu na aplicação de 25 ciclos de oxidação–redução, em solução de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), entre os potenciais 300 a 1200 mV. A velocidade de varredura anódica foi de 100 mV s^{-1} e a catódica de 500 mV s^{-1} (Faria *et al.*, 1999).

Após a ativação do eletrodo, uma solução aquosa saturada do HPA de interesse em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi colocada na célula espectroeletroquímica para promover a adsorção da molécula ao eletrodo, por aproximadamente quatro horas. Após a adsorção, o eletrodo modificado foi utilizado como eletrodo de trabalho. O comportamento eletroquímico foi avaliado pela obtenção de espectros Raman, com radiação excitante em 632,8 nm, da superfície do eletrodo *in situ* em função do potencial aplicado.

3.3.5. ESPECTROELETROQUÍMICA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS

Para complementar o estudo do comportamento eletroquímico dos HPA foi feito o acompanhamento dos processos de oxidação e redução através de espectroscopia de absorção de UV-VIS. O sistema eletroquímico mostrado na figura 10 foi montado em uma cela de quartzo de 1 cm de caminho óptico, de forma a não interromper a passagem do feixe de radiação. A este sistema foram aplicados os potenciais e a cada potencial aplicado se registrava o espectro de absorção. Foram analisados potenciais anódicos e catódicos.

Figura 10. Sistema eletroquímico para o estudo espectroscópico UV-VIS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL DOS HPA E DO FOTOCATALISADOR TiO_2

A figura 11 apresenta os espectros FT-Raman dos padrões dos HPA estudados, nos quais observam-se os modos vibracionais característicos dessa classe de compostos (tabela 04).

Os espectros vibracionais oferecem uma caracterização estrutural do estado eletrônico fundamental e os modos vibracionais monitoram interações moleculares, variações na estrutura molecular, bem como centros reativos nas moléculas. As regiões de maior interesse, características dos espectros Raman dos HPA estão descritas a seguir (Chiang *et al.*, 1999 e Carrasco *et al.*, 2005):

- 3200 – 3000 cm^{-1} : região de estiramento CH;
- 1650 – 1550 cm^{-1} : as bandas nessa região podem ser atribuídas a vibrações relacionadas aos estiramentos dos anéis, com pouca contribuição das deformações angulares CH no plano;
- 1500 – 1400 cm^{-1} (e 1050 – 1000 cm^{-1}): as bandas nessa região podem ser atribuídas a vibrações relacionadas aos estiramentos dos anéis, com forte contribuição dos modos associados às deformações angulares CH no plano;
- 1300 – 1000 cm^{-1} : as bandas nessa região podem ser atribuídas a vibrações relacionadas modos associados às deformações angulares CH no plano;
- 900 – 600 cm^{-1} : deformação angular CH fora do plano;
- Abaixo de 500 cm^{-1} : deformação do anel fora do plano.

Figura 11. Espectros FT-Raman do (a) fluoreno, (b) fenantreno, (c) antraceno, (d) 9-nitroantraceno, (e) fluoranteno, (f) pireno e (g) criseno sólidos ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$).

Tabela 04. Principais modos vibracionais observados nos espectros Raman de diferentes HPA.

Frequência (cm ⁻¹) $\lambda_{exc.} = 1064 \text{ nm}$							Atribuição
Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	9-nitro-antraceno	Fluoranteno	Pireno	Criseno	
92	107	72	70	-	93	105	$\delta(\text{CC})$
-	-	124	119	103	-	294	$\delta(\text{CC})$
741	710	753	778	803	-	770	$\delta(\text{CH})$
844	830	1008	1017	1019	1065	1019	$\delta(\text{CH})$
1021	1037	1187	-	1102	1143	1042	$\delta(\text{CH})$
1235	1349	-	1268	1270	1241	-	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
-	-	-	1177	-	-	-	$\nu(\text{C-NO}_2)$
-	-	-	1372	-	-	-	$\nu(\text{NO}_2)$
1478	1424	1401	1403	1422	1407	1404	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
1577	1524	1482	1484	1455	1594	1575	$\nu(\text{CC})$
1609	1623	1557	1559	1609	1629	1602	$\nu(\text{CC})$
2905	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{CH})$ -alifático
2920	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{CH})$ -alifático
	3055	3028	-	-			$\nu(\text{CH})$ -aromático
3048	3071	3050	3062	3054	3054	3063	$\nu(\text{CH})$ -aromático

Compostos como os HPA podem apresentar elevada fluorescência, conforme pode ser constatado pelos espectros Raman da figura 12. Nela tem-se os espectros do pireno, do benzo[a]pireno e do fluoranteno obtidos utilizando radiações excitantes em comprimentos de ondas distintos (632,8 nm e 1064 nm). Quando o espectro é obtido com a radiação excitante de maior energia – portanto de menor comprimento de onda - tem-se o favorecimento da fluorescência. Esta, por sua vez, dificulta a detecção de alguns modos vibracionais característicos do HPA.

Figura 12. Espectros Raman do (a) pireno, (b) benzo[a]pireno e (c) fluoranteno em duas radiações excitantes (632,8 e 1064 nm).

Em consequência do comportamento fluorescente dos HPA quando excitados com radiações na região do visível, nossos estudos foram feitos

principalmente utilizando-se radiação incidente na região do infravermelho (com comprimento de onda em 1064 nm).

A figura 13 mostra o espectro Raman do fotocatalisador TiO_2 Degussa P25[®] utilizado em nosso trabalho. Esse composto apresenta em sua composição duas diferentes fases cristalinas tetragonais, anatase e rutila. A assinatura espectral de cada fase é distinta, conforme mostra a tabela 05.

Figura 13. Espectro FT-Raman do TiO_2 comercial Degussa P25[®].

Tabela 05. Freqüências dos modos vibracionais característicos das duas principais formas cristalinas do TiO_2 (Turkovic *et al.*, 1991 e Bonância, 2005).

Simetria	Anatase $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Rutila $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
E_g	143	
B_{1g}		245
B_{1g}	396	
E_g		425
$B_{1g} + A_{1g}$	515	
A_{1g}		605
E_g	639	

Os principais modos vibracionais do TiO_2 utilizado ocorrem em 143, 396, 515 e 639 cm^{-1} . Observa-se, portanto, o predomínio dos modos característicos da forma anatase, uma vez que o reagente comercial é constituído em sua maior parte por essa fase cristalina do TiO_2 . Importante notar a ausência de modos vibracionais em valores mais altos de freqüência (acima de 700 cm^{-1}). Assim, a região espectral mais importante para a observação dos modos vibracionais dos HPA (entre 700 e 1700 cm^{-1} – *fingerprint region*) não sofre influência significativa da presença do TiO_2 .

4.2. ADSORÇÃO DO HPA AO FOTOCATALISADOR TiO_2 : CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL

A figura 14 mostra os espectros Raman do fotocatalisador TiO_2 , do antraceno e do compósito formado pela associação do HPA ao fotocatalisador, em duas concentrações diferentes.

do HPA em meio aquoso e concluíram que à medida em que se aumentava esta proporção a eficiência do processo decaía. Em nosso trabalho preparamos compósitos com diferentes proporções em massa entre o HPA e o catalisador, a saber: 2% m/m, 5% m/m e 10% m/m. Observamos um comportamento semelhante àquele relatado por Wen *et al.* (2003): enquanto o processo fotocatalítico pode ser observado nas menores proporções (2% m/m e 5% m/m), esse processo não foi observado quando da utilização do compósito 10% m/m. Assim utilizamos em nossos ensaios as proporções de 2% m/m e 5% m/m.

4.3. REATIVIDADE

A seguir serão apresentados os resultados dos estudos fotoquímicos e/ou eletroquímicos realizados com sete HPA: antraceno, 9-nitroantraceno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno e criseno. Estes compostos estão dentro da lista de dezesseis HPA cujo estudo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) prioriza.

4.3.1. ANTRACENO

4.3.1.1. O processo fotoquímico de degradação sobre TiO_2

A fotodegradação do antraceno foi monitorada com aquisições de espectros FT-Raman em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta do compósito antraceno/ TiO_2 . A região espectral apresentada na figura 15 (200 – 1750 cm^{-1}) mostra os modos vibracionais tanto do HPA quanto do catalisador.

Pode-se observar que à medida que o tempo de exposição da radiação UV aumenta, os modos vibracionais característicos do antraceno têm sua intensidade diminuída em relação à intensidade dos modos vibracionais do TiO_2 , indicando a degradação da molécula.

Figura 15. Fotodegradação do antraceno em TiO_2 (5%*m/m*) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV. (*) modos vibracionais do TiO_2 .

Analisando as intensidades dos modos vibracionais do antraceno (I), por exemplo os modos em 753 e 1401 cm^{-1} , em relação às intensidades dos modos vibracionais do TiO_2 (I_0) percebe-se uma variação ao longo do processo. Há também o surgimento de novos modos vibracionais que são atribuídos aos produtos da fotodegradação, como por exemplo, o modo em 1665 cm^{-1} . Isso pode ser visto na curva representada na figura 16, onde temos as intensidades relativas

dos modos característicos do antraceno (753 e 1401 cm^{-1}) decaindo e as intensidades relativas do modo vibracional do produto da fotodegradação aumentando com o tempo de exposição à radiação UV.

Figura 16. Curva da relação I/I_0 pelo tempo de exposição à radiação UV, onde I é a intensidade das bandas do antraceno em 753 e 1401 cm^{-1} , e do produto de fotodegradação em 1665 cm^{-1} , e I_0 é a intensidade da banda atribuída ao TiO_2 em 639 cm^{-1} .

Para melhor observar as variações estruturais que acompanham o processo fotoquímico, a figura 17 apresenta os espectros Raman na região entre 700 e 3250 cm^{-1} , na qual se observam com maior detalhe os modos vibracionais característicos do antraceno e de seus produtos de degradação.

As primeiras modificações no espectro vibracional ocorreram após 235 minutos de incidência de radiação UV. Através da exposição à radiação ultravioleta, e na presença de umidade e oxigênio atmosférico, o HPA adsorvido é transformado em uma espécie com frequências vibracionais características em 1031 , 1598 e 1665 cm^{-1} . Ao longo do processo de degradação estes modos

vibracionais aumentam sua intensidade relativa. O modo em 1665 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento carbonila ($\text{C}=\text{O}$), indicando a fotooxidação do HPA e formação de um composto oxigenado. A intensidade relativa entre esse modo e aqueles característicos do antraceno (1401 cm^{-1} , p. e.), aumenta com o tempo de exposição à radiação ultravioleta, indicando o aumento da concentração do produto oxidado e também a não degradação completa do antraceno até 613 minutos de exposição à radiação UV.

Analizando os espectros FT-Raman na região de 3050 cm^{-1} , que corresponde aos estiramentos $-\text{CH}$ de aromáticos, percebe-se que também nessa região, o processo fotoquímico levou a modificações.

Figura 17. Fotodegradação do antraceno em TiO_2 (5% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV.

Paul e Sharon (2000) estudaram o processo de fotodegradação do antraceno em meio aquoso, detectando os intermediários formados através da espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O mecanismo de fotodegradação proposto nesse trabalho é apresentado na figura 18. Os resultados reportados nesse trabalho são compatíveis com os obtidos em nosso estudo, conforme discutiremos adiante.

A oxidação do antraceno em meio aquoso leva provavelmente à formação de hidroxiantracenos e antraquinonas (Mazur e Blanchard, 2004). Sabe-se que as antraquinonas mais estáveis são aquelas com dois grupos carbonila no mesmo anel. Os produtos de oxidação mais estáveis serão os isômeros 9,10 ; 1,4 e 1,2 antraquinona.

O espectro FT-Raman do produto da fotodegradação é semelhante ao espectro Raman da 9,10 antraquinona (figura 19) (Lee *et al.*, 2004). Neste estão presentes os modos vibracionais que surgiram ao longo do processo de fotodegradação (1032 , 1598 e 1668 cm^{-1}). Assim, pode-se então dizer que o espectro Raman obtido após a irradiação do antraceno na presença de TiO_2 é compatível com a formação do composto 9,10-antraquinona. Os modos vibracionais em 1031 e 1598 cm^{-1} podem ser atribuídos, respectivamente, a deformação angular -CH e estiramento -CC da 9,10-antraquinona.

Um aspecto que deve ser enfatizado é o fato de que o estudo aqui apresentado provavelmente caracteriza apenas o *início* do processo de fotodegradação – visto que, mesmo para os maiores tempos de exposição ao UV, os espectros ainda revelam a presença da molécula inicial, não degradada.

Figura 18. Esquema de formação dos intermediários da fotodegradação do antraceno em água. (Paul e Sharon, 2000).

Figura 19. Espectro Raman da 9,10-antraquinona ($\lambda_{\text{exc.}} = 514,5 \text{ nm}$). (Lee *et al.*, 2004).

O produto de fotodegradação do antraceno sobre TiO_2 foi também estudado por técnicas de RMN de ^1H , as quais confirmaram a formação da 9,10-antraquinona, conforme descrevemos a seguir.

Após 613 minutos de incidência de radiação UV, o compósito antraceno/ TiO_2 foi extraído com acetato de etila, o solvente foi evaporado a pressão reduzida em rotoevaporador, sendo obtido um sólido amarelo. Esse sólido foi submetido ao espectro de RMN de ^1H (figura 20). O espectro obtido mostra sinais da 9,10-antraquinona e de antraceno. Neste espectro, a presença do antraceno pode ser confirmada devido a um multipeto em δ 7,44-7,51 referente aos hidrogênios H2, H3, H6 e H7, um multipeto em δ 7,99-8,04 referente aos hidrogênios H1, H4, H5 e H8 e um simpleto atribuído aos H9 e H10. Já a presença de 9,10-antraquinona pode ser confirmada pelo multipeto em δ 7,78-7,83 referentes aos hidrogênios H2, H3, H6 e H7 e um multipeto em δ 8,30-8,35 atribuído aos hidrogênios H1, H4, H5 e H8. Todos os dados estão de acordo com a literatura (Abraham *et al.*, 2003 e Shen *et al.*, 2002). A tabela 06 apresenta os dados de RMN de ^1H da 9,10-antraquinona e do antraceno. Através deste resultado comprovou-se também que neste tempo não houve a degradação completa do antraceno, sendo que os compostos estão presentes em uma razão de concentração de aproximadamente de 5:1 (antraceno: 9,10-antraquinona), de acordo com os valores das integrais dos sinais de ressonância.

O estudo da fotodegradação em meio aquoso do antraceno utilizando BiVO_4 como catalisador levou também à formação da 9,10-antraquinona. Assim como no processo em fase sólida utilizando o TiO_2 , a conversão em antraquinona não foi total (Kohtani *et al.*, 2005).

Tabela 06. Dados de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) do antraceno e da 9,10-antraquinona.

Antraceno				9,10-antraquinona			
δ (ppm)	Int.	Mult.	Atribuição	δ (ppm)	Int.	Mult.	Atribuição
7,44-7,51	4H	m	H2, H3, H6 e H7	7,78-7,83	4H	m	H2, H3, H6 e H7
7,99-8,04	4H	m	H1, H4, H5 e H8	8,30-8,35	4H	m	H1, H4, H5 e H8
8,43	2H	m	H9 e H10				

OBS: int. = integral; mult. = multiplicidade.

Figura 20. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) de uma mistura constituída pelo antraceno e seu produto de degradação.

Os experimentos realizados mostram portanto que a 9,10-antraquinona, por sua vez, não se degrada significativamente e acumula-se conforme procedemos à irradiação. Assim, nossos dados indicam que a fotodegradação do antraceno leva à formação de um intermediário que resiste ao processo de fotocatalise nas condições por nós investigadas.

4.3.1.2. Estudo espectroeletroquímico

A fotodegradação catalítica de moléculas orgânicas pode envolver, entre suas etapas, processos de oxidação ou de redução. Assim, consideramos que o estudo eletroquímico dos HPA poderia fornecer informações importantes para a compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de fotodegradação. Tendo isso em vista, abordamos em nosso trabalho a análise espectroscópica, eletrônica e vibracional, dos processos eletroquímicos de redução e oxidação dos HPA visando o entendimento das mudanças estruturais que acompanham os processos de transferência de carga.

Faremos uso do efeito SERS, que é hoje reconhecido como importante técnica analítica na caracterização de adsorbatos em superfícies, e de transformações químicas ocorrendo em superfícies metálicas (Faria *et al.*, 1999). Assim, a aplicação do efeito SERS no estudo *in situ* de processos eletroquímicos fornece informações importantes a respeito da natureza das espécies geradas em superfícies de eletrodos, bem como dos mecanismos envolvidos neste tipo de reações. Estudos espectroeletroquímicos foram conduzidos com os HPA e nitro-HPA em soluções aquosas, visando a caracterização vibracional dos processos faradáicos desses compostos sobre eletrodos metálicos.

Devido a seus baixos potenciais redox, muitos HPA são facilmente convertidos em seus respectivos radicais cátions, os quais podem se envolver em reações de oxidação subseqüentes. Em fase aquosa, espécies mono-, di- e tri-oxigenadas podem ser formadas (Leeuwen *et al.*, 2004). O estudo de processos eletroquímicos de diferentes HPA demonstra ainda que, enquanto o primeiro passo no processo de oxidação envolve a formação de um radical cátion, as reações subseqüentes mostram-se bastante dependentes do tamanho e da estrutura do HPA considerado. Tais fatores determinam a distribuição de carga do radical cátion formado e definem, portanto, a sua reatividade e o produto final eletroquimicamente formado. Por exemplo, os HPA menores (contendo dois ou três anéis) podem originar dímeros, que são então oxigenados.

O conhecimento do comportamento de HPA frente a processos de oxidação é relevante tanto para a compreensão de aspectos fundamentais de sua reatividade, quanto para compreender a possível formação de derivados oxigenados de HPA como poluentes secundários formados em reações envolvendo aerossóis atmosféricos.

Para o estudo do processo de oxidação do antraceno realizou-se a eletroquímica combinada ao efeito SERS. Para isso é necessário adsorver o HPA sobre a superfície de um eletrodo de ouro tratado eletroquimicamente (superfície SERS-ativa). A figura 21 nos mostra os espectros do antraceno sólido ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$) e adsorvido sobre superfície do eletrodo ouro ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).

Figura 21. Espectros Raman do antraceno sólido ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$) e SERS do antraceno adsorvido sobre eletrodo de ouro ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).

Há semelhanças entre os dois espectros, e isso indica que durante a adsorção da molécula ao eletrodo não houve decomposição. Esse resultado é relevante visto que o ouro é uma superfície extremamente catalítica que pode levar a decomposição de alguns HPA já no estágio de adsorção (Costa *et al.*, 2006). A diferença entre os espectros está no alargamento das bandas devido à interação da molécula com a superfície e nas intensidades relativas.

A figura 22 mostra a dependência dos espectros SERS do antraceno sobre eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente para com o potencial eletroquímico aplicado, para radiação excitante em 632,8 nm. Em 0,0 V, o espectro SERS é bastante semelhante ao espectro do HPA sólido, salvo a significativa extinção da fluorescência. Entretanto, à medida que se aplicam potenciais sucessivamente mais positivos, ocorrem processos faradaicos de transferência de carga. Modificações significativas são observadas em potenciais mais positivos do que

0,8 V, as quais são associadas à oxidação eletroquímica da molécula adsorvida. Surgem os modos vibracionais em 1665 e 1032 cm^{-1} , ressaltados na figura 22. Conforme discutido anteriormente, esses modos são associados à 9,10-antraquinona. O sinal Raman em 2938 cm^{-1} referente ao estiramento CH de grupos alifáticos no espectro de SERS (figura 22) no potencial de 0,9 V pode ser atribuído ao intermediário I (figura 18), sendo forte evidência da formação do mesmo.

Figura 22. Espectros SERS do antraceno obtidos em eletrodo de ouro em solução aquosa de KCl (0,1 mol L⁻¹) nos potenciais indicados vs. Ag/AgCl_(sat). ($\lambda_{exc.} = 632,8$ nm).

4.3.1.3. Comparação entre os processos fotocatalíticos e eletroquímicos

A seguir são comparados os espectros Raman dos intermediários de degradação fotocatalítica e dos produtos de oxidação eletroquímica do antraceno (figura 23).

Figura 23. Espectros Raman do antraceno adsorvido em TiO_2 (a) antes e (b) após exposição à radiação UV por 235 minutos (produto de fotodegradação). ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$); (c) espectro SERS do antraceno adsorvido sobre eletrodo de ouro no potencial de + 0,9 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ (produto de oxidação). ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).

Solução de trabalho: $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

* modos vibracionais do TiO_2 .

É interessante notar a semelhança entre os espectros SERS do produto de fotodegradação do HPA sobre TiO_2 (observado após 235 minutos de exposição à

radiação ultravioleta) e do seu produto de oxidação eletroquímica (observado no potencial de + 0,9V). Ambos os espectros mostram o surgimento de novos modos vibracionais em 1031, 1600 e 1665 cm^{-1} . Esses dados indicam que estamos tratando de dois processos bastante semelhantes, e sugerem que os processos de oxidação eletroquímica em solução aquosa e de fotólise realizado na presença de oxigênio levam a formação de produtos semelhantes. Assim, provavelmente o início do processo de fotodegradação do HPA envolve uma etapa de fotooxidação muito parecida com o processo de oxidação eletroquímica.

4.3.2. 9-NITROANTRACENO

4.3.2.1. O processo fotoquímico de degradação sobre dióxido de titânio

A fotodegradação do 9-nitroantraceno foi acompanhada por aquisições de espectros FT-Raman (figura 24) do compósito dessa substância com TiO_2 ao longo do tempo de incidência de radiação UV.

Verificamos mudanças na estrutura da molécula em função da exposição à luz ultravioleta. A análise do processo de fotodegradação do 9-nitroantraceno revela modificações já em 40 minutos de irradiação. Surge, entre outros, o modo vibracional em 1667 cm^{-1} característico do estiramento de carbonila conjugada ($\text{C}=\text{O}$), sugerindo mais uma vez a formação de produtos oxigenados como intermediários da fotodegradação. Esse modo aumenta progressivamente sua intensidade relativa conforme a amostra é irradiada. O modo vibracional característico do grupo NO_2 (em 1372 cm^{-1}) permanece inalterado durante a reação fotoquímica.

Figura 24. Fotodegradação do 9-nitroantraceno em TiO_2 (2% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV.

Cabe aqui uma comparação entre o comportamento do antraceno e de seu nitroderivado: enquanto para o antraceno as primeiras modificações são observadas apenas para 235 minutos de irradiação, no caso do nitroantraceno, modificações significativas ocorrem após 40 minutos de irradiação. Esse resultado sugere que a presença do grupo elétron-atraente torna o nitro-derivado mais suscetível ao processo de fotodegradação.

Vale a pena ressaltar que, ao final do tempo de exposição da molécula à radiação ultravioleta (874 minutos), observam-se ainda modos vibracionais característicos da molécula original. Assim, o estudo do 9-nitroantraceno revela a formação de um produto oxigenado cuja concentração aumenta com o tempo de

irradiação, mas sem que o composto inicial deixe de estar presente no intervalo de tempo observado.

4.3.2.2. Estudos espectroeletroquímicos

O conhecimento do comportamento eletroquímico de nitro-HPA é importante na compreensão e avaliação das suas propriedades toxicológicas. No caso dessa classe de compostos foi reportada uma correlação entre o potencial de redução de cada molécula e sua atividade mutagênica, sugerindo assim que propriedades eletroquímicas podem ser utilizadas como indicativas do risco à saúde humana por exposição a esses compostos (Lopes *et al.*, 2005). A orientação do grupo nitro com respeito ao anel é uma importante característica estrutural que afeta os mecanismos de oxidação e redução (Lopes *et al.*, 2005). Dependendo da localização geométrica do substituinte nitro, pode haver dois tipos de nitro-HPA (Shaikh *et al.*, 1991):

- Tipo 1: grupo nitro perpendicular (ou quase) ao anel (por exemplo, 1-nitrobenzo(e)pireno).
- Tipo 2: grupo nitro paralelo (ou quase) ao anel (por exemplo, 3-nitrobenzo(e)pireno).

A atividade biológica vai depender da estrutura molecular. Quando o grupo nitro é paralelo, ocorre conjugação entre os elétrons do grupo nitro e os anéis aromáticos. Nesse caso, os compostos apresentam menor mutagenicidade. Já os nitro-HPA tipo 1, apresenta, via de regra, mutagenicidade maior do que o HPA correspondente. Obviamente, existem outros fatores que influenciam sobre os

potenciais de oxidação e redução e a mutagenicidade, como o arranjo dos anéis aromáticos, por exemplo.

Reportamos a seguir o estudo espectroeletroquímico do 9-nitroantraceno, um nitro-HPA tipo 1 (grupo nitro perpendicular ao plano dos anéis aromáticos). Essa orientação não permite a deslocalização significativa dos elétrons π do grupo nitro via conjugação com os anéis aromáticos.

A figura 25 nos mostra os espectros Raman do 9-nitroantraceno sólido ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$) e adsorvido sobre superfície de eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$). Embora a maior parte das características estruturais se mantenham, observamos no espectro do nitro-HPA adsorvido uma pequena banda em torno de 1630 cm^{-1} , sugerindo o início de um processo de oxidação induzido pela atividade catalítica do ouro. É interessante notar aqui o aumento da intensidade relativa da banda associada ao grupo nitro por interação com a superfície.

Figura 25. Espectros Raman do 9-nitroantraceno (a) sólido ($\lambda_{\text{exc.}} = 1064 \text{ nm}$) e (b) adsorvido sobre eletrodo de ouro ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).

a) O efeito de potenciais anódicos

A figura 26 mostra a dependência dos espectros SERS do 9-nitroantraceno sobre eletrodo de ouro ativado eletroquimicamente para com o potencial eletroquímico na região de potenciais anódicos. Observam-se em potencial de + 0,3 V as primeiras modificações nos espectros, com o surgimento dos modos vibracionais em 1034, 1597 e 1670 cm^{-1} , característicos do produto de oxidação. Tais modos vibracionais são os mesmos observados nos espectros do produto da fotodegradação catalítica desse composto (figura 24). Estamos tratando portanto de dois processos semelhantes: o início do processo fotocatalítico do 9-nitroantraceno envolve uma etapa de oxidação de maneira análoga ao processo eletroquímico.

Assim, de maneira análoga ao observado para o antraceno, os processos oxidação eletroquímica e de fotodegradação do 9-nitroantraceno levam à formação de produtos semelhantes.

Figura 26. Espectros SERS do 9-nitroantraceno obtidos em eletrodo de ouro em solução aquosa de KCl (0,1 mol L^{-1}) nos potenciais indicados vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).

b) O efeito de potenciais catódicos

O comportamento do 9-nitroantraceno frente ao processo de redução foi estudado utilizando o efeito SERS em superfície de eletrodo de ouro. A figura 27 mostra a dependência dos espectros SERS do 9-nitroantraceno para com o potencial eletroquímico aplicado.

Figura 27. Espectros SERS do 9-nitroantraceno obtidos em eletrodo de ouro em solução aquosa de KCl (0,1 mol L⁻¹) nos potenciais indicados vs. Ag/AgCl_(sat) ($\lambda_{exc.} = 632,8$ nm).

O espectro SERS do 9-nitroantraceno em 0 V apresenta uma banda em 1369 cm⁻¹, atribuída ao estiramento simétrico do grupo nitro. Em potenciais sucessivamente mais negativos, ocorrem variações espectrais relacionadas a processos de transferência de carga. Modificações significativas podem ser observadas em potenciais mais negativos do que - 0,8 V, as quais podem ser

associadas à redução eletroquímica da molécula. O modo vibracional característico do grupo NO_2 desaparece conforme o potencial se torna mais negativo, indicando o envolvimento desse grupo no processo de redução eletroquímica desse composto. De fato, a redução de nitro-HPA ocorre no grupo NO_2 , levando à formação de NH_2 , conforme equação abaixo.

Figura 28. Reação de redução do 9-nitroantraceno.

4.3.3. PIRENO

4.3.3.1. O processo fotoquímico de degradação sobre dióxido de titânio

A figura 29 mostra as modificações nos espectros FT-Raman do pireno ao longo do processo de fotodegradação na presença do TiO_2 . Após 290 minutos de irradiação UV não mais se observam os modos vibracionais característicos desse HPA, indicando a sua completa degradação (dentro de nossos limites de detecção). Nesse tempo de exposição à radiação UV, os modos vibracionais característicos do pireno (1241 e 1065 cm^{-1} , por exemplo) estão completamente ausentes do espectro vibracional.

Figura 29. Fotodegradação do pireno em TiO₂ (2% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV.

O mecanismo de fotodegradação do pireno que foi sugerido envolve uma transferência de elétrons entre a molécula de pireno em seu estado excitado e o oxigênio, o que resulta na formação de um radical cátion e o íon superóxido (O₂⁻). Outra possibilidade seria a fotoionização do HPA. Uma vez que cátions radicais são espécies altamente reativas, rapidamente tendem a reagir formando espécies mais estáveis. A água atua então como um nucleófilo; ocorre a formação de um derivado hidroxilado do pireno (Mazur e Blanchard, 2004).

O produto de degradação formado em 290 minutos apresenta modos característicos em 753, 1008 e 1482 cm⁻¹. Estes não estão presentes no produto

de fotodegradação com um tempo maior de incidência de radiação UV. Tal comportamento sugere, portanto que a degradação do pireno é um processo de degradações consecutivas, envolvendo mais de um intermediário.

O composto intermediário formado exibe o mesmo modo vibracional que nos casos anteriores, em 1667 cm^{-1} (C=O) – e sofre processos de degradação subseqüentes, conforme demonstram as variações espectrais ocorridas após 550 minutos de irradiação UV. Observa-se que o modo referente à carbonila é o mais intenso do espectro do produto final, observado após 550 minutos de irradiação.

Vale ressaltar que os modos vibracionais na região de 3000 cm^{-1} , característicos de ligações C-H de aromáticos, não foram extintos, sugerindo que não houve a abertura de todos os anéis aromáticos. Contudo, o produto final deste experimento tem o espectro vibracional muito diferente do espectro original. O produto da degradação é um composto oxigenado com características vibracionais significativamente diferentes do pireno.

Estes resultados da degradação são compatíveis com os apresentados por Wen *et al.* (2003), onde os intermediários da fotodegradação em meio aquoso (figura 30) foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Figura 30. Mecanismo da fotooxidação do pireno catalisada pelo TiO_2 em suspensão aquosa proposto por Wen *et al.* (2003).

4.3.3.2. O processo fotoquímico sobre sílica

Um importante experimento de controle foi feito adsorvendo-se o pireno sobre sílica como matriz. O uso da sílica como matriz justifica-se por ser um material isolante que não apresenta propriedades fotocatalíticas. A adsorção sobre sílica e subseqüentes estudos fotoquímicos foram realizados nas mesmas condições em que foram realizados os experimentos de fotodegradação dos HPA na presença do catalisador.

Acredita-se que materiais isolantes tais como sílica, alumina, aluminossilicatos constituam *ca.* de 20-30% do material particulado inorgânico

presente na atmosfera (Guillard *et al.*, 1993). Nesse contexto, foi proposto o uso de sílica como substrato modelo no estudo de processos fotoquímicos envolvendo HPA, para a compreensão de mecanismos de fotodegradação relevantes para processos ambientais ocorrendo em materiais similares (Reyes *et al.*, 2000).

Foi reportado que a fotólise de pireno na interface sólido/ar em sílica gel ocorre vagarosamente, levando à formação de compostos como 1-hidroxipireno, 1,6-pirenodiona e 1,8-pirenodiona entre os produtos principais. Pequena quantidade de dímeros (bipireno) também foi observada (Reyes *et al.*, 2000).

A figura 31 mostra o comportamento do pireno sobre sílica frente ao processo de fotodegradação. O que se percebe é que, na ausência de um catalisador (TiO_2), os espectros FT-Raman do pireno não sofrem alterações significativas ao longo do tempo de exposição à radiação UV. Não observamos o surgimento de modos vibracionais característicos de produtos de oxidação. Embora os HPA sejam relativamente estáveis à exposição à radiação UV, processos fotocatalíticos envolvendo HPA adsorvidos ocorrem de maneira relativamente eficiente, oferecendo um método potencial para a destruição desses materiais (Mao e Thomas, 1992).

Figura 31. Espectros FT-Raman do pireno em SiO₂ (2% m/m) em função do tempo de incidência de radiação UV.

4.3.3.3. Estudos espectroeletroquímicos

a) O efeito de potenciais anódicos

Reações de oxidação características do pireno envolvem a formação de cátions radicais que reagem com a água resultando na formação de derivados quinônicos/antraquinônicos (Mazur e Blanchard, 2004). Resultados eletroquímicos envolvendo o estudo de aminopireno ligado covalentemente à superfícies metálicas revelaram a ocorrência de uma reação de oxidação eletroquímica em ca. 0,96 V (vs. Ag/AgCl).

Em potenciais mais positivos que 0,8 V, o processo de oxidação leva a formação de cátions radicais, os quais reagem com a água formando um derivado monohidroxilado. Esse derivado pode reagir novamente com a água levando a formação dos diferentes isômeros de dihidroxipireno ou pirenodionas (figura 32).

Figura 32. Esquema de reações envolvidas em processos de oxidação do pireno.

A figura 33 mostra a dependência dos espectros SERS do pireno em solução aquosa para com o potencial eletroquímico aplicado. À medida que se aplicam os potenciais mais positivos que 0,6 V os espectros Raman têm os seus modos vibracionais alterados. Neste potencial nota-se o surgimento de modos vibracionais na região 1498 e 1376 cm^{-1} , os quais têm suas intensidades aumentadas conforme o potencial se torna mais positivo. Observa-se também significativa diminuição da intensidade dos modos associados aos estiramentos C-H aromáticos.

Em $+1,1\text{ V}$, os modos vibracionais característicos do pireno não são mais observados. Observa-se neste potencial o surgimento do modo vibracional em 1774 cm^{-1} , que é referente ao estiramento carbonila (C=O). Nota-se que este valor atribuído ao estiramento carbonila aqui é mais alto do que a carbonila do produto da fotodegradação (ca. 1667 cm^{-1}). O alto valor de frequência do modo vibracional atribuído ao estiramento carbonila do produto de oxidação eletroquímica é compatível com a formação de um éster (figura 30).

Diferentemente do que foi observado para o antraceno, o espectro Raman do produto da oxidação eletroquímica do pireno difere do espectro do produto obtido através da sua reação fotoquímica. Nesse caso, mecanismos diversos atuam no processo fotoquímico na interface sólido/ar e no processo eletroquímico em solução aquosa.

Figura 33. (a) Espectros SERS (oxidação) do pireno obtidos em eletrodo de ouro em solução aquosa de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) nos potenciais indicados ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$). (b) Ampliação do espectro (a) na região de 2750 a 3250 cm^{-1} (estiramento $-\text{CH}$ de aromático).

b) O efeito de potenciais catódicos

O comportamento do pireno frente ao processo de redução também foi avaliado. A figura 34 mostra as modificações ocorridas nos espectros SERS dessa molécula adsorvida sobre eletrodo de ouro conforme o potencial eletroquímico aplicado torna-se mais negativo. Observam-se as primeiras modificações no potencial de - 0,5 V, com o surgimento dos modos vibracionais em 1381 e 1500 cm^{-1} e a diminuição dos modos vibracionais na região de 3050 cm^{-1} referentes ao estiramento C-H de grupos aromáticos. Pode se dizer então que os anéis aromáticos estão sendo hidrogenados, uma vez que bandas referentes à deformação angular -CH de alifáticos (1381 cm^{-1}) estão surgindo e ao mesmo tempo os sinais referentes ao estiramento CH de grupamentos aromáticos (ca. 3050 cm^{-1}) estão diminuindo.

Figura 34. Espectros SERS (redução) do pireno obtidos em eletrodo de ouro em solução aquosa de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) nos potenciais indicados ($\lambda_{\text{exc.}} = 632,8 \text{ nm}$).

Foi investigado também o efeito de potenciais anódicos e catódicos sobre o espectro eletrônico do pireno em solução aquosa, conforme mostram as figuras 35 e 36 a seguir. O espectro eletrônico do pireno, com absorbâncias máximas em 226, 239, 255, 272, 285, 319 e 335 nm, muda a medida que se aplicam potenciais sucessivamente mais positivos (figura 35). Observa-se que as primeiras

modificações ocorrem no potencial positivo de 0,5 V, com o surgimento de uma banda intensa centrada em 212 nm. Nesse potencial, variações nos espectros SERS também ocorrem. A partir de potenciais mais positivos que 0,5 V sucessivas mudanças nos espectros eletrônicos ocorrem. Esse comportamento pode estar relacionado à formação de produtos diversos durante o processo de oxidação.

Figura 35. Oxidação eletroquímica do pireno acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado. Solução de trabalho: solução aquosa de pireno ($1,32 \text{ mg L}^{-1}$) em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

A figura 36 representa o estudo espectroeletroquímico do processo de redução do pireno acompanhado por espectroscopia de absorção UV-VIS. Modificações no espectro de absorção são observadas inicialmente em potencial de -0,4 V. Essas modificações podem ser relacionadas a processos de redução

eletroquímica do pireno nesse potencial. Observa-se o surgimento de bandas de absorção centradas em ca. 280 e 380 nm, características do produto de redução do HPA.

Figura 36. Redução eletroquímica do pireno acompanhada por espectroscopia de absorção no UV-VIS em função do potencial aplicado. Solução de trabalho: solução aquosa de pireno ($1,32 \text{ mg L}^{-1}$) em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

4.3.4. FLUORENO

A degradação fotocatalítica do fluoreno sobre TiO_2 foi monitorada através da aquisição dos espectros Raman em função do tempo de exposição da amostra à radiação ultravioleta, conforme mostra a figura 37. Pequenas variações na estrutura do fluoreno podem ser observadas após cerca de 30 minutos de exposição ao ultravioleta. Como se pode perceber, à medida que se aumenta o

tempo de exposição da molécula à radiação UV o espectro vibracional muda, com o surgimento de um modo vibracional em 1710 cm^{-1} . Este modo é característico de estiramento de carbonila (-C=O). Vale ressaltar que em tempos intermediários (entre 30 e 240 minutos de irradiação), o que se tem é uma mistura do composto original (fluoreno) e de seu produto de fotodegradação. Em um tempo mais prolongado (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.

Figura 37. Fotodegradação do fluoreno em TiO_2 (2% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV.

Sabaté *et al.* (2001) relatam que a fotólise (ou seja, a degradação na ausência do fotocatalisador) do fluoreno é mais efetiva do que o processo de

fotocatálise. Nesse estudo foi observada a formação e o acúmulo de seu derivado oxigenado 9-fluorenona (figura 38).

Figura 38. Fórmula estrutural da 9-fluorenona

A figura 39 mostra as mudanças observadas nos espectros UV-VIS durante a irradiação do fluoreno (com absorbância máxima em 260, 288 e 300 nm) em solução aquosa na ausência de TiO_2 . A formação de produtos oxigenados pode ser monitorada por espectroscopia de absorção no UV-Vis, uma vez que derivados oxigenados de HPA tendem a absorver em regiões de diferentes energias em relação aos HPA não substituídos.

Podemos observar 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 (Devaux *et al.*, 2004). Em maiores tempos de irradiação, essa banda desaparece, indicando a decomposição do intermediário inicialmente formado.

Figura 39. Variação dos espectros eletrônicos de absorção de solução aquosa de fluoreno em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta.

A 9-fluorenona é provavelmente a espécie que se formou também no processo de fotodegradação na presença de TiO_2 , uma vez que o surgimento do modo vibracional em 1710 cm^{-1} (estiramento -C=O) e o desaparecimento do modo vibracional na região de 2905 cm^{-1} , que é característico de estiramento -CH alifático, sugerem que a carbonila se formou na posição 9. Há na literatura o espectro Raman da 9-fluorenona, no qual se observa o modo relacionado ao estiramento C=O em 1714 cm^{-1} (Devaux *et al.*, 2004). Este é similar ao espectro FT-Raman observado após 240 minutos de exposição à irradiação ultravioleta (figura 37). A 9-fluorenona, portanto, pode ser identificada como o principal produto formado pelo processo fotoquímico sofrido pelo fluoreno, tanto na presença quanto na ausência de TiO_2 .

Sabaté *et al.* (2001) estudaram também a fotodegradação do fluoreno, tendo reportado que a presença do TiO_2 inibe o processo de fotólise - sendo que o processo em solução aquosa, na ausência do catalisador, leva à formação da 9-fluorenona, que seria resistente a processos fotoquímicos subsequentes. Já em nosso estudo do comportamento do fluoreno em solução aquosa, observamos um processo fotoquímico bastante rápido, que leva inicialmente à formação da 9-fluorenona, que por sua vez é rapidamente degradada em maiores tempos de exposição ao ultravioleta.

Rivas *et al.* (2006) em seu estudo de degradação do fluoreno via ozonização identificou, por métodos cromatográficos, vários intermediários, dentre os quais está a 9-fluorenona. O mesmo composto foi identificado no processo desenvolvido neste trabalho.

4.3.5. FENANTRENO

Os espectros FT-Raman do monitoramento do processo de fotodegradação do fenantreno na presença de TiO_2 (figura 40) mostram um eficiente processo de fotodegradação. Após 90 minutos de irradiação surge o modo vibracional característico do produto oxidado (em ca. 1688 cm^{-1}). Esse intermediário oxidado é então degradado e, após 635 minutos, praticamente não observamos mais sinais de compostos orgânicos sobre o TiO_2 .

Figura 40. Fotodegradação do fenantreno em TiO₂ (2% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV.

Kohtani *et al.* (2005) ao estudar reações de fotooxidação do fenantreno em presença do catalisador BiVO₄ identificou através de técnicas de CG e CG-MS a 9,10-fenantrenodiona como sendo produto principal (figura 41). Este pode ser um produto intermediário formado na fotodegradação utilizando o TiO₂ como catalisador, o qual sofre processos de degradação subseqüentes.

Figura 41. Reação de fotooxidação em meio aquoso do fenantreno catalisada por BiVO_4 , segundo Kohtani *et al.* (2005).

Os espectros UV-VIS obtidos durante o processo de fotodegradação do fenantreno na ausência de TiO_2 (figura 42) mostram que ao longo do tempo de exposição à radiação UV tem-se a diminuição das intensidades das bandas do fenantreno, confirmando a susceptibilidade desse composto ao processo fotoquímico mesmo na ausência de um fotocatalisador.

Figura 42. Variação dos espectros eletrônicos de absorção de solução aquosa de fenantreno em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta.

4.3.6. FLUORANTENO E CRISENO

Os processos de fotodegradação dos compósitos fluoranteno-TiO₂ e criseno-TiO₂ foram também investigados conforme mostra a figura 43. Para o fluoranteno, pode-se observar uma discreta modificação no espectro vibracional após 477 minutos de exposição à radiação UV, com surgimento de uma banda pouco intensa em 1706 cm⁻¹, relacionada à formação de uma espécie oxidada em concentração relativamente baixa. Contudo, mesmo em tempos maiores de exposição à radiação UV os resultados espectroscópicos indicam que não houve alterações significativas na estrutura da molécula, indicando uma considerável

resistência do fluoranteno ao processo fotoquímico nas condições por nós investigadas.

No caso do criseno, observamos um comportamento bastante semelhante: os espectros FT-Raman não apresentam mudanças significativas em função do tempo de irradiação. Esse HPA apresenta também uma estabilidade bastante grande frente ao processo fotoquímico.

O criseno teve o estudo de suas reações de fotooxidação em meio aquoso realizado utilizando o BiVO_4 como catalisador (Kohtani *et al.*, 2005). Nele os autores conseguiram realizar a fotodegradação (durante 640 minutos) e identificaram, através de técnicas cromatográficas, a 1,2-crisenodiona. No estudo por nós realizado, em interface sólido/ar, a formação desse composto não pôde ser observada.

Figura 43. Fotodegradação do (a) fluoranteno e do (b) criseno sobre TiO₂ (2% m/m) acompanhada por espectroscopia FT-Raman, em função do tempo de incidência de radiação UV (254 nm).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, técnicas espectroscópicas foram usadas para monitorar os intermediários formados nos processos eletroquímicos e de degradação fotoinduzida de HPA e nitro-HPA.

Realizamos investigações procedendo a irradiação de HPA com radiação ultravioleta e observando os produtos resultantes. Verificou-se assim mudanças nas estruturas das moléculas em função da exposição à luz. Isso fornece informações em dois níveis: acerca da reatividade fotoquímica dos HPA (fornecendo subsídios para a compreensão de seu comportamento na atmosfera), e também acerca das possibilidades para a fotodegradação desses compostos (que seria útil para fins de controle de poluentes). Tais investigações incluíram o uso do fotocatalisador dióxido de titânio (TiO_2), permitindo a comparação entre os produtos de degradação na ausência e na presença desse catalisador.

O comportamento fotoquímico de diferentes HPA mostrou-se dependente do tamanho e da estrutura do HPA considerado. Tais fatores determinam a distribuição de carga do composto e definem, portanto, a sua reatividade e o produto final fotoquimicamente formado. Os processos fotoquímicos envolvendo HPA geraram intermediários caracterizados pela presença de um modo vibracional na região $1650 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ característico de estiramento carbonila (C=O) e indicativo da formação de produtos oxigenados. Isto sugere a existência de um mecanismo de oxidação degradativa comum a esses diferentes HPA, embora a cinética dessas reações possa variar. O estudo do antraceno revelou a formação de 9,10-antraquinona, cuja concentração aumentou com o tempo de irradiação, mas sem que o composto inicial deixasse de estar presente no

intervalo de tempo observado (613 minutos). No caso do pireno, para o mesmo intervalo de tempo, observa-se seu completo desaparecimento, com a formação de produtos oxidados. Fluoranteno e criseno, por outro lado, mostraram uma relativa estabilidade frente ao processo fotoquímico. Os resultados reportados na literatura de identificação dos produtos da fotodegradação de HPA através de técnicas cromatográficas foram concordantes com os obtidos através da espectroscopia Raman nesse trabalho.

O estudo de processos eletroquímicos de diferentes HPA demonstra ainda que o primeiro passo no processo de oxidação envolve a formação de um radical cátion, e as reações subseqüentes dependem do tamanho e da estrutura do HPA considerado. A comparação entre os espectros do produto de fotodegradação e aqueles correspondentes ao produto de oxidação eletroquímica do antraceno revelou também que, em ambos os casos houve o surgimento dos mesmos modos vibracionais em 1031, 1600 e 1665 cm^{-1} , característicos da 9,10-antraquinona. Estamos tratando portanto de dois processos semelhantes: o início do processo fotocatalítico do antraceno envolve uma etapa de oxidação de maneira análoga ao processo eletroquímico. Observações análogas foram feitas para o 9-nitroantraceno. Por outro lado, no caso do pireno, os processos de oxidação eletroquímica e fotoquímica levaram à formação de produtos oxigenados diferentes. Nesse caso, mecanismos diversos atuaram no processo fotoquímico na interface sólido/ar e no processo eletroquímico em solução aquosa.

Dessa maneira, o conhecimento do comportamento de HPA frente a processos fotoquímicos e de oxidação mostra-se relevante tanto para o entendimento de aspectos fundamentais de sua reatividade, quanto para

compreender a formação de derivados oxigenados como poluentes secundários. Os resultados aqui descritos mostram a utilidade da associação entre estudos dos processos de fotodegradação e processos faradâicos, visto ter sido possível estabelecer correlações entre os dois através dados espectroscópicos para a identificação e caracterização dos produtos, sugerindo a viabilidade de aplicação dessa estratégia ao estudo de outros componentes dessa classe. Essa estratégia mostrou-se promissora, no sentido de oferecer informações relevantes sobre os complexos mecanismos envolvidos nos processos de fotodegradação de HPA. Além disso, os resultados obtidos no estudo do conjunto de HPA enfocados nesta dissertação poderão servir como referência para a compreensão do comportamento de HPA de maiores massas molares.

6. REFERÊNCIAS

- Abraham, R.; Móbil, M.; Smith, R. *Magn. Reson. Chem.* **41**, 26 (2003).
- Angerer, J.; Mannuschreck, C.; Gündel, J. *Int. Arch. Occ. Env. Hea.* **70**, 365 (1997).
- Artiola, J. F.; Pepper, I. L.; Brusseau, M. *Environmental Monitoring and Characterization*, Elsevier Academic Press, 2004.
- Bonancêa, C. E. *Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas espectroscopia Raman intensificadas*. 2005. 89p. Dissertação (Mestrado em Química) – USP, São Paulo.
- Carrasco, E. A. *J. Phys. Chem. A* **107**, 9611 (2003).
- Carrasco, E. A.; Clavijo, R. E.; Valente, M. M. C.; Aroca, R. F. *Spectrochim. Acta A* **61**, 509 (2005).
- Casellas, M.; Fernández, P.; Bayona, J. M.; Solanas, L. M. *Chemosphere* **30**, 725 (1995).
- Chiang, H.P.; Song, R.; Mou, B.; Li, K. P.; Chiang, P.; Wang, D.; Tse, W. S.; Lo, L. T. *J. Raman Spectrosc.* **30**, 551 (1999).
- Costa, J. C. S.; Sant'Ana, A. C.; Corio, P.; Temperine, M. L. A. *Talanta*, in press (2006).
- Devaux, A.; Minkowski, C.; Calzaferri, G. *Chem. Eur. J.* **10**, 2391 (2004).
- Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; Sala, O. *Quim. Nova* **22**, 541 (1999).
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts Jr., J. N. *Science* **276**, 1045 (1997)

- Guillard, C.; Delprat, H.; Hoang-van, C.; Pichat, P. J. *Atmos. Chem.* **126**, 47 (1993).
- He, L.; Natan, M. J.; Keating, C. D. *Anal. Chem.* **72**, 5348 (2000).
- Herrmann, J. M. *Catal. Today* **53**, 115 (1999).
- Hofmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **95**, 69 (1995).
- Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Chem. Rev.* **99**, 2957 (1999).
- Kohtani, S.; Tomohiro, M.; Tokumura, K.; Nakagaki, R. *Appl. Catal. B: Environ.* **58**, 265 (2005).
- Lee, C. J.; Kang, J. S.; Park, Y.; Rezaul, K. M.; Lee, M. S. *B. Kor. Chem. Soc.* **25**, 1779 (2004).
- Leeuwen, S. M. van; Hayen, H.; Karst, U. *Anal. Bioanal. Chem.* **378**, 917 (2004).
- Li, Y. S.; Fu, P. P.; Church, J. S. *J. Mol. Struct.* **550**, 217 (2000).
- Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* **95**, 735 (1995).
- Lopes, W. A.; Andrade, J. B. *Quim. Nova* **19**, 497 (1996).
- Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Viertler, H.; Andrade, J. B. *J. Brazil Chem. Soc.* **16**, 1099 (2005).
- Lyon, L. A.; Keating, C. D.; Fox, A. P.; Baker, B. E.; He, L.; Nicewarmer, S. R.; Mulvaney, S. P.; Natan, M. J. *Anal. Chem.* **70**, 341R (1998).
- Manahan, S. E. *Environment Chemistry* , 7^a ed., Lewis Publishers, 2000

- Mao, Y.; Thomas, J. K *Langmuir* **8**, 2501 (1992).
- Mazur, M.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem. B* **108**, 1039 (2004).
- Mills, A.; LeHunte, S. *J. Photoch. Photobio A: Chemistry* **108**, 1 (1997).
- Mulvaney, S. P.; Keating, C. D. *Anal. Chem.* **72**, 145 (2000).
- Netto, A. D. P.; Moreira, J. C.; Dias, A. E. X. O.; Arbilla, G.; Ferreira, L. F. V.; Oliveira, A. S.; Barek, J. *Quim. Nova* **23**, 765 (2000).
- Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. *Quim. Nova* **21**, 69 (1998).
- Olivella, M. A.; Ribalta, T. G.; Febrer, A. R.; Mollet, J. M.; Heras, F. X. C. *Sci. Total Environ.* **335**, 156 (2006).
- O'Shea, K. E.; Beightol, S.; Garcia, I.; Aguiar, M.; Kalen, D. V.; Cooper, W. J. *J. Photoch. Photobio. A: Chemistry* **107**, 221 (1997).
- Paul, B.; Sharon, M. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **160**, 453 (2000).
- Pelizzetti, E.; Minero, C.; Piccinini, P.; Vicenti, M. *Coordin. Chem. Rev.* **125**, 183 (1993).
- Reyes, C. A.; Medina, M.; Crespo-Hernandez, C.; Cedeno, M. Z.; Arce, R.; Rosario, O.; Steffenson, D. M.; Ivanov, I. N.; Sigman, M. E.; Dabestani, R. *Environ. Sci. Technol* **34**, 415 (2000).
- Richter, H.; Howard, J. B. *Progress in Energy and Combustion Science* **26**, 565 (2000).
- Rivas, F. J.; Beltrán, F. J.; Gimeno, O.; Carbajo, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 166 (2006).

Sabaté, J.; Bayona, J. M.; Solanas, A. M. *Chemosphere* **44**, 119 (2001).

Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, Editora UNESP, 1995.

Santana, H.; Bonancêa, C. E.; Takashima, K. *Quim. Nova* **26**, 807 (2003).

Seinfeld, J. H. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley & Sons: New York, 1986.

Shaikh, A.U.; Jia, C.; Yang, D.T.C.; Watson, H.; Fu, P.P. In *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Measurements, Means, and Metabolism*; Cooke, M.; Loening, K.; Merritt, J., eds.; Battelle Press: Columbus, 1991, p. 819.

Shen, H.; Airiau, C. Y.; Brereton, R. G. *J. Chemometr.* **16**, 165 (2002).

Turkovic, A.; Ivanda, M.; Drasner, A.; Vranessa, V.; Persin, M. *Vacuum* **198**, 199 (1991).

Vasconcellos, P. C.; Ciccioli, P.; Artaxo, P. E.; Cicinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M. *Quim. Nova* **21**, 385 (1998).

Wen, S.; Zhao, J.; Sheng, G.; Fu, J.; Peng, P. *Chemosphere* **46**, 871 (2002).

Wen, S.; Zhao, J.; Sheng, G.; Fu, J.; Peng, P. *Chemosphere* **50**, 111 (2003).

Ziollì, R. L.; Jardim, W. F. *Quím. Nova* **21**, 319 (1998).

Yusà, V.; Quintas, G.; Pardo, O.; Pastor, A.; Guardiola, M. *Talanta* **69**, 807 (2006).

7. CURRÍCULUM VITAE

1. Informações Pessoais

Nome: Denise de Sales Cordeiro

Local de nascimento: Viçosa/MG

Data de nascimento: 11 de novembro de 1980.

Nacionalidade: Brasileira

2. Formação

- Departamento de Química – Universidade Federal de Viçosa
Bacharelado e Licenciatura em Química, 2000-2004

3. Atividades de Monitoria

1. Química geral, sob a supervisão da Prof^a. Dr^a. Paola Corio (1º semestre de 2005).
2. Química Instrumental, sob a supervisão da Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz (1º semestre de 2005).
3. Química inorgânica, sob a supervisão da Prof^a. Dr^a. Paola Corio (2º semestre de 2005).

4. Participações em Congressos

Evento: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Local: Poços de Caldas – MG

Ano:2005

Título do Trabalho: Estudo espectroscópico de reações fotoquímicas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos sobre dióxido de titânio.

Autores: D. S. Cordeiro e P. Corio

Evento: 13º Encontro Nacional de Química Analítica e 1º Congresso Ibero-Americano de Química Analítica.

Local: Niteroi – RJ

Ano:2005

Título do Trabalho: Estudo de processos eletroquímicos e fotocatalíticos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Autores: D. S. Cordeiro e P. Corio

Evento: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Local: Águas de Lindoia – SP

Ano:2006

Título do Trabalho: Comparação da reatividade entre diferentes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos frente ao processo fotocatalítico sobre TiO₂.

Autores: D. S. Cordeiro, G. F. Andrade e P. Corio.